

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Mr Katarina V. Trivunac

**SEPARACIJA JONA METALA
KOMBINOVANOM KOMPLEKSIRAJUĆE-
MIKROFILTRACIONOM METODOM**

Doktorska disertacija

Beograd, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

M.Sc. Katarina V. Trivunac

**SEPARATION OF METAL IONS BY
COMPLEXATION-MICROFILTRATION
PROCESS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013

MENTOR

Dr Slavica Stevanović, redovni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

Dr Ljubinka Rajaković, redovni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Željko Grbavčić, redovni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Antonije Onjia, naučni savetnik
Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane _____

Mami s ljubavlju

Ova doktorska disertacija urađena je na Katedri za analitičku hemiju i kontrolu kvaliteta Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu. Koristim ovu priliku da se zahvalim svima koji su pomogli oko njene realizacije.

Neizmernu zahvalnost dugujem svom mentoru, dr Slavici Stevanović, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu koja me je uvela u svet membranskih separacionih procesa, na dragocenim stručnim savetima i angažovanju koji su doprineli kvalitetu ovog rada, kao i na divnoj saradnji, strpljenju i razumevanju.

Dr Ljubinkji Rajaković, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu zahvaljujem na stalnoj podršci i korisnim sugestijama koje mi je dala posebno u toku pisanja rada. Dr Željku Grbavčiću redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu i dr Antoniju Onjii naučnom savetniku u Institutu za nuklearne nauke Vinča iskreno zahvaljujem na uspešnoj saradnji tokom izrade ove doktorske disertacije. Svim članovima Komisije se zahvaljujem što su se rado prihvatili ocene ovog rada.

Zahvaljujem kolegama sa Katedre za analitičku hemiju i kontrolu kvaliteta na pomoći tokom izrade disertacije. Kolegama sa Katedre za Organsku hemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu zahvaljujem na pomoći oko hemikalija kao i pri radu sa UV i IR spektrofotometrima. Kolegi dr Bojanu Jokiću zahvaljujem na sjajnim SEM fotografijama koje je snimio. Zaposlenima u laboratoriji Anahem zahvaljujem na pomoći tokom merenja na TOC analizatoru.

Kolegi Mihajlu Joviću veliko hvala na konstruktivnim razgovorima i na podršci koju mi je pružio tokom svih meseci pisanja teze.

Mojoj porodici i prijateljima najtoplije hvala za njihovu podršku, strpljenje i ljubav.

Na kraju, svima koji nisu pomenuti a na bilo koji način su doprineli ovom radu ovim putem se srdačno zahvaljujem.

SEPARACIJA JONA METALA KOMBINOVANOM KOMPLEKSIRAJUĆE-MIKROFILTRACIONOM METODOM

REZIME

U okviru ove doktorske disertacije proučene su i eksperimentalno ispitane mogućnosti vezivanja jona metala sa organskim jedinjenjima velike molekulske mase tipa polisaharida. Prvi put je u radu ispitana mogućnost primene rastvornih prirodnih makromolekula na bazi celuloze, kao što su dietilaminoetil celuloza (DEAE) i natrijum-karboksimetil celuloza (Na-KMC) kao kompleksirajućeg sredstva za jone metala. Ispitivanja su vršena sa jonima olova, cinka i kadmijuma. Ispitana je efikasnost kombinovanog kompleksirajuće–mikrofiltracionog procesa u zavisnosti od pritiska, energije mešanja, pH vodenog rastvora, koncentracije jona metala, koncentracije kompleksirajućeg sredstva, jonske jačine rastvora, vrste pratećeg anjona, vrste membrane, kao i uticaja drugih komponenata rastvorenih u vodi (mehanizmi nepoželjnih reakcija). Utvrđeni su optimalni radni parametri za selektivnu separaciju dva i tri jona metala u smeši. Ispitane su permeacione i selektivne karakteristike mikrofiltracionih membrana za rad sa jonima metala, kao i pojava onečišćenja membrana i uslovi za njihovo čišćenje.

U radu su primenjene standardne eksperimentalne metode ispitivanja zavisnosti efikasnosti separacionog procesa od navedenih parametara. Ispitivanja su vršena u laboratorijskoj ćeliji sa transferzalnim tokom koji se ostvaruje pod pritiskom struje azota. Koncentracija metalnih jona u vodenom rastvoru određivana je metodom atomske apsorpcione spektrofotometrija (AAS). Za karakterizaciju mehanizma reakcije metala sa kompleksirajućim sredstvom korišćena je metoda ultraljubičaste spektrofotometrije (UV), dok je koncentracija celuloze i proizvoda njene hidrolize u rastvoru određivana metodom za određivanje ukupnog organskog ugljenika (TOC). Karakterizacija membrana pre i posle mikrofiltracije vršena je primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Istraživanja u okviru ove disertacije izvršena su u četiri faze.

Prva faza je obuhvatila ispitivanja uslova reakcije jona teških metala (olova, kadmijuma i cinka) sa derivatima celuloze. Ispitani su stepen supstitucije, uticaj prisutnog anjona i pH rastvora na proces kompleksiranja. **Druga faza** predstavlja

ispitivanje procesa mikrofiltracije formiranih makromolekulskih kompleksa jona olova, kadmijuma i cinka. Ispitivanja su rađena u laboratorijskoj ćeliji sa transferzalnim tokom koji se ostvaruje pod pritiskom struje azota. Efikasnost procesa u svim fazama eksperimentalnog rada je praćena preko koeficijenta zadržavanja metala i fluksa permeata. Ispitivanje kombinovanog kompleksirajuće-mikrofiltracionog procesa vršeno je za svaki metal pojedinaćno, kako bi se ispitali i definisali uticaji navedenih parametara, zatim za sisteme sa dva metala u smeši kao i za smeše sva tri metala. **Treća faza** predstavlja ispitivanje permeacionih i selektivnih karakteristika razlićitih mikrofiltracionih membrana. Praćena je pojava onećišćenja na membranama kao i postupka ćišćenja i regeneracije membrana i određen mehanizam po kome se odvija onećišćenje. Pokazano je da onećišćenje zavisi od vrste kompleksirajućeg sredstva, tipa membrane, pH vrednosti napojnih rastvora kao i anjona prisutnih u rastvoru. Tokom ispitivanja efekata ćišćenja membrana utvrđeno je da se celulozno-nitratne membrane mogu regenerisati i da ne dolazi do većih promena u permeacionim i separacionim karakteristikama. U slućaju celulozno-acetatnih membrana dolazi do fizićkih i hemijskih modifikacija membrana u procesu mikrofiltracije i ove membrane se ne mogu ponovo koristiti. **Ćetvrta faza** predstavlja sveobuhvatnu analizu celokupnog kompleksirajuće-mikrofiltracionog procesa sa stanovišta mogućnosti primene. Razvijen je model za opisivanje ponašanja fluksa u opsegu primenjenog pritiska. Utvrđeno je veliko slaganje modela i eksperimentalnih vrednosti.

Rezultati predstavljeni u okviru ove doktorske disertacije omogućavaju bolje razumevanje procesa kompleksiranja i mikrofiltracije jona teških metala iz vodenih rastvora. Ovaj proces se uspešno moće koristiti za prećišćavanje vode zagađene organskim polutantima i jonima teških metala, pri ćemu se membranski proces moće modelovati matematićkim modelom predloženim u disertaciji.

Ključne reći: Kompleksirajuće-mikrofiltracioni proces, teški metali, otpadne vode, karboksimetil celuloza, dietilaminoetil celuloza

Naućna oblast: Hemija i hemijska tehnologija

Uća naućna oblast: Kontrola kvaliteta

UDK broj: 620.168.3 : 541.132-034

SEPARATION OF METAL IONS BY COMPLEXATION-MICROFILTRATION PROCESS

ABSTRACT

In this dissertation, the possibility of binding of metal ions with organic compounds of high molecular weight like polysaccharide, was studied and experimentally investigated. For the first time in this thesis, the possibility of applying the soluble macromolecules such as DEAE 23 (diethylaminoethyl cellulose) and Na-KMC (sodium carboxymethyl cellulose) as a complexing agent for the metal ions was tested. Studies were performed with ions of lead, zinc and cadmium. The efficiency of combined complexation-microfiltration process in dependence on pressure, mixing energy, pH value, the concentration of metal ions, complexing agent concentration, ionic strength, type of accompanying anions, membrane types, as well as the influence of other components dissolved in water (undesirable reaction) was investigated. The optimal operating parameters for the selective separation of two or three metal ions in the mixture were determinate. The selectivity and permeation of microfiltration membranes, also fouling and cleaning of membranes were examined.

The standard experimental test methods depending on the efficiency of the separation process of these parameters were used. The tests were conducted in laboratory cell with a transversal flow, under pressure of nitrogen. The concentration of metal ions in aqueous solution was determined by atomic absorption spectrometry (AAS). To characterize the mechanism of the metal binding with complexing agent ultraviolet spectrophotometry (UV) was used, while the concentration of cellulose and its hydrolysis products in solution was determined by the determination of total organic carbon (TOC). Characterization of membranes before and after microfiltration was performed using scanning electron microscopy (SEM). Research in this thesis were carried out in four phases.

The first phase included testing of reactions of heavy metal ions (lead, cadmium and zinc) with cellulose derivatives. The degree of substitution, the impact of present anion and pH on the complexation process were examined. **The second phase** was testing a microfiltration of macromolecular complex of lead, cadmium and zinc ions. The tests were conducted in laboratory cell with a transversal flow, under pressure

of nitrogen. The efficiency of the process at all stages of the experimental work is accompanied by metal retention and permeate flux. Testing of complexation-microfiltration process was performed for each metal individually to examine and define the effects of mentioned parameters, then for systems of the two metals in the mixture and the mixture of all three metals. **The third phase** is to examine the selective and permeation characteristics of different microfiltration membranes. Occurrence of fouling on membranes, the cleaning and regeneration of the membrane and a mechanism by which contamination occurs was monitored. It was shown that fouling depends on the type of complexing agent, membrane type, pH value of the solution and anions present in the solution. During testing of the effects of cleaning, it was found that the cellulose nitrate membranes can regenerate and that there are no major changes in permeation and separation characteristics. In the case of cellulose acetate membranes, physical and chemical modifications of membranes occur in the process of microfiltration and these membranes can not be used again. **The fourth phase** is a comprehensive analysis of the entire complexation-microfiltration process from the perspective of applications. A model to describe the behaviour of the flux in the range of applied pressure was developed. It was found high agreement of model and experimental values.

The results presented in this dissertation provide a better understanding of the process of microfiltration and complexation of heavy metal ions from aqueous solutions. This process can successfully be used for the purification of water contaminated with organic pollutants and heavy metal ions, whereby the membrane process can be modelled with mathematically model proposed in the thesis.

Keywords: Complexation-microfiltration process, heavy metal ions, wastewater, carboxymethyl cellulose, diethylaminoethyl cellulose

Scientific field: Chemistry and Chemical Technology

Field of Academic Expertise: Quality Control

UDK number: 620.168.3 : 541.132-034

SPISAK SKRAĆENICA I POJMOVA

AAS	(eng. <i>Atomic Absorption Spectroscopy</i>) atomska apsorpciona spektroskopija
ASTM	(eng. <i>American Society for Testing and Materials</i>) američki standard
CA	celulozno-acetatna membrana
CN	celulozno-nitratna membrana
DEAE	dietilaminoetil celuloza
DS	(eng. <i>Degree of Substitution</i>) stepen supstitucije
ED	elektrodijaliza
IR	(eng. <i>Infrared Spectroscopy</i>) infracrvena spektroskopija
J	fluks
KMP	kompleksirajuće-mikrofiltracioni proces
MDK	maksimalno dozvoljena koncentracija
MF	mikrofiltracija
MSP	membranski separacioni proces
Na-KMC	natrijum-karboksimetil celuloza
NF	nanofiltracija
PA	poliakrilna membrana
PAN	poliakrilonitril
PES	polietersulfon
PP	polipropilen
PS	polisulfon
PVDF	poliviniliden fluorid
R	koeficijent zadržavanja
RO	reversna osmoza
S_{A/B}	separacioni faktor
SEM	(eng. <i>Scanning Electron Microscopy</i>) skenirajuća elektronska mikroskopija
TMP	(eng. <i>Transmembrane Pressure</i>) transmembranski pritisak
TOC	(eng. <i>Total Organic Carbon</i>) ukupni organski ugljenik
UF	ultrafiltracija
UV	(eng. <i>Ultraviolet Spectroscopy</i>) ultraljubičasta spektroskopija

Asimetričnost membrane – varijacije u gustini ili poroznosti strukture membrane

Desalinizacija - proces uklanjanja rastvorenih soli iz vode

Filtrat - voda dobijena nakon filtracionog procesa, obično se koristi da opiše vodu proizvedenu nakon filtracije kroz porozne membrane

Fluks – izražava se kao protok po jedinici površine membrane

Granični sloj - tanak sloj vode na površini poluporozne membrane koji sadrži odbijene nečistoće iz filtrata (tj. permeata) u višim koncentracijama nego u masi rastvora

Heterogene membrane – membrane sastavljene od kombinacije različitih materijala

Hidrofilne membrane - membrane od materijala koji privlače vodu

Hidrofobne membrane - membrane od materijala koji odbijaju vodu

Homogene membrane – membrane sastavljene od istog materijala

Koncentraciona polarizacija - fenomen koji se javlja kada se rastvoreni i/ili koloidni materijali koncentrišu na ili blizu površine membrane u graničnom sloju

Napojni rastvor – ulazna struja rastvora koja sadrži vodu i komponente koje se žele ukloniti pomoću membranske filtracije

Nepovratno onečišćenje - svaka zaprljanost membrane koja je trajna i ne može se ukloniti ni povratnim pranjem ni hemijskim čišćenjem

Onečišćenje (eng. *Fouling*) - postepena akumulacija zagađujućih materija na površini membrane ili unutar porozne membranske strukture koja inhibira prolaz vode, čime se smanjuje produktivnost

Osmotski pritisak - količina pritiska koji se mora primeniti da zaustavi prirodni proces osmoze

Otpor - stepen smanjenja protoka vode od strane materijala membrane ili zbog onečišćenja

Permeacija - mehanizam transporta mase kroz membranu

Permeat – rastvor nakon prolaska kroz membranu; sinonim sa terminom filtrat

Polupropustljivost - karakteristika membranske barijere koja omogućava da određeni molekuli u rastvoru selektivno prođu, dok ograničavaju prolaz drugim molekulima

Poroznost - karakteristika materijala membrane, odnos obima praznina u ukupnom obimu

Povratno pranje - operacija čišćenja membrana koja obično podrazumeva periodično propuštanje rastvora za čišćenje u obrnutom smeru čime se mogu ukloniti nagomilane naslage na površini membrane

Produktivnost - količina filtrirane vode koja može da se proizvede od strane membranskog modula, filtracione jedinice ili sistema tokom perioda vremena

Propustljivost - sposobnost membranskog barijere da dozvoli prolaz ili širenje neke supstance (npr. gas, tečnost ili supstanca koja se rastvara)

Simetrične membrane – membrane koje imaju istu konzistentnost strukture

Slankasta voda - slana voda u kojoj je sadržaj rastvorenih suvih materija generalno između između pijaće i morske vode.

Transmembranski pritisak - predstavlja razliku između pritisaka na različitim stranama membrane (sa strane napojnog rastvora i strane filtrata)

Veličina pora - veličina otvora u poroznim membranama izražena ili kao nominalna (prosek) ili apsolutna (maksimum), obično izražena u mikronima

Začepljivanje - fizička blokada jedne membrane ili membranskog modula sa strane napojnog rastvora

SPISAK SLIKA

- Slika 1. Izvori zagađenja vode
- Slika 2. Šematski prikaz membranske filtracije [42]
- Slika 3. Šematski prikaz a) statičke (“dead-end”) i b) dinamičke (“cross-flow”) membranske filtracije [43]
- Slika 4. Struktura celuloznog acetata
- Slika 5. Struktura celuloznog nitrata
- Slika 6. Struktura polietersulfona (levo) i polisulfona (desno)
- Slika 7. Separacione karakteristike membranskih procesa [42]
- Slika 8. Guste (neporozne) membrane (a), porozne membrane sa cilindričnim porama (b) i porozne membrane sa nepravilnim porama (c) [59]
- Slika 9. Profil koncentracije tokom a) membranske filtracije i b) pervaporacije, dijalize, elektrodijalize [42]
- Slika 10. Profil koncentracije tokom membranskog procesa [60]
- Slika 11. Šematski prikaz koncentracione polarizacije [60]
- Slika 12. Zavisnost radnih parametara i fluksa sa naznačenim oblastima koje su kontrolisane pritiskom i prenosom mase [61]
- Slika 13. Tipovi onečišćenja membrane [42]
- Slika 14. Promena fluksa i debljine filtracionog kolača tokom a) statičke i b) dinamičke mikrofiltracije [60]
- Slika 15. Zavisnost fluksa od vremena tokom mikrofiltracije
- Slika 16. Mehanizmi onečišćenja poroznih membrana: a) blokiranje pora; b) delimično blokiranje pora; c) unutrašnje začepljivanje pora; d) formiranje kolača [82]
- Slika 17. Onečišćenje membrane i otpori [43]
- Slika 18. Šema kompleksirajuće-mikrofiltracionog procesa [95]
- Slika 19. Struktura dietilaminoetil celuloze
- Slika 20. Struktura natrijum-karboksimetil celuloze
- Slika 21. Izgled Na-KMC sa DS 0,75
- Slika 22. UV spektar čiste Na-KMC i kompleksirane sa $ZnCl_2$, $CdCl_2$ i $Pb(NO_3)_2$
- Slika 23. UV spektar čiste Na-KMC i kompleksirane sa $Zn(CH_3COO)_2$, $Cd(CH_3COO)_2$ i $Pb(CH_3COO)_2$
- Slika 24. UV spektar čiste Na-KMC i kompleksirane sa $ZnCl_2$ na različitim pH vrednostima
- Slika 25. UV spektar čiste Na-KMC i kompleksirane sa $Zn(CH_3COO)_2$ na različitim pH vrednostima
- Slika 26. Izgled jonizovanog makromolekula Na-KMC
- Slika 27. Formiranje kompleksa sa Na-KMC

- Slika 28. Izgled jonizovanog makromolekula DEAE
- Slika 29. Formiranje kompleksa sa DEAE
- Slika 30. Izgled a) aparature za mikrofiltraciju i b) ćelije Millipore 8050
- Slika 31. Zavisnost a) fluksa i b) koeficijenta zadržavanja od pritiska ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $PA=0,2 \text{ } \mu\text{m}$, $pH=9,0$)
- Slika 32. Zavisnost fluksa od pritiska ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $PA=0,2 \text{ } \mu\text{m}$)
- Slika 33. Zavisnost a) fluksa i b) koeficijenta zadržavanja od pH ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=300 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ } \mu\text{m}$)
- Slika 34. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od pH rastvora ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ } \mu\text{m}$)
- Slika 35. Zavisnost fluksa od pH i početne koncentracije metala a) cink, b) kadmijum i c) olovo ($c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=300 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ } \mu\text{m}$)
- Slika 36. Zavisnost koeficijenta zadržavanja od početne koncentracije a) kadmijuma, b) cinka i c) olova ($c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=300 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ } \mu\text{m}$)
- Slika 37. Zavisnost koeficijenta zadržavanja od početne koncentracije metala ($c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ } \mu\text{m}$)
- Slika 38. Zavisnost koeficijenta zadržavanja a) cinka, b) kadmijuma i c) olova od koncentracije DEAE ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=300 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ } \mu\text{m}$)
- Slika 39. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od koncentracije Na-KMC ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ } \mu\text{m}$)
- Slika 40. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala na različitim membranama ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=300 \text{ kPa}$, $pH=9,0$)
- Slika 41. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od veličine pora ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, PA , $pH\sim 8,0$)
- Slika 42. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od vrste membrane ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $pH\sim 8,0$)
- Slika 43. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od jonske jačine rastvora u prisustvu natrijum-nitrata ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ } \mu\text{m}$)
- Slika 44. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od jonske jačine rastvora u prisustvu kalijum-nitrata ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ } \mu\text{m}$)
- Slika 45. Zavisnost separacionog faktora od pH i koncentracije Na-KMC za smešu Pb/Zn ($c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ } \mu\text{m}$)
- Slika 46. Zavisnost separacionog faktora od pH i koncentracije Na-KMC za smešu Cd/Zn ($c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ } \mu\text{m}$)
- Slika 47. Zavisnost separacionog faktora od pH i početne koncentracije metala za smešu Pb/Zn ($c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ } \mu\text{m}$)

Slika 48. Zavisnost separacionog faktora od pH i početne koncentracije metala za smešu Cd/Zn ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Slika 49. Zavisnost separacionih faktora parova metala od pH i prisutnog anjona a) anjoni jakih kiselina, b) acetati ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Slika 50. Zavisnost separacionih faktora parova metala od koncentracije kompleksirajućeg agensa i prisutnog anjona a) anjoni jakih kiselina, b) acetati ($p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Slika 51. Zavisnost separacionih faktora od tipa mikrofiltracionih membrana i prisutnog anjona a) anjoni jakih kiselina, b) acetati ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $\text{pH}=6,3$)

Slika 52. Zavisnost separacionih faktora parova metala od pH vrednosti ($c_{\text{DEAE}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=300 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$, $\text{pH}=9,0$)

Slika 53. Poređenje koeficijenta zadržavanja metala u jednokomponentnom i dvokomponentnom rastvoru olova i cinka ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$)

Slika 54. Poređenje koeficijenta zadržavanja metala u jednokomponentnom i dvokomponentnom rastvoru kadmijuma i cinka ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$)

Slika 55. Poređenje koeficijenta zadržavanja metala u jednokomponentnom i trokomponentnom rastvoru olova, kadmijuma i cinka u prisustvu Na-KMC ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$)

Slika 56. Poređenje koeficijenta zadržavanja metala u jednokomponentnom i trokomponentnom rastvoru olova, kadmijuma i cinka u prisustvu DEAE ($c_{\text{DEAE}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=300 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$, $\text{pH}=9,0$)

Slika 57. Zavisnost a) fluksa i b) koeficijenta zadržavanja cink-hlorida od zapremine permeata ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Slika 58. Izgled korišćenih membrana za filtraciju rastvora cink-hlorida ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Slika 59. Zavisnost a) fluksa i b) koeficijenta zadržavanja cink-acetata od zapremine permeata ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Slika 60. Izgled korišćenih membrana za filtraciju rastvora cink-acetata ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Slika 61. Promene vrednosti fluksa ultračiste vode pre i posle filtracije ciklusa rastvora a) cink-hlorida i b) cink-acetata pri različitim pH vrednostima ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Slika 62. Zavisnost a) fluksa i b) koeficijenta zadržavanja cink-hlorida od zapremine permeata ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Slika 63. Zavisnost a) fluksa i b) koeficijenta zadržavanja cink-acetata od zapremine permeata ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Slika 64. Promene vrednosti fluksa ultračiste vode pre i posle filtracije ciklusa a) cink-hlorida i b) cink-acetata ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}$, $\text{pH}\sim 8$)

Slika 65. Nekorišćena celulozno-nitratna membrana a) površina i b) presek

Slika 66. Celulozno-nitratne membrane korišćene za rastvore cink-hlorida kompleksirane sa Na-KMC bez mešanja: a) površina i b) presek na pH=3,44; c) površina i d) presek na pH=5,22; e) površina i f) presek na pH=7,14

Slika 67. Celulozno-nitratne membrane korišćene za rastvore cink-acetata kompleksirane sa Na-KMC bez mešanja: a) površina i b) presek na pH=4,73; c) površina i d) presek na pH=6,35; e) površina i f) presek na pH=8,43

Slika 68. Zavisnost a) fluksa i b) koeficijenta zadržavanja cink-hlorida od zapremine permeata ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Slika 69. Zavisnost a) fluksa i b) koeficijenta zadržavanja cink-acetata od zapremine permeata ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Slika 70. Promene vrednosti fluksa ultračiste vode pre i posle filtracije ciklusa sa mešanjem rastvora a) cink-hlorida i b) cink-acetata ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}$, $\text{pH}\sim 8$)

Slika 71. Celulozno-nitratne membrane korišćene za rastvore cink-hlorida kompleksirane sa Na-KMC sa mešanjem: a) površina i b) presek na pH=3,44; c) površina i d) presek na pH=5,22; e) površina i f) presek na pH=7,14

Slika 72. Celulozno-nitratne membrane korišćene za rastvore cink-acetata kompleksirane sa Na-KMC sa mešanjem: a) površina i b) presek na pH=4,73; c) površina i d) presek na pH=6,35; e) površina i f) presek na pH=8,43

Slika 73. Zavisnost a) fluksa i b) koeficijenta zadržavanja cink-hlorida od zapremine permeata ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Slika 74. Zavisnost a) fluksa i b) koeficijenta zadržavanja cink-acetata od zapremine permeata ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Slika 75. Promene vrednosti fluksa ultračiste vode pre i posle filtracije ciklusa rastvora a) cink-hlorida i b) cink-acetata pri različitim pH vrednostima ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Slika 76. Zavisnost a) fluksa i b) koeficijenta zadržavanja cink-hlorida od zapremine permeata pri različitim početnim koncentracijama kompleksirajućeg agensa ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}$, $\text{pH}=6,7$) ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}$, $\text{pH}=6,7$)

Slika 77. Promene vrednosti fluksa ultračiste vode pre i posle filtracije ciklusa rastvora cink-hlorida pri različitim početnim koncentracijama kompleksirajućeg agensa ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}$, $\text{pH}=6,7$)

Slika 78. Zavisnost a) fluksa i b) koeficijenta zadržavanja cink-hlorida od zapremine permeata pri različitim početnim koncentracijama metala ($c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}$, $\text{pH}=6,7$)

Slika 79. Promene vrednosti fluksa ultračiste vode pre i posle filtracije ciklusa rastvora cink-hlorida pri različitim početnim koncentracijama metala ($c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}$, $\text{pH}=6,7$)

Slika 80. Zavisnost a) fluksa i b) koncentracije cinka u permeatu od zapremine sredstva za ispiranje (ZnCl_2 , $c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Slika 81. Zavisnost a) fluksa i b) koncentracije cinka u permeatu od zapremine sredstva za ispiranje ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $\text{CA}=0,45 \mu\text{m}$)

Slika 82. Poređenje fluksa permeata tokom filtracije ciklusa cink-hlorida pre i posle čišćenja membrana na a) $\text{pH}=3,5$, b) $\text{pH}=6,8$ i c) $\text{pH}=8,1$ ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $\text{CA}=0,45 \mu\text{m}$)

Slika 83. Poređenje fluksa permeata tokom filtracije ciklusa cink-acetata pre i posle čišćenja membrana na a) $\text{pH}=3,2$, b) $\text{pH}=7,2$ i c) $\text{pH}=8,2$ ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $\text{CA}=0,45 \mu\text{m}$)

Slika 84. Zavisnost a) fluksa i b) koncentracije cinka u permeatu od zapremine sredstva za ispiranje (ZnCl_2 , $c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{DEAE}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $\text{CA}=0,45 \mu\text{m}$)

Slika 85. Zavisnost a) fluksa i b) koncentracije cinka u permeatu od zapremine sredstva za ispiranje ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{DEAE}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $\text{CA}=0,45 \mu\text{m}$)

Slika 86. Zavisnost a) fluksa i b) koncentracije cinka u permeatu od zapremine sredstva za ispiranje i koncentracije kompleksirajućeg agensa ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $\text{CN}=0,45 \mu\text{m}$, $\text{pH}=6,7$)

Slika 87. Zavisnost a) fluksa i b) koncentracije cinka u permeatu od zapremine sredstva za ispiranje i početne koncentracije metala ($c_{\text{DEAE}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $\text{CN}=0,45 \mu\text{m}$, $\text{pH}=6,7$)

Slika 88. Poređenje fluksa permeata tokom filtracije ciklusa cink- hlorida sa i bez mešanja pre i posle čišćenja membrane ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $\text{CA}=0,45 \mu\text{m}$)

Slika 89. Zavisnost koeficijenta zadržavanja organske komponente na različitim pH vrednostima ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $\text{CA}=0,45 \mu\text{m}$)

Slika 90. Poređenje fluksa permeata tokom filtracije ciklusa cink- acetata sa i bez mešanja pre i posle čišćenja membrane ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $\text{CA}=0,45 \mu\text{m}$)

Slika 91. Zavisnost koeficijenta zadržavanja organske komponente na različitim pH vrednostima ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $\text{CA}=0,45 \mu\text{m}$)

Slika 92. Zavisnost ukupnog fluksa od propuštene zapremine permeata u rastvorima bez mešanja ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $\text{CA}=0,45 \mu\text{m}$)

Slika 93. Zavisnost ukupnog fluksa od propuštene zapremine permeata u rastvorima sa mešanjem ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $\text{CA}=0,45 \mu\text{m}$)

Slika 94. Poređenje izračunatih i eksperimentalno određenih vrednosti fluksa permeata u zavisnosti od pritiska ($c_{\text{Me}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{DEAE}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100-400 \text{ kPa}$, $\text{PA}=0,2 \mu\text{m}$)

Slika 95. Poređenje izračunatih i eksperimentalno određenih vrednosti fluksa permeata u zavisnosti od pritiska ($c_{\text{Me}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50-200 \text{ kPa}$, $\text{CN}=0,45 \mu\text{m}$)

SPISAK TABELA

- Tabela 1. Maksimalno dozvoljena količina opasnih i štetnih materija [15, 16]
- Tabela 2. Odabrane karakteristike cinka, kadmijuma i olova [183]
- Tabela 3. Pirsonova klasifikacija [184]
- Tabela 4. Karakteristike ultrafiltracione ćelije Millipore 8050
- Tabela 5. Specifikacije celulozno-acetatnih membranskih filtera
- Tabela 6. Specifikacije poliakrilnih membranskih filtera
- Tabela 7. Specifikacije celulozno-nitratnih membranskih filtera
- Tabela 8. Zavisnost koeficijenta zadržavanja i fluksa od pritiska ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$, $pH=9,0$)
- Tabela 9. Uticaj pritiska na fluks i koeficijent zadržavanja metala ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$)
- Tabela 10. Zavisnost koeficijenta zadržavanja od pH ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=300 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$)
- Tabela 11. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od pH rastvora ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$)
- Tabela 12. Zavisnost koeficijenta zadržavanja od koncentracije metala ($c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=300 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$)
- Tabela 13. Zavisnost fluksa od pH i koncentracije metala ($c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=300 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$)
- Tabela 14. Zavisnost koeficijenta zadržavanja od koncentracije metala i pH ($c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$)
- Tabela 15. Zavisnost koeficijenta zadržavanja od koncentracije DEAE ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=300 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$)
- Tabela 16. Zavisnost fluksa od koncentracije DEAE i pH ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=300 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$)
- Tabela 17. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od koncentracije Na-KMC i pH vrednosti ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$)
- Tabela 18. Zavisnost koeficijenta zadržavanja za različite membrane ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=300 \text{ kPa}$, $pH=9,0$)
- Tabela 19. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od vrste membrane i od veličine pora na membrani ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $pH\sim 8,0$)
- Tabela 20. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od jonske jačine rastvora u prisustvu NaNO_3 ili KNO_3 ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$)
- Tabela 21. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala i separacionih faktora od pH i koncentracije Na-KMC za smešu Pb/Zn ($c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Tabela 22. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala i separacionih faktora od pH i koncentracije Na-KMC za smešu Cd/Zn ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \mu\text{m}$)

Tabela 23. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala i separacionih faktora od pH i početne koncentracije metala za smešu Pb/Zn ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \mu\text{m}$)

Tabela 24. Zavisnost koeficijenta zadržavanja i separacionih faktora od pH i početne koncentracije metala za smešu Cd/Zn ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \mu\text{m}$)

Tabela 25. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od pH vrednosti rastvora ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \mu\text{m}$)

Tabela 26. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od pH vrednosti rastvora ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \mu\text{m}$)

Tabela 27. Zavisnost separacionih faktora parova metala od pH ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \mu\text{m}$)

Tabela 28. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od koncentracije kompleksirajućeg agensa ($p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \mu\text{m}$)

Tabela 29. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od koncentracije kompleksirajućeg agensa ($p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \mu\text{m}$)

Tabela 30. Zavisnost separacionih faktora parova metala od pH rastvora i koncentracije kompleksirajućeg agensa ($p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \mu\text{m}$)

Tabela 31. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od vrste membrane ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $\text{pH}=6,3$)

Tabela 32. Zavisnost separacionih faktora od tipa mikrofiltracionih membrana ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $\text{pH}=6,3$)

Tabela 33. Zavisnost separacionih faktora parova metala od pH vrednosti ($c_{\text{DEAE}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=300 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \mu\text{m}$, $\text{pH}=9,0$)

Tabela 34. Zavisnost fluksa i koeficijenta zadržavanja rastvora cink-hlorida od zapremine permeata pri različitim pH vrednostima ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \mu\text{m}$)

Tabela 35. Zavisnost fluksa i koeficijenta zadržavanja rastvora cink-acetata od zapremine permeata pri različitim pH vrednostima ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \mu\text{m}$)

Tabela 36. Zavisnost fluksa vode od zapremine permeata na različitim pH vrednostima ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \mu\text{m}$)

Tabela 37. Zavisnost fluksa i koeficijenta zadržavanja rastvora bez mešanja od zapremine permeata pri različitim pH vrednostima ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \mu\text{m}$)

Tabela 38. Zavisnost fluksa vode od zapremine permeata na različitim pH vrednostima ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \mu\text{m}$)

Tabela 39. Zavisnost fluksa i koeficijenta zadržavanja rastvora sa mešanjem od zapremine permeata pri različitim pH vrednostima ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ } \mu\text{m}$)

Tabela 40. Zavisnost fluksa vode od zapremine permeata na različitim pH vrednostima ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ } \mu\text{m}$)

Tabela 41. Zavisnost fluksa i koeficijenta zadržavanja od zapremine permeata pri različitim pH vrednostima ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ } \mu\text{m}$)

Tabela 42. Zavisnost fluksa i koeficijenta zadržavanja od zapremine permeata pri različitim pH vrednostima ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ } \mu\text{m}$)

Tabela 43. Zavisnost fluksa vode od zapremine permeata na različitim pH vrednostima ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ } \mu\text{m}$)

Tabela 44. Zavisnost fluksa i koeficijenta zadržavanja cink-hlorida od zapremine permeata ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ } \mu\text{m}$, $pH=6,7$)

Tabela 45. Zavisnost fluksa vode od zapremine permeata pri različitim početnim koncentracijama kompleksirajućeg agensa ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ } \mu\text{m}$, $pH=6,7$)

Tabela 46. Zavisnost fluksa i koeficijenta zadržavanja cink-hlorida od zapremine permeata pri različitim početnim koncentracijama metala ($c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ } \mu\text{m}$, $pH=6,7$)

Tabela 47. Zavisnost fluksa vode od zapremine permeata pri različitim početnim koncentracijama metala ($c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ } \mu\text{m}$, $pH=6,7$)

Tabela 48. Vrednosti fluksa sredstava za ispiranje pri različitim pH vrednostima ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ } \mu\text{m}$)

Tabela 49. Vrednosti fluksa ciklusa cink-hlorida i cink-acetata tokom filtracije kroz očišćene membrane ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ } \mu\text{m}$)

Tabela 50. Vrednosti fluksa sredstava za ispiranje pri različitim pH vrednostima ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ } \mu\text{m}$)

Tabela 51. Vrednosti fluksa sredstava za ispiranje pri različitim pH vrednostima ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ } \mu\text{m}$, $pH=6,7$)

Tabela 52. Vrednosti fluksa sredstava za ispiranje pri različitim pH vrednostima ($c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ } \mu\text{m}$, $pH=6,7$)

Tabela 53. Vrednosti fluksa ciklusa cink-hlorida i cink-acetata bez mešanja tokom filtracije kroz očišćene membrane ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ } \mu\text{m}$)

Tabela 54. Vrednosti fluksa ciklusa cink-hlorida i cink-acetata sa mešanjem tokom filtracije kroz očišćene membrane ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ } \mu\text{m}$)

Tabela 55. Rezultati TOC analize standardnih rastvora i uzoraka cink-hlorida ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ } \mu\text{m}$)

Tabela 56. Rezultati TOC analize standardnih rastvora i uzoraka cink-acetata ($c_{Zn}=50,0$ mg/dm³, $c_{Na-KMC}=75,0$ mg/dm³, $p=50$ kPa, $CA=0,45$ μm)

Tabela 57. Vrednosti otpora za jone metala ($c_{Me}=50,0$ mg/dm³, $c_{DEAE}=75,0$ mg/dm³, $p=100-400$ kPa, $PA=0,2$ μm)

Tabela 58. Vrednosti otpora za jone metala ($c_{Me}=50,0$ mg/dm³, $c_{Na-KMC}=75,0$ mg/dm³, $p=50-200$ kPa, $CN=0,45$ μm)

SADRŽAJ

Rezime	I
Abstract	III
Spisak skraćenica i pojmova	V
Spisak slika	VII
Spisak tabela	XII
I UVOD	1
II TEORIJSKI DEO	4
1. VODA KAO ŽIVOTNI RESURS	5
2. OTPADNE VODE	7
2.1. Teški metali kao zagađujuće materije	9
2.2. Prečišćavanje otpadnih voda	11
2.3. Metode za uklanjanje teških metala	12
3. MEMBRANSKI SEPARACIONI PROCESI	15
3.1. Membrane	18
3.1.1. Materijali za izradu membrana	19
3.2. Podela membranskih procesa	22
3.3. Mikrofiltracija	24
3.4. Primena membranskih procesa	26
3.5. Koncentraciona polarizacija	27
3.6. Modeli za predviđanje fluksa	28
3.6.1. Model procesa kontrolisanog pritiskom	31
3.6.2. Model teorije gela	33
3.6.3. Model otpora	33
3.6.4. Model osmotskog pritiska	35
3.7. Onečišćenje membrane	36
3.7.1. Matematički model onečišćenja	38
3.8. Čišćenje membrana	41
3.8.1. Tehnike za poboljšanje fluksa permeata	42
3.9. Prednosti membranskih procesa	43
4. KOMPLEKSIRAJUĆE-MIKROFILTRACIONI PROCES	44
4.1. Kompleksirajući agensi	46
4.1.1. Derivati celuloze	47
4.2. Kompleksiranje jona teških metala sa derivatima celuloze	49
III EKSPERIMENTALNI DEO	52
5. PLAN EKSPERIMENTALNOG RADA	53
6. UVODNA ISPITIVANJA	56

6.1. POSTAVKA UVODNIH EKSPERIMENTA	56
6.1.1. Aparatura	56
6.1.2. Instrumenti	56
6.1.3. Rastvori i reagensi	56
6.1.4. Analitičke metode primenjene za praćenje procesa kompleksiranja	57
6. 2. OPIS EKSPERIMENATA	58
6.2.1. Određivanje stepena supstitucije	58
6.2.2. UV karakterizacija uticaja prisutnog anjona na proces kompleksiranja	58
6.2.3. UV karakterizacija uticaja pH rastvora na proces kompleksiranja	59
6.3. REZULTATI I DISKUSIJA	59
6.3.1. Određivanje stepena supstitucije	59
6.3.2. UV karakterizacija uticaja prisutnog anjona na proces kompleksiranja	60
6.3.3. UV karakterizacija uticaja pH rastvora na proces kompleksiranja	62
7. OSNOVNA ISPITIVANJA	70
7.1. POSTAVKA OSNOVNIH EKSPERIMENTA	70
7.1.1. Aparatura	70
7.1.2. Instrumenti	71
7.1.3. Membrane	72
7.1.4. Rastvori i reagensi	74
7.1.5. Analitičke metode primenjene za praćenje kompleksirajuće- mikrofiltracionog procesa	74
7.2. OPIS EKSPERIMENATA	76
7.3. REZULTATI I DISKUSIJA	77
7.3.1. Ispitivanje uklanjanja pojedinačnih jona teških metala iz vode	77
7.3.2. Ispitivanje simultane separacije jona teških metala iz dvokomponentnih smeša	104
7.3.3. Ispitivanje simultane separacije jona teških metala iz trokomponentnih smeša	110
7.3.4. Ispitivanje permeacionih i selektivnih karakteristika različitih mikrofiltracionih membrana	125
7.3.5. Ispitivanje efekata čišćenja membrana	158
7.4. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA I MODELOVANJE	174
IV ZAKLJUČAK	185
V LITERATURA	188
Biografija	196
Prilog 1 – Izjava o autorstvu	197
Prilog 2 – Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije	198
Prilog 3 – Izjava o korišćenju	199

I UVOD

Svet je danas suočen sa najvećom zabeleženom krizom snabdevanja vodom. Prema prognozama Ujedinjenih Nacija, sredinom 21-og veka će čak sedam milijardi ljudi biti suočeno sa nedostatkom vode. Broj stanovnika na planeti raste, a vodeni resursi se smanjuju. Najcrnje prognoze predviđaju čak i ratove zbog vode. Osim smanjenja količine raspoložive vode, svetu preti i opasnost od dugoročnog zagađenja postojećih rezervi. Svake godine velike količine (izražene u tonama) mineralnih ulja, fenola, deterdženta, žive, olova, hroma, cinka, fosfora se jednostavno izliju u reke, mora i druge vodene površine. Sve ove materije se vrlo sporo razblažuju čistom vodom iz okolnih vodotokova i mora. Čvrste materije zahtevaju izuzetno dug vremenski period za razgradnju u vodi - od nekoliko nedelja za papirnu ambalažu, pa sve do nekoliko stotina godina za plastiku. Aktivnost čoveka značajno utiče na delove hidrosfere i hidrološki ciklus, što se ogleda u porastu zagađujućih materija od kojih su najznačajnije toksične hemikalije, radioaktivne supstance, industrijski otpad, mineralna đubriva, herbicidi, pesticidi, naftni derivati, urbani otpad, termalno zagađenje.

Štetan uticaj industrijske proizvodnje reflektuje se na narušavanje prirodne ravnoteže i promene vrednosti hemijskih parametara životne sredine, a time i promene živog sveta koji opstaje u ekosistemu. Industrijske i poljoprivredne otpadne vode predstavljaju značajan izvor zagađenja životne sredine teškim metalima. Joni metala se ponašaju kao mikroelementi, tj. predstavljaju osnovne komponente ishrane kod biljaka i životinja. Međutim, kada su prisutni u većim koncentracijama postaju vrlo štetni čak otrovni, naročito njihova rastvorna jedinjenja koja se lakše unose u žive organizme. Uočen je porast koncentracije teških metala i u urbanim otpadnim vodama. Zbog toga se sve veća pažnja poklanja razvoju i usavršavanju pristupačnih metoda za prečišćavanje otpadnih voda i svođenje sadržaja teških metala na prihvatljiv nivo, koji se istovremeno sve više smanjuje.

Jedna od novijih tehnologija koje nalaze sve širu primenu u pripremi vode za piće kao i preradi otpadnih voda su membranski procesi. Ovi procesi se već nekoliko decenija koriste za desalinizaciju slanih voda, a od ranih osamdesetih i za uklanjanje suspendovanih i rastvorenih materija iz podzemnih i površinskih voda. Efikasnost, pouzdanost i relativno niski troškovi prečišćavanja uticali su na povećanu primenu

membranskih sistema. Membranska tehnologija postaje sve značajnija za komunalne uređaje zbog razvoja membrana koje su sve bolje i sve jeftinije, te se time smanjuju investicioni i eksploatacioni troškovi. Kada su u pitanju membranske tehnike, joni metala se sasvim uspešno mogu ukloniti iz vode primenom nanofiltracije i reversne osmoze. Međutim, reversna osmoza kao krajnji proizvod daje čistu demineralizovanu, odnosno dejonizovanu vodu, što višestruko prevazilazi zahteve tretmana otpadnih voda. Nanofiltracija se primenjuje isključivo na mestima izvora zagađenja (u fabrici), a neupotrebljiva je za prirodne vodene tokove. Zbog toga se u novije vreme istraživanja usmeravaju u pravcu razvoja i usavršavanja membranskih tehnika koje su koncipirane tako da ili selektivno uklanjaju jone metala iz vode (membranska ekstrakcija) ili selektivno zadržavaju jone metala, propuštajući one rastvorene supstance čije prisustvo u vodi nije nepoželjno (ultrafiltracija, mikrofiltracija). Veliki broj naučnih istraživanja se vrši u oblasti membranskih filtracija, o čemu svedoči ogroman broj radova (prema bazi ScienceDirect.com u zadnjih 10 godina objavljeno je oko 30 000 radova, a zadnje dve godine preko 6000; ove brojke govore o značaju ovih istraživanja kao i aktuelnosti ove problematike).

Predmet rada ove doktorske disertacije je razvoj i usavršavanje kombinovane kompleksirajuće-mikrofiltracione metode za separaciju jona metala. Mikrofiltracija je membranska tehnika koja se primenjuje za koncentrisanje i frakcionisanje rastvora makromolekula (proteina, poliaminokiselina, viših šećera). Mikrofiltracijom se ne mogu ukloniti joni metala iz vode. Međutim, ako se joni metala vežu sa makromolekulima nekih od navedenih jedinjenja, onda je moguće dobiti pozitivne rezultate i na ovom polju. Velika prednost ovako kombinovane kompleksirajuće-mikrofiltracione metode je visoka selektivnost separacije jona koja se može postići primenom selektivnog kompleksirajućeg sredstva, pa je moguće ostvariti selektivno razdvajanje više jonskih vrsta.

Rezultati istraživanja u okviru ove disertacije bi trebalo da pokažu visoku efikasnost primene celuloze i njenih derivata u kombinovanoj kompleksirajuće-mikrofiltracionoj metodi za separaciju jona metala, što bi ujedno bio i ozbiljan doprinos poznavanju, modelovanju i optimizaciji sistema za bezbedno, efikasno i ekonomično koncentrisanje i dobijanje pojedinih retkih metala, kao i za uklanjanje teških metala iz vode.

Naučni ciljevi ove disertacije su da se detaljno istraže i definišu međusobni odnosi u sistemu jon metala–polimer–membrana, definišu mehanizmi reakcije jona metala sa kompleksirajućim sredstvima, mehanizmi nepoželjnih reakcija, uticaji ravnotežnih, hemijsko-kinetičkih i maseno-prenosnih parametara na efikasnost separacionog procesa, kao i uslovi regeneracije polimera i mikrofiltracionih membrana.

Teorijska i eksperimentalna istraživanja u okviru ove disertacije treba da doprinesu sagledavanju ravnotežnih procesa u toku kompleksiranja jona metala i u toku mikrofiltracije. Poseban naučni doprinos će predstavljati rezultati sistematskog istraživanja mogućnosti i uslova primene derivata celuloze koji se u ovom radu prvi put uvode u kombinovani kompleksirajuće-mikrofiltracioni separacioni proces. Na osnovu rezultata će se izvršiti modelovanje separacionog sistema koji ima primenu za obradu otpadnih voda i za efikasnu separaciju jona metala.

Iako se u svetu pokazuje veliki interes za istraživanje i primenu ovih procesa, u Srbiji se istraživanjem membranskih filtracionih procesa bavi jako mali broj istraživača. Na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu bave se istraživanjem ovih procesa u tehnologiji hrane, a na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu u tehnologiji prečišćavanja vode. Ova disertacija predstavlja doprinos boljem razumevanju ove problematike.

II TEORIJSKI DEO

1. VODA KAO ŽIVOTNI RESURS

Voda je preduslov opstanka svih živih bića na Zemlji. Život je nastao i postoji zahvaljujući vodi. Hidrosfera je omogućila nastanak biosfere. U obliku okeana, mora, reka, jezera i močvara, voda pokriva preko 360 miliona km^2 , što čini više od 2/3 površine Zemlje. Ukupna zapremina vode na našoj planeti procenjena je na 1,5 milijardi km^3 . Najveći deo vode se nalazi u obliku morske (okeanske) vode i kristalne vode (vode koja ulazi u sastav kristalne rešetke minerala i stena) pa je skoro nedostupan za upotrebu. Slatka voda čini samo 2,5% od ukupne vode na Zemlji, ali je od te količine samo 20% pogodno da se uz prečišćavanje i dezinfekciju iskoristi za ljudske potrebe [1]. Svakog dana se u vode ispusti oko 2 miliona tona otpadnih materija. Skoro deset posto stanovništva danas koristi hranu koja je rasla na zagađenoj vodi, a već danas 1,1 milijarda ljudi nema pristup čistoj tekućoj vodi. Loša kanalizacija u kombinaciji sa lošim kvalitetom vode predstavlja najveći pojedinačni uzrok bolesti i smrti u svetu (polovina stanovništva zemalja u razvoju pati od bolesti prouzrokovanih neispravnim vodom za piće). U razvijenim zemljama otpadne vode se obrađuju i prečišćavaju pre ispusta u reke, jezera ili mora. U zemljama u razvoju 90% voda se ispušta u reke ili mora bez prečišćavanja [2].

Osim za piće, ljudi koriste vodu i za pripremanje hrane, održavanje lične, stambene i urbane higijene, kao sirovinu u različitim tehnološkim postupcima, saobraćaju, energetici itd. U svetskoj potrošnji vode, potrošnja u poljoprivredi ima najveći udeo, a ostatak čini potrošnja u industriji i domaćinstvima. Zbog poljoprivrednih aktivnosti, koje podrazumevaju korišćenje veštačkih đubriva dolazi do zagađenja podzemnih voda. Potrebe za vodom se stalno povećavaju i to kako zbog porasta stanovništva tako i zbog razvoja privrede. Voda je jedini resurs na Zemlji čija se količina ne smanjuje, ali se kvalitet pogoršava.

Voda je u 21-om veku postala najznačajniji strateški prirodni resurs. Smatra se da je 21. vek - vek borbe za kontrolu preostalih izvora čiste vode. Voda spada u takozvane "obnovljive" resurse. Naime, voda u prirodi kruži i stalno prolazi kroz cikluse eksploatacije, upotrebe, ispuštanja i povratka u ciklus. Međutim, voda se u toku prolaska kroz cikluse menja, opterećuje se štetnim materijama i zagađujućim materijama hemijskog, biološkog ili radiološkog porekla. Sačuvati preostalu čistu vodu

i smanjiti zagađenje u procesu eksploatacije vode predstavljaju osnovne ciljeve u ovom veku, jer opstanak ljudske vrste, kao i svog živog sveta na planeti direktno zavisi od količine i kvaliteta vode [3].

Prema istraživanju Ujedinjenih Nacija, Srbija se nalazi na 47-om mestu od 180 zemalja po količini i kvalitetu resursa vode. To znači da Srbija ne spada u zemlje siromašne vodom, ali je stepen istraženosti i eksploatacije prirodnih izvora veoma mali. Smatra se da se Srbija dosta neekonomski i neekološki ponaša prema rezervama vode. Pored toga, relativno niska cena vode iz vodovoda, kao i enormno velika potrošnja vode, doprinose pogoršanju situacije. Voda se u Srbiji nenamenski koristi za zalivanje bašti, pranje automobila i ulica. Problem je što se za navedene potrebe koristi vodovodna, tj. voda za piće, dok je stvarna potreba za vodom najvišeg kvaliteta tek oko 20% od ukupne potrošnje. Najviše vode koja se koristi (45%) zahteva uslovni kvalitet, odnosno ispunjenje nekih parametara mikrobiološke ispravnosti. Ovakva voda može da se koristi za pranje prostorija, pranje vozila, zalivanje bašti, a zadovoljava i deo zahteva u industriji. Preostale potrebe bi se mogle zadovoljiti vodom koja nema kvalitet vode za piće, ni u pogledu mikrobioloških, ni u pogledu hemijskih parametara. Nažalost, u Srbiji nije moguće ostvariti snabdevanje korisnika vodama različitog kvaliteta shodno nameni [4].

Glavni izvori zagađenja reka u Srbiji su teški metali, pepeo iz termoelektrana, nafta, otpaci iz klanica, direktno ispuštanje kanalizacije. Veliki zagađivači su neuređene deponije, poljoprivreda i saobraćaj (kao što je ilustrovano na slici 1).



Slika 1. Izvori zagađenja vode

Poljoprivreda je jedan od značajnih korisnika vodnog resursa koji utiče na kvalitet površinskih i podzemnih voda. Do zagađenja voda dolazi zbog upotrebe đubriva i brojnih hemijskih sredstava. Oko 50% zagađenja ispuštenog u reke dolazi od industrijskih postrojenja. Industrijski objekti locirani u urbanim zonama ispuštaju

otpadne vode uglavnom u gradske kanalizacione sisteme, najčešće bez predtretmana. Veći industrijski objekti koji su smešteni izvan naselja, obično na obalama reka ili u njihovoj neposrednoj blizini, otpadne vode direktno izlivaju u vodotokove bez prethodnog prečišćavanja. Naši najveći gradovi ispuštaju neprečišćene otpadne vode i kanalizaciju direktno u reke jer ne poseduju adekvatna postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda [5].

U maju 2010. usvojen je Zakon o vodama kojim je predviđeno da visina naknade za zagađivanje voda bude takva da zagađivač ima veći interes da gradi postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda, nego da plaća naknadu. Kriterijum za ispuštanje otpadnih voda će zavisiti od tehnoloških procesa određene industrije, a zagađivač će plaćati kazne ukoliko prekorači granice dozvoljene emisije, dok su po starim propisima uslovi za ispuštanje otpadnih voda utvrđivani na osnovu kvaliteta vodotokova u koji se one ispuštaju [6].

Danas se u Srbiji prečišćava svega nekoliko procenata otpadnih voda [7]. Za rešavanje ovog problema potrebna su finansijska sredstva, koja po proceni stručnjaka, prelaze milijardu evra. S obzirom da u Srbiji u ovom trenutku ne postoji nijedan grad ili opština koji imaju u potpunosti regulisan problem tretmana otpadnih voda, rešavanje problema zahteva velike budžete i opsežne radove. Navedene činjenice ukazuju na aktuelnost problema prečišćavanja otpadnih voda i potrebu za razvojem efikasnih, jeftinih i ekološki prihvatljivih metoda za uklanjanje zagađujućih materija.

2. OTPADNE VODE

Prirodna voda koja je jednom upotrebljena za određenu namenu postaje otpadna voda. Prilikom upotrebe u vodu se unose manje ili veće količine primesa, pri čemu se fizičke, hemijske i biološke karakteristike vode menjaju u tolikoj meri da takva voda postaje nepodesna za svoju prvobitnu upotrebu. Otpadne vode se mogu, najopštije, definisati kao iskorišćene vode. Sve vode koje čovek upotrebi kroz neki oblik aktivnosti, mogu se smatrati otpadnim vodama [8]. Po poreklu otpadne vode mogu biti:

- fekalne-komunalne (od ljudi i životinja),
- sa javnih i drugih površina (površinske, atmosferske) i
- iz industrije.

Veći deo komunalnih otpadnih voda čine upotrebljene vode iz domaćinstva. Za njih je karakterističan konstantan sastav u jednom regionu u dužem periodu, kao rezultat životnog standarda i načina življenja stanovništva. Industrijske otpadne vode nastaju u fabrikama i industrijskim pogonima nakon upotrebe vode u procesu proizvodnje, ili kao aktivni fluid koji učestvuje u procesima rastvaranja, ekstrakcije i sorpcije, ili za pranje i regeneraciju adsorbenata, katalizatora i sl. Danas postoji veliki broj po karakteru različitih industrijskih otpadnih voda, koje zavise od tehnologije proizvodnje. Najčešće i najznačajnije količine otpadnih vode potiču iz sledećih grana industrije: hemijske, metaloprerađivačke, prehrambene, tekstilne, papirne, kožarske... Kod hemijske i metaloprerađivačke industrije prevladavaju zagađenja mineralnog porekla. Kod tekstilne, prehrambene, kožarske, industrije papira zagađenja su pretežno organskog porekla. Kod zajedničkog prečišćavanja sanitarnih i industrijskih otpadnih voda postiže se mešavina koja se dobro biološki prečišćava. Ukoliko su prisutne toksične materije, kao na primer teški metali, cijanidi, razni otrovi, pre mešanja je potrebno uraditi predtretman za industrijske otpadne vode, kako bi se one neutralisale i bile pogodne za dalje prečišćavanje. Količina i kvalitet industrijskih otpadnih voda zavisni su od tehnološkog procesa proizvodnje i menjaju se tokom dana, što je manje izraženo kod sanitarnih voda. Gradske otpadne vode su mešavina industrijskih i komunalnih otpadnih voda [9].

Pod zagađivanjem vode podrazumeva se svaka kvalitativna i kvantitativna promena fizičkih i bioloških svojstava i sastava vode. Oblici zagađivanja prirodnih voda su:

- hemijsko (organske i neorganske materije – teški metali, pesticidi, nafta, mineralne soli, deterdženti itd.),
- biološko (patogeni mikroorganizmi i virusi),
- termičko i
- radioaktivno zagađenje (nuklearne probe, havarije, nuklearni otpad) [10].

Otpadne vode su mešavina vode i otpadaka iz stanova, javnih građevina, sa javnih površina i industrije. Zbog sadržine štetnih i toksičnih materija otpadne vode mogu zagađiti zemljište, vodu i vazduh, a time i ugroziti zdravlje ljudi. Negativni uticaji otpadnih voda na vodene ekosisteme ogledaju se kroz narušavanje količine kiseonika u površinskim vodama i nastajanje ugljen-dioksida, amonijaka, metana, vodonik-sulfida i

dr, promenu ukusa i mirisa vode, promenu boje i mutnoće vode, povećanje korozivnosti vode, porast temperature vode, zagađivanje zemljišta i podzemnih voda i dr. Epidemiološki značaj otpadnih voda ogleda se u povoljnim uslovima za život i razmnožavanje bakterija, parazita i virusa [11].

Sadržaj opasnih materija u otpadnim vodama može da bude različit, kako po količini, tako i po vrsti prisutnih materija. Za ocenu stepena zagađenosti otpadnih voda se koristi određivanje hemijske potrošnje kiseonika (HPK), biohemijske potrošnje kiseonika (BPK), količine rastvorenog kiseonika, nitrita, nitrata, suspendovanih materija, rastvorljivih materija, i prisustva specifičnih jedinjenja i elemenata (Pb, As, Hg i dr.) [12].

2.1. Teški metali kao zagađujuće materije

Prisustvo toksičnih teških metala u vazduhu, zemljištu i vodi je globalni problem koji predstavlja sve veću opasnost po životnu sredinu. Teški metali su elementi koji imaju atomske mase između 63,5 i 200,6 g/mol, a specifičnu masu veću od 5,0 g/cm³. Sa brzim razvojem industrije kao npr. rudarstva, industrije đubriva, pesticida, kože, baterija i metalnih prevlaka, papirne industrije, teški metali se direktno ili indirektno kroz otpadne vode ispuštaju u životnu sredinu. Ovaj problem je posebno naglašen u zemljama u razvoju. Za razliku od organskih zagađujućih materija, teški metali nisu biorazgradivi i imaju tendenciju da se akumuliraju u živim organizmima. Teški metali mogu biti toksični ili kancerogeni. Toksični teški metali moraju da se uklone prečišćavanjem industrijskih otpadnih voda. Najčešće se prečišćavaju otpadne vode koje sadrže cink, bakar, nikl, živu, kadmijum, olovo i hrom [13].

Teški metali su nerazgradive supstance koje mogu da postoje u različitom broju neorganskih i organskih oblika. Neki teški metali kao što su gvožđe, bakar i cink su u tragovima bitni elementi, ali drugi kao kadmijum i olovo nemaju povoljnu biološku funkciju i toksični su čak i u veoma malim količinama. Kadmijum, olovo i živa se smatraju najotrovnijim od teških metala [14]. U Tabeli 1 su prikazane maksimalno dozvoljene koncentracije teških metala u zemljištu, vodi i otpadnim vodama.

Tabela 1. Maksimalno dozvoljena količina opasnih i štetnih materija [15, 16]

Hemijski elementi	MDK u zemljištu [15], mg/kg	MDK u vodi [15], mg/l	MDK ^a u otpadnim vodama [16], mg/l	MDK ^b u otpadnim vodama [16], mg/l
Cd	3	0,01	0,1	0,0
Pb	100	0,1	0,5	0,2
Hg	2	0,001	0,0	0,005
As	25	0,05	0,1	0,0
Cr	100	0,5	0,5	0,5
Ni	50	0,1	1,0	0,5
Cu	100	0,1	1,0	0,1
Zn	300	1,0	2,0	1,0

^a u otpadnim vodama koje se mogu ispuštati u javnu kanalizaciju

^b u otpadnim vodama koje se mogu ispuštati u recipijent (površinske i podzemne vode)

Olovo se smatra za jednog od glavnih zagađivača životne sredine gde dospeva sagorevanjem goriva sa dodatkom olova, zatim iz topionica, livnica, industrije boja, akumulatora, keramike, stakla i grafičke industrije. Olovo se ispušta u vodu iz česme iz vodovodnih cevi, lemova i fittinga starih vodovodnih sistema. Iz ovih izvora olovo dospeva u atmosferu u obliku pare ili prašine, tako da do profesionalnog trovanja olovom hroničnog karaktera dolazi preko respiratornog sistema. Olovo može da dovede do oštećenja centralnog nervnog sistema. Takođe, olovo može oštetiti bubrege, jetru i reproduktivni sistem, osnovne ćelijske procese i funkcije mozga. Simptomi akutnog trovanja olovom su suvo grlo, povraćanje, glavobolja, halucinacije, grčevi, abdominalni bolovi, paraliza i koma [17].

Glavni izvori kadmijuma su rudarska i topioničarska industrija, a pogotovu prerada rude cinka. Kadmijum je pogodan za upotrebu u legurama, pigmentima, premazima, stabilizatorima, i punjivim niki-kadmijum (Ni-Cd) baterijama. Kadmijum se ispušta u životnu sredinu i spaljivanjem komunalnog otpada i kanalizacionog mulja, i primenom fosfatnog đubriva. Pored toga kadmijum se nalazi u dimu cigareta. Pušenje 20 cigareta dnevno uzrokuje unos 1 µg kadmijuma. Resorpcija kadmijuma se vrši u tankom crevu, ili udisanjem čestica što je mnogo opasnije, jer može doći do edema i nekroze epitela pluća. Kada dospe u krv vezuje se za eritrocite, albumine i za proteine male molekulske mase. Zatim se akumulira u najvećoj meri u jetri i bubrezima, a u

manjoj meri i u pljuvačnim žlezdama, reproduktivnim organima i pankreasu. Akutna trovanja kadmijumom izazivaju bolove u grudima, pulmonalni edem, povraćanje i dijareju, a hronična dovode do bronhitisa, anemije, vaskularnih oboljenja, razaranja ćelija telesne tečnosti, nekrozu jetre, oštećenje bubrežnih tubula, rak pluća i prostate. Hronična izloženost kadmijumu dovodi do disfunkcije bubrega a visoki stepen izloženosti će dovesti do smrti [18].

Cink je neophodan metal za biološke funkcije, ali u visokim koncentracijama može da bude štetan za ljude i životinje. Cink ima veliku komercijalnu i industrijsku primenu. Metalni cink se koristi kao prevlaka za gvožđe i druge metale da spreči rđu. Cink se meša sa drugim metalima da se formiraju legure kao što su mesing i bronza. Postoje široke granice između normalnih količina cinka i onih koji mogu prouzrokovati štetne efekte. Cink je mikroelement koji je neophodan za ljudsko zdravlje. On je važan za fiziološke funkcije tkiva i reguliše mnoge biohemijske procese. Međutim, previše cinka može izazvati zdravstvene probleme, kao što su grčevi u stomaku, kožne iritacije, povraćanje, mučnina i anemija. Toksične količine cinka je teško odrediti jer ne zavise samo od unete količine već i od interakcija sa drugim mikroelementima, kao što su gvožđe, bakar i kalcijum. Simptomi trovanja su neprijatan ukus, mučnina, stomachne smetnje, ukočenost i bolovi u mišićima vrata i leđa i vrtoglavica [19].

2.2. Prečišćavanje otpadnih voda

Kvalitet vode mora da odgovara standardima i predviđenom režimu korišćenja. Traženi kvalitet vode zavisi od namene. Voda za piće treba da sadrži neophodne sastojke koji je čine ukusnom, a ne sme da sadrži komponente opasne po zdravlje [20]. Vode za druge svrhe, tehničke vode za industriju, za energetiku, za poljoprivredu drugačijeg su kvaliteta. Ako prirodne (podzemne i površinske) vode ne zadovoljavaju standardni kvalitet, tražena svojstva vode se postižu tehnološkom obradom raspoloživih voda. Postupcima prečišćavanja i dezinfekcije iz prirodnih se voda uklanjaju neželjeni i štetni sastojci.

Najčešći tehnološki postupci obrade voda su: taloženje, filtracija, oksidacija/redukcija, koagulacija sa flokulacijom, jonska izmena, flotacija, adsorpcija, membranske separacije, biološka obrada i dezinfekcija [21]. Upotrebljene vode treba

vratiti u prirodne vodotokove pod uslovom da nisu opterećene nečim što bi ometalo ponovno korišćenje. Prečišćavanje otpadnih voda danas ima sve veću ulogu u zaštiti životne sredine, jer se na planeti smanjuje količina raspoložive pitke vode, za koju se do nedavno smatralo da je neiscrpna. Rezerve pitke vode se nalaze u površinskim i u podzemnim tokovima, pa njihovo zagađenje svakako dovodi do smanjenja raspoloživih zaliha vode [22].

Prečišćavanje otpadnih voda se vrši da bi se sprečilo zagađivanje zemljišta, vode i vazduha, očuvao prirodni prijemnik za druge namene (vodosnabdevanje, rekreacija i dr.) i zaštitio vodeni svet.

Metode za prečišćavanje otpadnih voda mogu se klasifikovati, prema obliku prisutnih zagađujućih supstanci, na sledeći način:

- metode za uklanjanje grubo dispergovanih čestica (rešetke i sita, taložnici, centrifuge, hidrocikloni),
- metode za uklanjanje suspendovanih materija (koagulacija, flokulacija, flotacija, biološka oksidacija, filtracija, elektrohemijske metode), i
- metode za uklanjanje rastvorenih materija (koagulacija, flokulacija, flotacija, aeracija, oksidacija, dezinfekcija, adsorpcija, jonska izmena, membranski procesi, biološki tretmani, elektrohemijske metode).

Moguća je i klasifikacija metoda prema prirodi procesa na fizičke, hemijske i biološke. Fizičke metode prečišćavanja obuhvataju: taloženje, filtraciju, membranske procese, termičke metode. Hemijske metode obrade su: koagulacija, flotacija, neutralizacija, aeracija, oksidacija, dezinfekcija, adsorpcija itd. U biološke metode obrade otpadne vode ubrajaju se aerobne i anaerobne metode [23].

2.3. Metode za uklanjanje teških metala

Uklanjanje i odvajanje toksičnih i ekološki relevantnih jona teških metala je tehnološki izazov u pogledu industrijske primene i zaštite životne sredine. Suočeni sa sve strožijim regulativama, teški metali su najvažnije zagađujuće materije životne sredine i jedan od najozbiljnijih ekoloških problema danas [24]. Uklanjanje teških metala je od posebnog značaja zbog njihove biološke nerazgradivosti. Teški metali podležu biohemijским transformacijama i pretvaraju se u mnogo toksičnije oblike. Veći

deo biljnog i životinjskog sveta u vodi akumulira teške metale, tako da koncentracija u njima može biti 10 puta veća nego u vodi. U poslednjih nekoliko godina, intenzivno su proučavane razne metode za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda. Neke od aktuelnih metoda koje se koriste za prečišćavanje otpadnih voda od teških metala uključuju taloženje, jonsku izmenu, adsorpciju, membransku filtraciju, koagulaciju-flokulaciju, flotaciju i elektrohemijske metode. Prema literaturi najčešće su proučavane i primenjivane jonoizmenjivačke, adsorpcione i membranske metode [25].

Razvoj novih i poboljšanje postojećih metoda za prečišćavanje vode je u tesnoj vezi sa industrijskim i tehnološkim razvojem. Cilj svake metode je uklanjanje štetnih i toksičnih komponenti. To se ostvaruje primenom jednog ili više postupaka čija priroda može da bude fizička, hemijska ili biološka. Često se postupci kombinuju čineći kompleksan sistem za prečišćavanje vode [26]. Klasične metode za obradu vode obuhvataju fizičke, hemijske i biološke postupke koji se primenjuju u nekoliko karakterističnih stupnjeva:

- *prethodna obrada* (uklanjanje čvrstih, krupnih materijala, površinsko uklanjanje ulja, masti i nafte, ujednačavanja protoka vode i ujednačavanje koncentracije zagađujućih materija),
- *primarna obrada* (hemijski i mehanički postupci kao što su neutralizacija, flokulacija, flotacija, oksidacija i taloženje kojima se uklanjaju suspendovane čestice organskog i neorganskog porekla),
- *sekundarna obrada* (aerobni i anaerobni postupci za uklanjanje biorazgradivih organskih materija),
- *tercijarna obrada* (uklanjanje zagađujućih materija rastvorenih u vodi, kao što su gasovi, organski materijali, joni, makromolekuli, boje, mirisi, bakterije i virusi. Primenjuju se postupci kao što su membranska separacija, adsorpcija na aktivnom uglju, jonska izmena, hemijske reakcije) i
- *finalna ili dopunska obrada* (obavezna dezinfekcija koja može da se vrši hlorisanjem, ozonizacijom i UV zračenjem. Dezinfekcijom se smanjuje i sprečava razvoj patogene mikroflore).

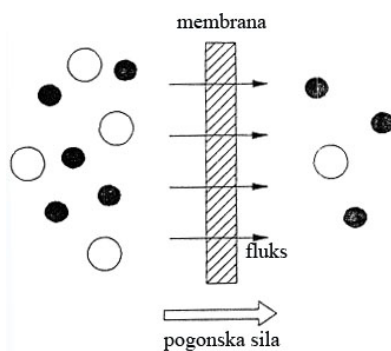
Najveći broj naučnih i stručnih istraživanja posvećen je razvoju metoda u okviru tercijarne obrade vode. Potreba da se poveća snabdevanje svežom vodom dovelo je do napretka i razvoja novih tehnologija za preradu i obradu vode i unapređenja postojećih,

u svim oblastima tretmana vode. Razvijene su desalinacija i uklanjanje jona primenom reversne osmoze [27], dezinfekcija katalitičkim i biološkim tretmanima, nove tehnike za filtriranje. Razvijene su i nove metode za praćenje kvaliteta voda. Da bi se odgovorilo na nove izazove i bolje iskoristili ekonomski efekti, različite klasične tehnologije kao taloženje, koagulacija-flokulacija, flotacija, jonska izmena su unapređene, testirane i primenjene u procesu obrade vode. Među njima, tehnologija membranske filtracije se pokazala veoma uspešna za uklanjanje širokog opsega zagađujućih materija, veoma pogodna u procesima pripreme vode za piće i procesima obrade industrijskih otpadnih voda [28]. Membrane igraju ključnu ulogu u mnogim savremenim tehnologijama prerade vode, zbog potrebe za procesima sa niskom energetsom potrošnjom kao i razvoja hemije materijala i hemije polimera [29]. Primeri za prelazak na membranske tehnologije su primena reversne osmoze umesto toplotne desalinacije, široka primena polimernih i keramičkih filtera umesto peščanih filtera, promena prerade otpadnih voda i dekontaminacije, od biodegradacionih bazena do membranskih bioreaktora. Uvođenje membrana u procese obrade vode rezultovalo je visokim kvalitetom efluenta [30, 31]. Proces obrade vode postali su veoma važan segment života s obzirom na smanjenje izvora čiste vode. Velike zalihe vode u vidu okeana ne mogu da zadovolje potrebe za vodom. Postojeći procesi desalinacije koji se moraju izvršiti da bi se voda mogla koristiti za piće su veoma skupi i zahtevaju velike radne površine. Konvencionalni tretmani vode ne mogu da obezbede vodu za piće koja ispunjava sve rigoroznije standarde kvaliteta. Membranske tehnologije pružaju mogućnost da se prevaziđu ovi problemi [32]. Najvažniji membranski procesi vezani za tehnologije prerade vode obuhvataju reversnu osmozu (RO), elektrodijalizu (ED), nanofiltraciju (NF), ultrafiltraciju (UF) i mikrofiltraciju (MF). Bez sumnje, prodor u tehnologiju prerade voda je izum prvih RO membrana i razvoj modernih RO membrana, zatim razvoj NF membrana. Danas se RO koristi kao najčešći proces za proizvodnju pitke vode iz morske vode ili slane vode. MF i UF su počele da se koriste u tretmanu voda od 1980. Primena ovih tehnika počinje da se naglo uvećava od 1994. Razlog leži u smanjenju troškova rada i smanjenju potrošnje energije [33]. Povećana primena membranskih separacionih procesa praćena je i velikim brojem istraživanja i radova iz oblasti poboljšanja procesa prečišćavanja voda kao i konstrukcionih rešenja membranskih modula i instalacija. Konvencionalni biološki procesi prerade se takođe mogu zameniti

ili dopuniti membranskim bioreaktorima [34, 35, 36]. Membrane kao veoma selektivne mogu da kompletno uklone patogene mikroorganizme. Velika prednost membrana je i što zahtevaju manji prostor za rad u poređenju sa konvencionalnim procesima. Pomoću membrana se može smanjiti tvrdoća [37, 38], kontrolisati boja i ukloniti organska i neorganska jedinjenja [32, 39, 40].

3. MEMBRANSKI SEPARACIONI PROCESI

Membranski separacioni procesi podrazumevaju razmenu mase i energije između dve faze, koja se vrše kroz tanak sloj treće faze (membrane). Osnovni koncept membranskih separacionih procesa prikazan je na slici 2:



Slika 2. Šematski prikaz membranske filtracije [42]

Membrana je tanak polupropusni film koji omogućava izdvajanje određenih komponenti iz tečne faze rastvora jer deluje kao selektivna barijera za transfer suspendovanih i rastvorenih materija. Polupropustljiva membrana može biti polimer, metal, metalni oksid, keramika, tečnost i gas. Koja će materija biti propuštena a koja neće zavisi od fizičko-hemijskih karakteristika te materije, od dimenzija pora i elektro-hemijskih svojstava membrane. Važno je uočiti da membrana nije pasivna već funkcionalna barijera transferu rastvorenih supstanci, čija propusnost zavisi od fizičko-hemijskih interakcija između membrane i rastvorenih materija. Membranski separacioni procesi danas zauzimaju značajnu ulogu u hemijskoj tehnologiji i sve je šira oblast njihove primene [41]. Već nekoliko decenija se koriste za desalinizaciju morskih i slanih voda, a od ranih osamdesetih i za uklanjanje suspendovanih i rastvorenih materija

iz podzemnih, površinskih i otpadnih voda. Efikasnost, pouzdanost i relativno niski eksploatacioni troškovi prečišćavanja uticali su na sve masovnije primenu membranskih sistema.

Transport kroz membranu se odvija pod dejstvom pogonske sile (ΔF), kao rezultat razlike pritiska (ΔP), koncentracije (Δc), hemijskog ($\Delta \mu$) i električnog potencijala ($\Delta \mu_e$) ili njihovih kombinacija. Mehanizam transporta mase kroz membranu naziva se permeacija.

Pri karakterizaciji membranskih separacionih procesa koriste se sledeće veličine: fluks permeata, permeabilnost, selektivnost i koeficijent zadržavanja [42].

Brzina kojom jedna hemijska vrsta prolazi kroz membranu predstavlja permeabilnost te komponente P i izražava se na sledeći način:

$$P = \frac{\text{kolicina permeirajuće komponente}}{\text{vreme} \times \text{površina membrane} \times \text{pogonska sila}} \quad (1)$$

Sposobnost membrane da vrši separaciju različitih komponenata predstavlja selektivnost membrane. Selektivnost same membrane se obično definiše kao odnos permeabilnosti komponenata ili kao odnos difuzivnosti komponenata koji prolaze kroz membranu.

Fluks permeata (J) se izražava formulom:

$$J = \frac{\text{zapremina permeata}}{\text{efektivna površina membrane} \times \text{vreme}} \quad (2)$$

Fluks je povezan sa permeabilnošću sledećom jednačinom:

$$J = P \frac{\Delta F}{l} \quad (3)$$

gde je l debljina membrane. Za karakterizaciju membranskih separacionih procesa koristi se i veličina koeficijent zadržavanja, R :

$$R = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (4)$$

gde je: c_f koncentracija rastvorka u napojnom rastvoru a c_p koncentracija rastvorka u permeatu.

Na veličinu koeficijenta zadržavanja metala utiču mnogi faktori, npr. tip membrane, sastav rastvora, pH, temperatura, veličina pora. Ipak, veličina rastvorene vrste (hidratirani joni, hidratirani molekuli, koloidne čestice i dr) najviše utiče na retenciju membrane.

Najvažnija karakteristika membrane je njena sposobnost da kontroliše brzinu permeacije različitih hemijskih vrsta. Mehanizmi permeacije kroz membranu se opisuju pomoću dva modela [42]:

1. model rastvaranje – difuzija po kome se čestice permeata rastvaraju u membranskom materijalu, a zatim difunduju kroz membranu usled koncentracionog gradijenta. Komponente se razdvajaju zbog različite rastvorljivosti u materijalu membrane i zbog različite brzine kojom difunduju kroz membranu. U ovom slučaju se transport kroz membranu opisuje Fick – ovim zakonom difuzije:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (5)$$

gde je:

J_i – fluks komponente i ,

dc_i/dx – koncentracioni gradijent komponente i u pravcu debljine membrane x ,

D_i – koeficijent difuzije komponente i , predstavlja meru pokretljivosti molekula, znak minus ukazuje da se difuzija odvija u pravcu niže koncentracije.

2. model proticanja kroz pore, po kome se čestice permeata transportuju kroz tanke pore uz pomoć konvektivnog strujanja, koji je uzrokovan pritiskom. Separacija se dešava zato što neke komponente prolaze kroz pore, a druge ne, u zavisnosti od dimenzija čestica. U ovom slučaju se transport kroz membranu opisuje Darcy – jevim zakonom :

$$J_i = K'c_i \frac{dp}{dx} \quad (6)$$

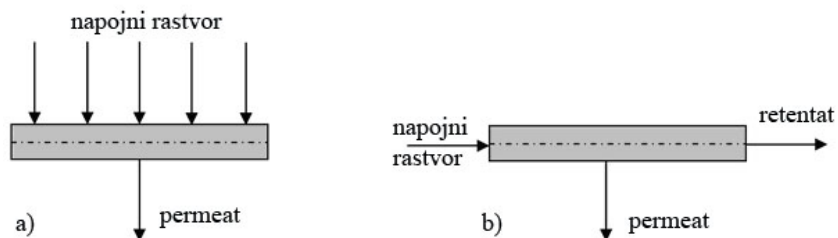
gde je:

c_i – koncentracija komponente i u porama membrane,

dp/dx – gradijent pritiska u porama membrane,

K' – koeficijent koji zavisi od prirode poroznog medijuma.

Po načinu proticanja napojnog rastvora razlikujemo statičku i dinamičku membransku filtraciju.



Slika 3. Šematski prikaz a) statičke ("dead-end") i b) dinamičke ("cross-flow") membranske filtracije [43]

U slučaju statičke filtracije napojni rastvor teče transverzalno kroz membranu koja pregrađuje tok ("dead-end" ili "slepa" filtracija), a rastvorene i suspendovane čestice veće od pora ostaju na membrani stvarajući sloj koji progresivno prekriva membranu. Kod "dead-end" sistema jedna struja ulazi u modul i samo jedna struja (permeat ili filtrat) izlazi iz njega. Kod dinamičke filtracije napojni rastvor teče duž membrane, a permeat protiče kroz membranu unakrsno ("cross-flow" filtracija). U ovom slučaju jedna struja ulazi u modul a izlaze dve, retentat i permeat [43]. Na slici 3 može se uočiti razlika između ova dva načina mikrofiltracije.

3.1. Membrane

Reč membrana potiče iz latinskog jezika (*membrana*, -ae, f, lat = koža, opna). Danas je značenje reči prošireno i opisuje tanak savitljiv sloj ili film koji se koristi kao granica između dve faze. Zbog svoje permeabilnosti membrana funkcioniše kao difuziona barijera ili molekulsko sito. Primarna uloga membrane je da se ponaša kao selektivna barijera, treba da dozvoli prolazak određenih komponenata a da zadrži tj. ne propusti ostale komponente te smeše. Na taj način, bilo permeatna struja ili zadržana faza bivaju obogaćene (koncentrisane) sa jednom ili više komponenata [44].

Klasifikacija membrana se vrši na osnovu:

- vrste membranskog materijala (čvrste i tečne; organske i neorganske),
- strukture (guste i porozne – simetrične ili asimetrične pore),
- oblika (ravne, cevaste, u obliku šupljih vlakana),

- separacionog mehanizma (jonoizmenjivačke, katalitičke i enzimske),
- separacionog procesa (RO, NF, UF, MF), i
- primene.

Uspešna primena membranskih procesa zavisi od pravilnog izbora membranskog materijala. Idealno, membrane bi trebalo da imaju visoki fluks permeata, visok koeficijent zadržavanja zagađujućih materija, veliku trajnost, dobru termičku, hemijsku, mehaničku i mikrobiološku postojanost i nisku cenu. Važna istraživanja su sprovedena na razvijanju novih membranskih materijala. U raspoloživoj literaturi koja obuhvata i patente može se naći preko 130 različitih materijala koji se koriste za izradu membrana. Celulozne membrane [45, 46, 47, 48, 49] su često modifikovane uvođenjem dodatnih funkcionalnih grupa mešanjem sa različitim jedinjenjima kao poliamino kiselinama [50, 51], poli(amide-imidom) [52], poli(eter eter ketonom) [53, 54], polisulfonske membrane [46, 54] su modifikovane sa poliakrilnom kiselinom [55], a sintetizovane su nove membrane na bazi polietilen glikol dimetilkrilat-n-vinil imidazola [56], zeolita [57], polieter imida [58] i dr. Međutim, tek mali broj njih ima komercijalni status.

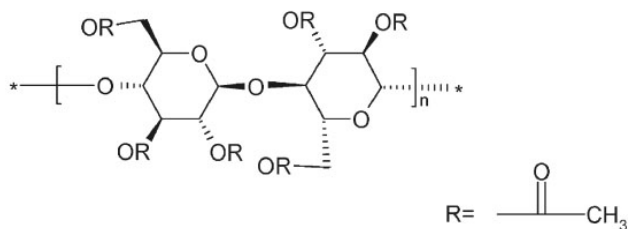
3.1.1. Materijali za izradu membrana

U zavisnosti od materijala od koga su izrađene, membrane se dele na organske-polimerne i neorganske. Organske mogu biti od celuloze i njenih derivata, aromatičnih poliamida, poliakrilonitrila, polisulfona. Neorganske membrane su najvećim delom keramičke (oksidi, nitridi i karbidi aluminijuma, oksidi, nitridi i karbidi cirkonijuma, oksidi, nitridi i karbidi titana). Polimerni materijali za MF pokrivaju veoma širok spektar, od relativno hidrofilnih do veoma hidrofobnih materijala. Tipični hidrofilni materijali su polisulfon (PS), poli(etar sulfon) (PES), celuloza (CE) i celulozni acetat (CA), poliamid, poliimid, poli(eterimid) i polikarbonat (PC). Tipični hidrofobni materijali su polietilen (PE), polipropilen (PP), politetrafluoroetilen (PTFE, teflon) i poli(viniliden fluorid) (PVDF). Hidrofilne MF membrane mogu se dobiti suvo-mokrom tehnikom fazne inverzije, koja se takođe može koristiti za dobijanje PVDF membrana [59]. S druge strane, hidrofobne mikrofiltracione membrane su napravljene termalno indukovanom tehnikom odvajanja faza. Zato hidrofobne membrane ne dozvoljavaju

prodiranje vode u pore dok pad transmembranskog pritiska ne dostigne prag. Ove membrane mogu da se koriste za membransku destilaciju. Posebno važna karakteristika membrane za mikrofiltraciju je uniformnost pora sa što je više moguće pora po jedinici površine. MF membrane se koriste za kvantitativno odvajanje suspendovanih materija veličine 0,1-10 μm iz tečnosti i gasova.

Celuloza je polisaharid sa molekulskom masom težinom do 1500000 g/mol. Ona se može prevesti u estre (celuloza acetat, nitrat celuloze) ili u etre (etil celuloza). Alkoholne hidroksil grupe celuloze su polarne i mogu biti zamenjene nukleofilnim grupama u jako kiseljoj sredini. Različiti agensi se mogu primeniti u procesu esterifikacije, ali uglavnom se koriste azotna kiselina ili organske kiseline (npr. sirćetna kiselina) za generisanje estara celuloze, koji služe za mikroporozne membrane. Pravilnim ponavljanjem linearnih lanaca dobija se kristalna struktura. Izuzetno je hidrofilna, što je korisno za membranske procese u vodenim rastvorima poput dijalize bubrega, mikrofiltracije i ultrafiltracije. Celulozne membrane imaju niske adsorpcione karakteristike što ih čini korisnim za biofarmaceutske procese gde proteini mogu da izazovu brzo onečišćenje membrana. Celuloza je nestabilna na visokom pH što ograničava njenu primenu. Ovaj problem se može prevazići hemijskom stabilizacijom i čišćenjem membrane sa 1,0 M NaOH u ograničenim vremenskim periodima. Najčešći celulozni materijali koji se koriste za mikrofiltraciju su celulozni acetat (CA), celulozni nitrat (CN) ili mešavina celuloznih estara.

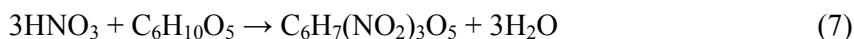
Celulozni acetat se dobija se iz celuloze procesom acetilacije, tj. reakcijom sa anhidridom sirćetne kiseline, sirćetnom i sumpornom kiselinom. Struktura celuloznog acetata je prikazana na slici 4. Tipična struktura kompletno supstituisanog molekula celuloze ima stepen supstitucije 3,0 naziva se triacetat celuloze (CTA) i veoma retko nastaje. U industriji je uobičajena upotreba derivata celuloze kod kojih je stepen supstitucije 2,4-2,5.



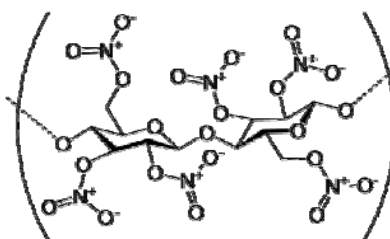
Slika 4. Struktura celuloznog acetata

Celulozno acetatne (CA) membrane su hidrofilne i stabilne prema slabim baznim i kiselim rastvaračima i stabilne prema većini mineralnih i masnih ulja. Stabilnost prema visokim temperaturama i fizičkom naprezanju u kombinaciji sa izuzetno niskom nespecifičnom adsorpcijom hemijskih vrsta ili peptida i proteina čine CA membrane izabranim materijalom za prečišćavanje visokovrednih proizvoda. CA membrane mogu biti simetrične ili asimetrične.

Celulozno nitratne membrane se proizvode pod strogo kontrolisanim uslovima i pravi se više vrsta sa različitim raspodelama pora. Po prirodi su krte, pa se radi na poboljšanju njihove fleksibilnosti. Ove membrane imaju dobru temperaturnu stabilnost, ne gube integritet na temperaturi do 121°C. Celulozni nitrat bio je prvi komercijalni celulozni estar. Dobija se kad se celuloza nitrira smešom nitratne i sulfatne kiseline i vode.



Sumporna kiselina je prisutna kao katalizator da proizvede nitronijum-jon, NO_2^+ . Reakcija je prvog reda i odvija se elektrofilna supstitucija na C-OH centrima celuloze. Na slici 5 prikazana je struktura celuloznog nitrata.

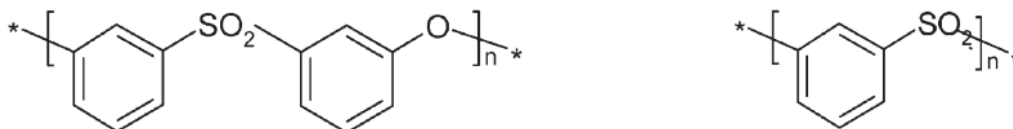


Slika 5. Struktura celuloznog nitrata

Specifičnost celuloznog nitrata (CN) su njegove ekstremno visoke nespecifične adsorptivne mogućnosti. Dakle, upotreba celuloznog nitrata u mešovitim estarskim membranama daju membrane za aplikacije gde se traži nespecifična adsorpcija (kao što su analitičke, dijagnostičke ili mikrobiološke aplikacije).

Polisulfon je generički termin za sve polimere koji sadrže sulfone, što je jedna od najvažnijih grupa polimera u nauci o membranama. Svi komercijalni polisulfonski polimeri koji se koriste kao membrane su u suštini amorfni i relativno polarni. Oni mogu da adsorbuju samo male količine vode i samim tim gotovo i ne bubre u vodenim

rastvorima. Membrane od ovih polimera su izuzetno otporne na hidrolizu tokom celog opsega pH skale, čak i na toplu paru ili vodu. Samo organski rastvarači sa polaritetom sličnim onom od polimera (na primer: DMF, DMSO) ili neki hlorovani ugljovodonici mogu rastvoriti ovaj materijal. Imaju veliku otpornost prema jonizujućem zračenju i termalnu stabilnost do >200 °C. Polisulfon i polietarsulfon (sl. 6) su najčešće korišćeni polimeri za komercijalne membrane.



Slika 6. Struktura polietersulfona (levo) i polisulfona (desno)

Membrane mogu biti veoma simetrične ili asimetrične, ili kombinacija oba tipa i time nude najširi spektar struktura. Proizvode se najčešće u vidu poroznih membrana. Poroznost je veoma visoka, pa se postiže odlična brzina filtriranja. Fleksibilnost i termofizička žilavost, visoka poroznost nude širok spektar primene (za mikrofiltraciju, ultrafiltraciju, nanofiltraciju ili kao osnova za kompozitne membrane) [59].

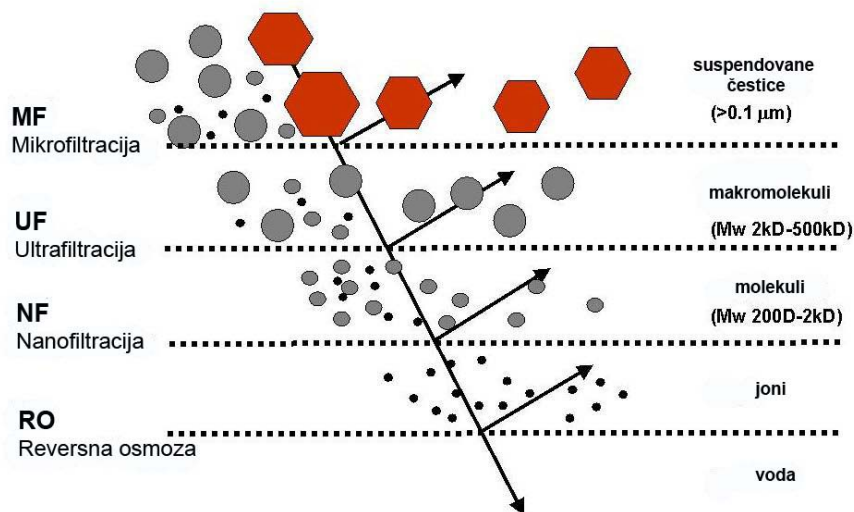
3.2. Podela membranskih procesa

Osnovna klasifikacija membranskih procesa se može izvršiti na osnovu pogonske sile primenjene za odvijanje procesa, mehanizma separacije, membranske strukture i faza u kontaktu. Pogonska sila za izvođenje membranskih separacionih procesa može biti gradijent temperature, koncentracije (dijaliza), električnog (elektrodijaliza) i hemijskog (osmoza) potencijala, pritiska (mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija, reversna osmoza i pervaporacija).

Od membranskih separacionih procesa najveću praktičnu primenu imaju procesi koji se odvijaju pod uticajem pritiska: mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i reversna osmoza (RO). Osnovna razlika između ovih postupaka je veličina pora upotrebljenih membrana i vrednost pritiska koji je potrebno primeniti da bi došlo do uspešnog razdvajanja komponenata [60]. Za pomenute membranske

separacione procese veličina pora opada od mikrofiltracije do reversne osmoze, zbog čega u istom smeru raste radni pritisak s obzirom da je hidrodinamički otpor sve veći.

Membranski procesi su pogodni za uklanjanje široke lepeze zagađujućih materija u procesima prerade vode za piće i otpadnih voda, zbog širokog opsega veličina pora membrana. Na slici 7 prikazane su separacione karakteristike navedenih membranskih procesa.



Slika 7. Separacione karakteristike membranskih procesa [42]

Ultrafiltracione membrane imaju pore veličine oko 0,01 mikrona, mikrofiltracione veličine oko 0,1 mikrona, pa tokom mikrofiltracije vode, mnogi mikroorganizmi bivaju uklonjeni, ali virusi ostaju u vodi. Ultrafiltracijom se mogu ukloniti krupnije čestice, bakterije, protozoe i neki virusi. Ni mikrofiltracijom ni ultrafiltracijom se ne mogu ukloniti rastvorene supstance, osim ako se prvo ne adsorbuju (sa aktivnim ugljem) ili koagulišu (sa solima aluminijuma ili gvožđa). Nanofiltracione membrane imaju pore veličine oko 0,001 mikrona i pomoću njih se može ukloniti većina organskih molekula, skoro svi virusi, prirodne organske materije i niz soli. Nanofiltracijom se uklanjaju dvovalentni joni, pa se često koristi za omekšavanje tvrde vode. Membrane za reversnu osmozu imaju veličinu pora oko 0,0001 mikrona [61]. Pored uklanjanja svih organskih molekula i virusa, reversna osmoza uklanja i većinu minerala koji su prisutni u vodi dajući kao proizvod ultračistu vodu.

3.3. Mikrofiltracija

Početak primene mikrofiltracije je vezan za razvoj nitroceluloznih membrana 1920-1930 godina [44]. Komercijalna proizvodnja ovih membrana počinje 1926. osnivanjem Membranfilter GmbH. Iako je potražnja bila mala, do 1940-te pojavljuju se nove kompanije uključujući Sartorius, koje su proizvodile slične membrane. Prva velika upotreba mikrofiltracionih membrana bila je za uklanjanje mikroorganizama iz pijaće vode u toku II svetskog rata u Nemačkoj. Posle rata, u SAD je pod pokroviteljstvom vojske razvijena proizvodnja mešanih celulozno-acetatnih i nitroceluloznih membrana u Lowell Chemical Company koja 1954. godine postaje Millipore Corporation i do danas predstavlja jednu od najvećih mikrofiltracionih kompanija na svetu.

Mikrofiltracija je membranski proces u gde se separacija odvija mehanizmom propuštanja (efekat sita). To je filtracioni proces u kome se koriste porozne membrane za uklanjanje čestica čiji su prečnici između 0,1 i 10 μm . Po veličini pora membrana mikrofiltracija se nalazi između klasične filtracije i ultrafiltracije. Filtracija se odvija u opsegu razlike pritisaka od 10 kPa do 500 kPa i moguće je ostvariti relativno visok fluks permeata pri maloj razlici pritisaka [60]. Često se koristi za filtraciju i zadržavanje suspenzija i emulzija, separaciju mikrometarskih čestica i mikroorganizama iz vode.

Kod mikrofiltracionih membrana (MFM) veličina pora i njihova distribucija (raspodela) određuju koje čestice ili molekuli će biti zadržani ili propušteni kroz membranu. Materijal od koga su membrane ima manji značaj i uticaj na separacione karakteristike same membrane. MFM se sastoje od polimernog matriksa sa različitom geometrijom pora. Porozna membrana razumljivo ima poroznu strukturu. Veličina i oblici pora u velikoj meri određuju separacione karakteristike. Kako se veličina pora povećava, odvajanje postaje slično klasičnoj filtraciji, gde jedinjenja prolaze kroz pore na osnovu veličine.



Slika 8. Guste (neporozne) membrane (a), porozne membrane sa cilindričnim porama (b) i porozne membrane sa nepravilnim porama (c) [59]

Suštinska priroda materijala i dalje može imati uticaj na razdvajanje, na primer, usporavajući prolazak jednog kompleksa zbog privlačenja između molekula [59]. Pore u poroznim membranama mogu biti cilindrične (sl. 8b). Međutim, uobičajeno je da pore imaju veliki opseg dimenzijama i vijugav put (sl. 8c).

Zapreminski protok kroz mikrofiltracione membrane može se opisati Darcy-jevim zakonom po kome je fluks kroz membranu direktno proporcionalan primenjenom pritisku:

$$J = A \cdot \Delta P \quad (8)$$

gde je A konstanta permeabilnosti kojom su obuhvaćeni strukturni faktori kao što su poroznost i veličina pora (raspodela pora). Osim toga, viskoznost permeata je takođe uključena u konstantu. Za slučaj laminarnog konvektivnog toka kroz porozni sistem mogu se primeniti i Hagen-Poiseuille – ova (H-P) i Kozeny-Carman – ova (K-C) jednačina.

Kada se membrana sastoji od cilindričnih pora, uz pretpostavku $A \approx \varepsilon \cdot r^2$, H-P jednačina glasi:

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8\eta\xi} \frac{\Delta P}{\Delta l} \quad (9)$$

gde je:

J – fluks rastvarača

η – viskoznost

ΔP – gradijent pritiska

r – poluprečnik pora

Δl – debljina membrane

ε – površinska poroznost

ξ – tortuoznost

Kada postoji čvornata struktura, odnosno gusto pakovane sfere, K-C jednačina se može koristiti u obliku:

$$J = \frac{\varepsilon^3}{K\eta S^2} \frac{\Delta P}{\Delta l} \quad (10)$$

gde je:

S – specifična površina membrane (površina po jedinici zapremine),

K – Kozeny-Carman-ova konstanta (zavisi od geometrije membrane).

U obe jednačine viskoznost je obrnuto proporcionalna fluksu. Takođe, obe jednačine povezuju fluks sa strukturnim parametrima kao što su poroznost ε i poluprečnik pora r [42].

3.4. Primena membranskih procesa

Primena membranskih separacionih procesa [62] sve je veća zahvaljujući novim kvalitetnijim membranama. Mikrofiltracija se danas uglavnom koristi za uklanjanje čestica većih od 0,1 μm iz rastvora, a ultrafiltracija kada treba odvojiti velike molekule od malih. Oba membranska postupka svoju punu primenu nalaze u prehrambenoj, farmaceutskoj, biomedicinskoj, biotehnološkoj industriji, industriji celuloze i papira, hemijskoj industriji, pri obradi najrazličitijih otpadnih voda kao i u postupcima prethodne obrade, npr desalinacije morske ili slankaste vode pomoću procesa reversne osmoze [63]. Reversna osmoza se može koristiti za prečišćavanje rastvarača i koncentrisanje rastvorene materije. Najveća primena reversne osmoze je za prečišćavanje morske i slankaste vode za proizvodnju pitke vode [41]. Reversna osmoza se koristi za koncentrisanje u prehrambenoj industriji (koncentrisanje sokova, šećera, kafe), u mlečnoj industriji (koncentrisanje mleka pre proizvodnje sira) i dr. Nanofiltracija je membranski postupak vrlo sličan RO pa se često zajedno kombinuju i dopunjuju. Prvobitna namera primene NF bila je omekšavanje vode, ali se područje primene proširilo tako da se danas koriste za desalinaciju slankaste vode, za uklanjanje mikrozagađujućih materija, pri obradi otpadnih voda, obradi sredstava za bojenje u tekstilnoj industriji i u drugim industrijskim oblastima.

Glavni problem u membranskim procesima za obradu vode je onečišćenje membrane, tj. akumulacija i formiranje čvrstih materija i gel-slojeva na površini membrane, što izaziva opadanje fluksa i povećanje operativnog pritiska. Onečišćenje membrane je izazvano visokom koncentracijom rastvorene supstance na površini membrane, zbog efekta koncentracione polarizacije, što je tipično za mnoge membranske separacione procese. Različiti uzroci onečišćenja, koji utiču jedni na druge, obuhvataju: (a) taloženje soli (kristalno ili neorgansko onečišćenje), (b) suspendovane materije (koloidno i onečišćenje česticama), (c) rastvorene organske

materije (organsko onečišćenje) i (d) formiranje biofilma mikroorganizmima (mikrobno onečišćenje, bioonečišćenje). Organsko onečišćenje i mikrobiološko onečišćenje predstavljaju teži problem, jer pranje kiselinom nije dovoljno efikasno za uklanjanje naslaga. Efikasna prevencija rasta mikroba na membranama se postiže tek kada se kontinuirano održava visoka koncentracija hlora. Međutim, hlor generiše štetne nusprodukte u reakciji sa organskim materijama. Pored toga, većina modernih TFC membrana (aromatični poliamid) je osetljiva na oksidaciona sredstva, kao što su hlor i ozon, pa hlorisanje stoga nije praktično rešenje [33].

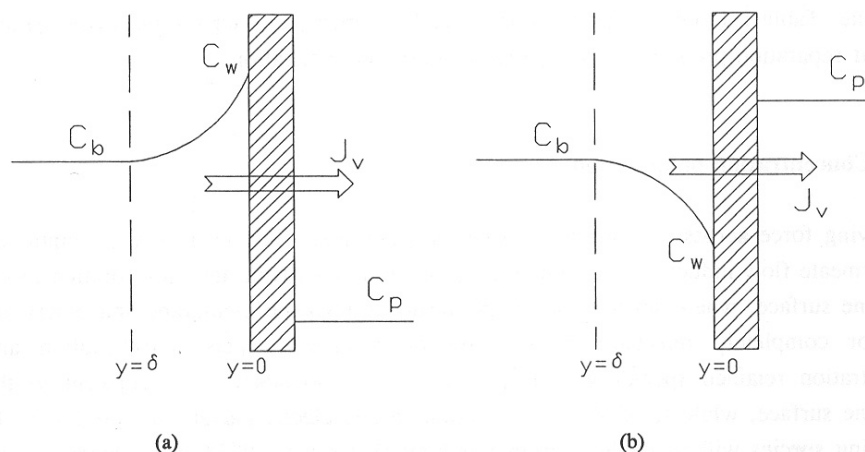
Smanjenje fluksa usled nagomilavanja rastvorene supstance na površini membrane može biti posledica dveju pojava:

- koncentracione polarizacije i
- onečišćenja membrana (fouling).

3.5. Koncentraciona polarizacija

Glavni ograničavajući faktor brzine i efektivnosti membranskih filtracionih procesa je nastajanje sloja rastvorenih molekula koji su ili odbijeni ili zadržani na gornjoj površini membrane. Ova pojava se naziva koncentraciona polarizacija [42]. U slučaju membranskih filtracija predstavlja povećanje koncentracije rastvorka u graničnom sloju napojnog rastvora uz samu površinu membrane zbog zadržavanja rastvorka za koji je membrana nepropustljiva, kao i nagomilavanja rastvorka koji difunduje kroz membranu manjom brzinom nego kroz granični sloj (slika 9 a). U slučaju pervaporacije, dijalize, elektrodijalize predstavlja smanjenje koncentracije rastvorka u graničnom sloju napojnog rastvora uz samu površinu membrane zbog brže difuzije rastvorka kroz membranu nego kroz granični sloj permeata sa druge strane membrane (slika 9 b).

Kontrolisanje debljine nastalog sloja je od najveće važnosti da bi se membranska filtracija praktično upotrebljavala.



Slika 9. Profil koncentracije tokom a) membranske filtracije i b) pervaporacije, dijalize, elektrodijalize [42]

Ukoliko se formirani sloj ne uklanja sa površine membrane on će se povećavati sve dok se fluks drastično ne smanji. Uklanjanje tog sloja moguće je postići primenom velikog protoka preko membrane ili velikom brzinom mešanja rastvora. Pri niskim pritiscima fluks permeata je linearna funkcija primenjene razlike pritiska. Zbog koncentracione polarizacije u blizini membrane dolazi do odstupanja od linearne zavisnosti gradijent pritiska – fluks permeata.

3.6. Modeli za predviđanje fluksa

Zavisno od fenomena koji se javlja u blizini ili na površini membrane razvijeno je nekoliko modela, kojima se opisuje koncentraciona polarizacija [64]:

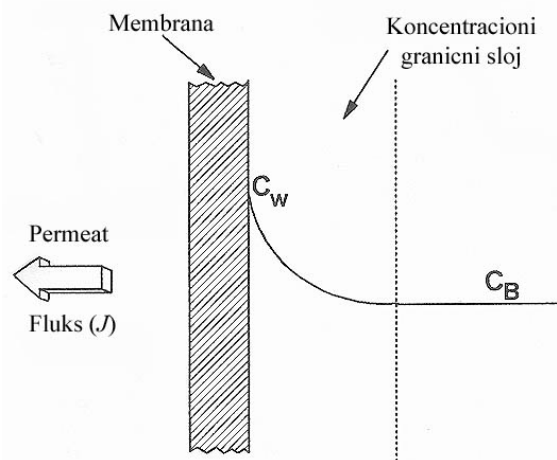
- model gel-polarizacije. Pretpostavka ovog modela je da je koncentracija u sloju gela konstantna i da se povećanjem razlike pritiska povećava debljina sloja gela, a ne fluks kroz membranu. Ovaj model se najviše koristi kod ultrafiltracije rastvora makromolekula, s obzirom da je za njih zadržavanje na membrani veoma veliko i oni obično stvaraju sloj gela na membrani.
- model osmotskog pritiska. Usled zadržavanja rastvorka na membrani dolazi do velikog koncentrisanja rastvora u blizini membrane. Osmotski pritisak koncentrovanog rastvora može biti veoma veliki i dovodi do smanjivanja pogonske

sile za prenos mase. Ovaj model se primenjuje u slučaju kada je izražen osmotski pritisak.

- model otpora graničnog sloja. Model je postavljen za slučaj odsustva sloja gela na površini membrane i fenomena onečišćenja membrane. Po ovom modelu se može lako odrediti otpor membrane. Wijmans i saradnici su postavljanjem bilansa sila za granični sloj pokazali da u graničnom sloju ne dolazi do pada transmembranskog pritiska napojnog rastvora i da su za većinu ultrafiltracionih procesa model osmotskog pritiska i model graničnog sloja ekvivalentni.

Kada neki fluid struji preko čvrste površine (bilo da je porozna ili ne) javlja se granični sloj. Trenje između površine ili zida i tečnosti uz zid izaziva kašnjenje toka uz zid, kao i ubrzanje sloja fluida u sredini toka fluida. Oblik profila brzine za laminaran tok u cilindričnoj geometriji se može modelovati pomoću Hagen-Poiseuille-ovog zakona. Oblik profila brzine za turbulentno strujanje i druge geometrije je veoma težak za modelovanje.

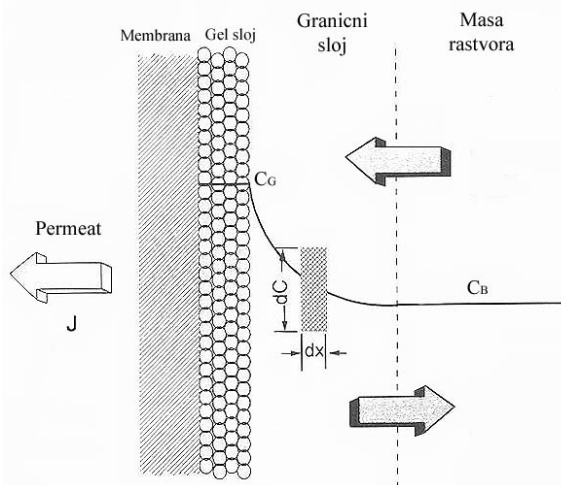
Tokom ultrafiltracije i mikrofiltracije, tj. kad su zidovi porozni, čestice u napojnoj smeši stižu do površine membrane konvektivnim transportom, gde deo rastvarača biva uklonjen iz fluida. Time dolazi do povećanja lokalne koncentracije odbijenog rastvorka na površini membrane u poređenju sa masom rastvora, nezavisno od toga da li je rastvorak delimično ili potpuno odbijen od membrane. Ovaj proces obrazovanja sloja rastvorka naziva se koncentraciona polarizacija i uglavnom je razlog odstupanja fluksa u poređenju sa fluksom čiste vode.



Slika 10. Profil koncentracije tokom membranskog procesa [60]

Analogno brzinskom graničnom sloju, postoji i koncentracioni granični sloj, koji razdvaja oblast visoke koncentracije blizu zida (ili površine membrane) od oblasti niže ujednačene koncentracije u masi rastvora, kao što je prikazano na slici 10. Ovaj sloj će biti tanji od odgovarajućeg brzinskog graničnog sloja, jer je prenos mase difuzijom daleko sporiji proces.

Koncentraciona polarizacija se javlja pri filtraciji koloida, makromolekula (kao što su proteini) i drugih relativno velikih molekula ili čestica. Ove komponente, koje su odbijene od membrane, imaju tendenciju da formiraju sloj na površini membrane. Ovaj sloj može biti viskozan ili želatinozan. Zbog toga se, pored postojećih otpora membrane i graničnog sloja, javlja novi otpor fluksu permeata. Ovaj dodatni sloj rastvorka je poznat pod različitim nazivima – gel sloj, kolač ili polarizacioni sloj. Veoma je važno ne poistovećivati ovaj sloj sa slojem koji se formira pri onečišćenju membrane i koji nastaje usled interakcija između membrane i rastvorka. Na slici 11 dat je šematski prikaz koncentracione polarizacije tokom ultrafiltracije.



Slika 11. Šematski prikaz koncentracione polarizacije [60]

Koncentraciona polarizacija ima veliki uticaj na karakteristike ultrafiltracije. Smatra se da se smanjenje fluksa javlja jednim od dva mehanizma: po jednom povećanje koncentracije rastvorka na površini membrane rezultuje značajno većim osmotskim pritiskom, što izaziva smanjenje pogonske sile i fluksa [65-66]. Ovaj mehanizam važi za reversnu osmozu malih molekula u rastvoru, dok je kod MF i UF

osmotski pritisak mali zbog veličine molekula odbijenih vrsta. Drugi pristup je da je smanjeni fluks posledica hidrodinamičkog otpora u graničnom sloju.

Polarizovan gel sloj se smatra dinamičkim (za razliku od sloja onečišćenja). Promena radnih uslova kao što je smanjenje pritiska ili koncentracije napojne smeše ili povećanje brzine napojne smeše, trebalo bi da vrati sistem u uslove rada pri kontrolisanom pritisku. Ovo može biti teško izvodljivo u praksi, ako je sloj gela dobro formiran, prilikom smanjenja pritiska dolazi do histerezisnog efekta. Naravno, magnituda histerezisa će zavistiti koliko se čeka da fluks raste. Ako je membrana onečišćena fluks neće narasti do početnog, sem posle čišćenja membrane. Fluks u oblasti nezavisnoj od pritiska se može efikasno kontrolisati smanjenjem debljine graničnog sloja i povećanjem brzine kretanja polarizovanih molekula iz gel sloja u masu rastvora.

Postoje mnogi pokušaji da se razvije matematički model za predviđanje fluksa [65-71]. Nijedan nije u potpunosti zadovoljavajući zbog nemogućnosti da se opišu sve oblasti, od pritiskom kontrolisane oblasti do oblasti kontrolisane prenosom mase (UF) i oblasti kontrolisane kolačem (MF). Ipak, modeli nam pomažu u razumevanju fenomena kao i za postavljanje okvira praktičnih procesa.

3.6.1. Model procesa kontrolisanog pritiskom

Učinjeno je nekoliko pokušaja da se modeluje fluks kao funkcija radnih uslova i fizičkih karakteristika ali bez mnogo uspeha. Glavni problem je precizno modelovanje fenomena koji se javlja blizu površine membrane. U idealnoj situaciji sa ravnomerno raspoređenim porama uniformne veličine u membrani, bez onečišćenja membrane, sa zanemarljivom koncentracionom polarizacijom smatra se da se protok fluida kroz mikroporozne membrane najbolje može opisati Hagen-Poiseuille-ovim zakonom. Oblik ovog zakona koristan za membranske procese se može napisati:

$$J = \frac{\varepsilon d_p^2 P_T}{32 \Delta x \eta} \quad (11)$$

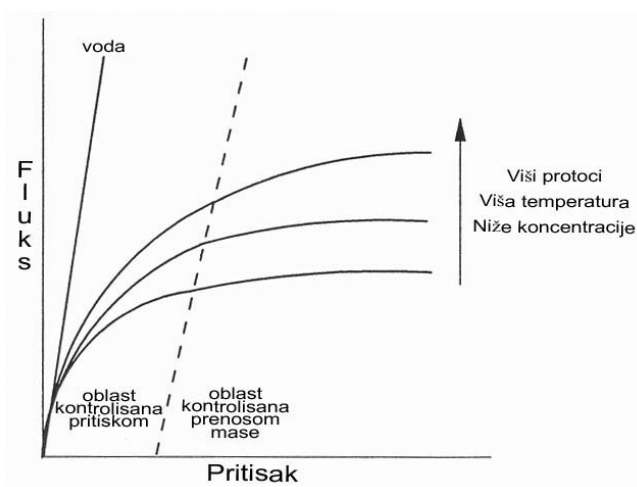
gde je: J protok kroz membranu, tj. fluks, d_p prečnik kanala, u ovom slučaju prečnik pora, P_T primenjeni transmembranski pritisak, η viskoznost fluida koji prolazi kroz

membranu, Δx dužina kanala, tj. debljina membrane i ε poroznost površine membrane. Pogonska sila za idealan membranski proces bi bila ($P_T - \Delta\pi$):

$$P_T = (P_F - P_P) \text{ i } \Delta\pi = (\pi_F - \pi_P) \quad (12)$$

gde je: π je osmotski pritisak, a subskripti F i P se odnose na napojnu smešu i permeat. U praksi osmotski pritisak odbijenog rastvorka je najčešće zanemarljiv zbog velike molekulske mase pa je primena samog člana P_T u jednačini (11) sasvim adekvatna, izuzev u određenim slučajevima. Prema navedenom modelu (11) fluks je direktno proporcionalan primenjenom pritisku i obrnuto proporcionalan viskoznosti. Viskoznost je kontrolisana sastavom napojnog rastvora i temperaturom. Tako za određeni napojni rastvor fluks permeata raste sa porastom pritiska i temperature. Ovo važi za određene uslove, a to su: a) niski pritisci, b) male koncentracije napojnog rastvora i c) velike brzine napojnog rastvora, kada je koncentraciona polarizacija zanemarljiva. U slučaju velikih koncentracija i malih brzina napojnog rastvora koncentraciona polarizacija postaje značajna pa se membranski proces ne može više adekvatno opisati Hagen-Poiseuille-ovim modelom. Tada se moraju primeniti modeli koji opisuju procese kontrolisane prenosom mase (difuziono kontrolisane procese) [60].

U opštem slučaju, uticaj pritiska na fluks se može predstaviti kao na slici 12, gde se uočavaju dve oblasti: u jednoj pritisak, a u drugoj prenos mase kontroliše proces.



Slika 12. Zavisnost radnih parametara i fluksa sa naznačenim oblastima koje su kontrolisane pritiskom i prenosom mase [61]

3.6.2. Model teorije gela

Jedna od najjednostavnijih i široko primenjenih teorija za modelovanje fluksa u sistemima nezavisnim od pritiska je teorija filma (gela). Rastvorak koji konvektivnim prenosom stiže do površine membrane brzinom J_s se definiše:

$$J_s = Jc_B \quad (13)$$

gde je: J fluks permeata a c_B koncentracija odbijenog rastvorka u masi rastvora. Rezultujući gradijent koncentracije izaziva povratak rastvorka sa membrane u masu rastvora zahvaljujući efektu difuzije. Zanemarujući aksijalni gradijent koncentracije, brzina povratnog transporta rastvorka je:

$$J_s = D \frac{dc}{dx} \quad (14)$$

gde je: D koeficijent difuzije, a dc/dx gradijent koncentracije. U stacionarnom stanju dva mehanizma se uravnotežavaju i iz gornjih jednačina izjednačavanjem i integracijom nastaje:

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \frac{c_G}{c_B} = k \ln \frac{c_G}{c_B} \quad (15)$$

gde je: c_G koncentracija gela tj. koncentracija rastvorka na površini membrane, δ debljina graničnog sloja, a k koeficijent prenosa mase.

U ovom modelu se ne pominje pritisak. Pretpostavlja se da nema uticaja pritiska pa se ovaj model može koristiti u oblastima nezavisnim od pritiska. Fluks se kontroliše brzinom kojom se rastvorak sa površine membrane prenosi nazad u masu rastvora. Kako su vrednosti c_G i c_B određene fizičko-hemijskim svojstvima napojne smeše, fluks se može popraviti povećanjem k što je moguće više, npr. smanjenjem debljine graničnog sloja. Povećanje pritiska, bez odgovarajućeg mehanizma za povećanje brzine povratnog transporta rastvorka, neće dovesti do povećanja fluksa [61].

3.6.3. Model otpora

Nijedan od dva pomenuta modela ne opisuje ponašanje fluksa u celom opsegu primenjenog pritiska tokom UF i MF, tj. u oblasti zavisnoj od pritiska pri niskim pritiscima i oblasti nezavisnoj od pritiska pri visokim pritiscima. Bolje objašnjenje se

može postići koristeći koncept otpora u seriji (serijskih otpora) koji je uobičajen u prenosu toplote. Za slučaj idealne membrane i napojnog rastvora jednačina (11) se može napisati:

$$J = A \frac{P_T}{\eta} \quad (16)$$

gde je: A koeficijent permeabilnosti membrane i η viskoznost permeata. Za određeni napojni rastvor na datoj temperaturi, viskoznost je uključena u vrednost A i može se pisati kao $1/R_M$ gde R_M predstavlja sopstveni (unutrašnji) otpor membrane određen pomoću čiste vode kao napojnog rastvora:

$$J_{vode} = \frac{P_T}{R_M} \quad (17)$$

U ovom slučaju vrednosti A i R_M se koriste ne samo za modelovanje, već i za procenu efikasnosti procesa čišćenja membrane. U radnim uslovima sa pravim napojnim rastvorom, membranski otpor čini mali deo ukupnog otpora. Ukoliko se javi značajno onečišćenje membrane usled specifičnih interakcija između membrane i rastvorka, unutrašnji membranski otpor se menja. U jednačinu se dodaje otpor usled onečišćenja (R_F), koncentracione polarizacije i graničnog sloja:

$$J = \frac{P_T}{R_M + R_F + R_G} \quad (18)$$

gde je: R_G funkcija radnih uslova i fizičkih karakteristika, tj. funkcija permeabilnosti gela i njegove debljine.

Ovaj model odgovara podacima zavisnosti fluksa od pritiska [60]. Pri niskim pritiscima R_G je manji od R'_M i fluks je funkcija od pritiska. Pri visokim pritiscima R_G postaje relativno velik. Optimalni pritisak za rad ovakvih sistema je kad su otpori R'_M i R_G jednaki:

$$(P_T)_{opt} = \frac{R'_M}{\phi} \quad (19)$$

gde je ϕ funkcija promenljivih koje utiču na prenos mase kao što su viskoznost, brzina smicanja/brzina i temperatura.

3.6.4. Model osmotskog pritiska

Model gela je koristan za granični fluks u oblasti procesa kontrolisanog prenosom mase. Glavna pretpostavka ovog modela je da radni uslovi i unutrašnji otpor membrane ne utiču na fluks sve dok je odbijanje rastvorka konstantno. Eksperimentalne vrednosti za c_G u većini slučajeva zadovoljavaju ovaj kriterijum, ali u nekim slučajevima vrednosti za c_G su ili mnogo manje od očekivanih (npr. rastvori pri toj koncentraciji imaju malu viskoznost) ili su vrednosti visoke (ekstrapolacijom se dobijaju vrednosti veće od 100 %, npr. pri mikrofiltraciji koloidnih suspenzija).

U originalnom Hagen-Poiseuille-ovom modelu za fluks, pogonska sila je određena izrazom $(P_T - \Delta\pi)$. Za potpuno odbijen rastvorak $\Delta\pi$ će biti određeno samo koncentracijom c_B . U realnosti, to je koncentracija odbijenog rastvorka na površini membrane c_M . $\Delta\pi$ je bilo izostavljeno iz modela, jer se smatralo da je osmotski pritisak makromolekula zanemarljiv u poređenju sa primenjenim transmembranskim pritiskom. Međutim, u nekim slučajevima osmotski pritisak postaje značajan zbog drugog i trećeg virijalnog koeficijenta u jednačini za osmotski pritisak.

Model osmotskog pritiska pretpostavlja da do odstupanja od fluksa čiste vode dolazi isključivo zbog osmotskog pritiska na površini membrane. U tom slučaju se Hagen-Poiseuille-ova jednačina može napisati:

$$J = \frac{P_T - \Delta\pi}{R_M} = \frac{P_T - \pi_M}{R_M} \quad (20)$$

gde je: π_M osmotski pritisak rastvorka koncentrisanog na površini membrane. Osmotski pritisak je funkcija koncentracije i može se iskazati kao $\pi_M = f(c_M)$. Najjednostavniji način da se odredi c_M je pomoću teorije gela:

$$c_M = c_B \exp(J/k) \quad (21)$$

pa je:

$$J = \frac{P_T - f(c_B \exp(J/k))}{R_M} \quad (22)$$

Povećanje transmembranskog pritiska će izazvati momentalno povećanje fluksa. Usled povećanja konvektivnog transporta rastvorka ka površini membrane, vrednost c_M će se takođe povećavati izazivajući povećanje π_M , što će dovesti do delimičnog smanjenja pogonske sile $(P_T - \pi_M)$. Zbog prirode veze između π i c , postoji tačka gde će

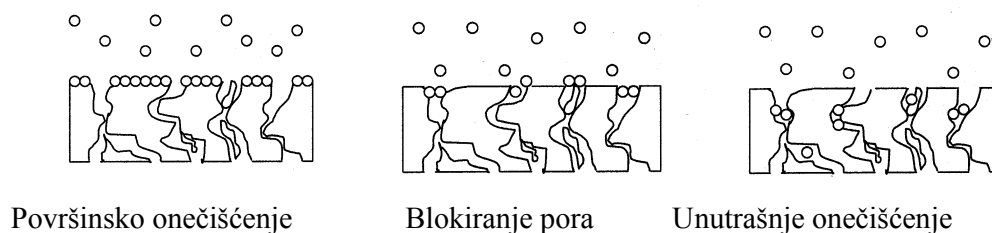
malo povećanje c_M dovesti do velikog povećanja π_M , poništavajući potpuno efekat visokog pritiska i izazivajući smanjenje fluksa. (Smanjenje fluksa pri veoma visokom pritisku se javlja ponekad i najverovatnije je izazvano zbijanjem polarizacionog sloja. Ovo može dovesti do povećanja hidrauličkog otpora ili višeg osmotskog pritiska na površini membrane ili oba) [61].

Ovaj model je testiran u realnim uslovima. Glavni problem je nedostatak podataka za osmotski pritisak. Koeficijent prenosa mase se može izračunati iz odgovarajućih jednačina. Uslovi pri kojima dolazi do povećanja k , izazivaju smanjenje c_M takođe i π_M , što dovodi do povećanja pogonske sile ($P_T - \pi_M$) i povećanja fluksa. Ovo je najveće odstupanje od gel-polarizacionog modela. Model osmotskog pritiska pretpostavlja da je koncentracija rastvorka na površini membrane funkcija svih promenljivih uključujući primenjeni pritisak, dok model gela pretpostavlja da je c_G nezavisna od radnih uslova. Ključ leži u prirodi rastvorka i zavisnosti $\pi = f(c)$. Ovaj model se ne primenjuje na koloidne rastvore.

3.7. Onečišćenje membrane

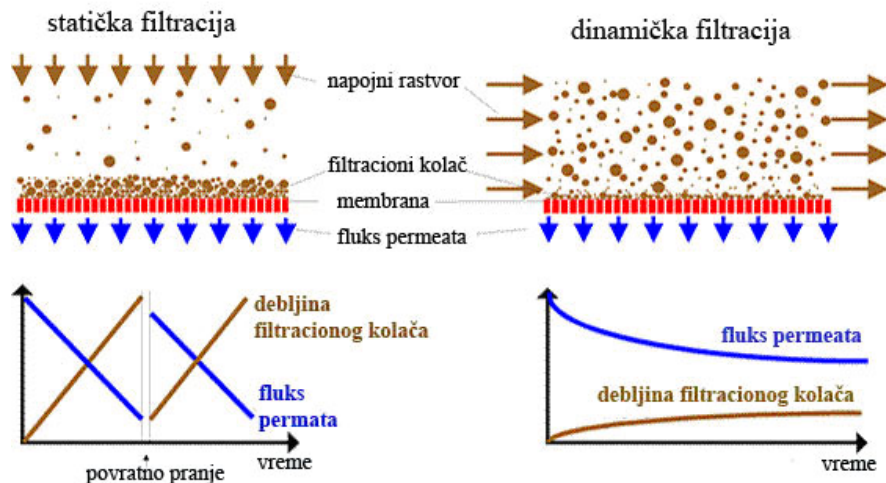
Najveći problem primene membranske filtracije u laboratoriji ili industriji je pojava onečišćenja membrane. Onečišćenje se uočava kao smanjenje fluksa tokom vremena, pri čemu se svi radni parametri kao pritisak, protok, temperatura i koncentracija napojne smeše održavaju konstantnim. Onečišćenje membrane predstavlja taloženje ili akumulaciju suspendovanih, odnosno koloidnih čestica na površini membrane, ali i kristalizaciju, taloženje ili adsorpciju rastvoraka na površini i/ili u porama membrane. To je ireverzibilan proces koji, za razliku od koncentracione polarizacije, zavisi samo od vremena. Pojava onečišćenja dovodi do smanjenja fluksa permeata i/ili do povećanja zadržavanja rastvorka na membrani [42]. Kod membranskih separacionih procesa teško je odrediti relativni uticaj koncentracione polarizacije i onečišćenja, s obzirom da oba fenomena uslovljavaju smanjenje fluksa. Kod ultrafiltracionih i mikrofiltracionih sistema početno opadanje fluksa je obično posledica brzog adsorbovanja i taloženja rastvorka i čestica (onečišćenje membrane), a zatim fluks dostiže određenu konstantnu vrednost. Ovakvo opadanje fluksa može trajati od nekoliko minuta do nekoliko časova zavisno od materijala membrane, sastava napojne smeše i

radnih parametara [72-74]. Fenomen onečišćenja membrane izaziva dodatni otpor prenosu mase. Kod mikrofiltracije dolazi i do blokiranja pora usled većih čestica koje se nalaze u napojnim smešama, a dolazi i do formiranja filtracione pogače suspendovanih čestica što predstavlja dodatni otpor proticanju permeata, odnosno dolazi do pada fluksa. Na opadanje fluksa permeata, osim koncentracione polarizacije i onečišćenja membrane, utiču i interakcije između rastvoraka [75]. Onečišćenje utiče i na koeficijent zadržavanja. Ukoliko je količina zadržanih čestica na površini velika, one se ponašaju kao druga membrana i time menjaju prenos kroz sistem. Srećom, učinjen je veliki napredak u razumevanju mehanizma onečišćavanja i smanjenju njegovih efekata [76]. Mehanizmi onečišćenja membrana su prikazani na slici 13.



Slika 13. Tipovi onečišćenja membrane [42]

U statičkoj filtraciji protok napojnog rastvora je normalan na površinu membrane, tako da se zadržane čestice akumuliraju i formiraju sloj (kolač) na površini membrane.



Slika 14. Promena fluksa i debljine filtracionog kolača tokom a) statičke i b) dinamičke mikrofiltracije [60]

Debljina kolača se povećava sa vremenom (tokom filtracije) i kao posledica se javlja smanjenje fluksa. Kod dinamičke mikrofiltracije napojni rastvor se kreće duž površine membrane, tako da se deo zadržanih čestica akumulira i sloj je manji. Shodno sporijem rastu debljine kolača pad fluksa je takođe sporiji, što je ilustrovano na slici 14.

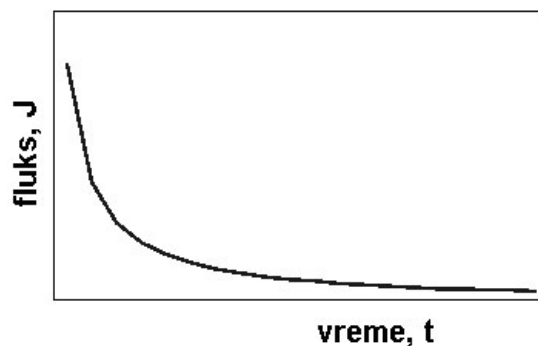
Osnova za poređenje i procenu onečišćenja membrane je fluks čiste vode. Destilovana voda može da sadrži organske i neorganske supstance koje mogu da reaguju sa membranom [77]. Najbolje je koristiti dejonizovanu vodu ili vodu dobijenu pomoću reversne osmoze. Fluks čiste vode predstavlja najbolji fluks koji se može postići sa određenom membranom, dok će radni fluks biti manji u odnosu na ovaj. Fluks čiste vode se koristi i kao pokazatelj efikasnosti procesa čišćenja; ako je bio uspešan i nečistoće su uklonjene sa membrane, membranski sistem će pokazati iste karakteristike tokom sledećeg procesa.

Značajna posledica onečišćenja je povećanje kapitalnih troškova izazvanih smanjenjem prosečnog fluksa u procesnom ciklusu [78-80]. Takođe, u zavisnosti od prirode i količine onečišćenja, regulisanje fluksa može zahtevati snažna sredstva za čišćenje čime se smanjuje radni vek membrana. Ovo je poseban problem u slučaju celulozno acetatnih membrana, koje imaju ograničen opseg pH, temperature i tolerancije prema hloru, manji u slučaju ostalih polimernih membrana kao što su polisulfoni, polipropilen i politetrafluoroetilen, a još manji kod keramičkih i drugih neorganskih membrana.

Važnu ulogu u onečišćenju membrana ima i fenomen adsorpcije. Zbog toga je važno izabrati odgovarajući materijal za izradu membrana. Hidrofobni materijali imaju veću tendenciju prema onečišćenju pogotovo u slučaju filtracije proteina. Do pada fluksa će doći i pored pažljivog izbora radnih uslova, tako da je neophodan korak u procesu prečišćavanja rastvora i periodično čišćenje membrane. Pri izboru sredstva za čišćenje potrebno je voditi računa o materijalu membrane da ne bi došlo do oštećenja iste [81].

3.7.1. Matematički model onečišćenja

Eksperimentalno utvrđena zavisnost fluksa i vremena izvođenja mikrofiltracije se uglavnom grafički može prikazati kao na slici 15.



Slika 15. Zavisnost fluksa od vremena tokom mikrofiltracije

Većina modela matematički opisuje vezu između fluksa i vremena permeacije odnosno zapremine permeata u obliku eksponencijalnih zavisnosti koje se mogu iskazati sledećim jednačinama [60]:

$$J_t = J_0 t^{-b} \quad (23)$$

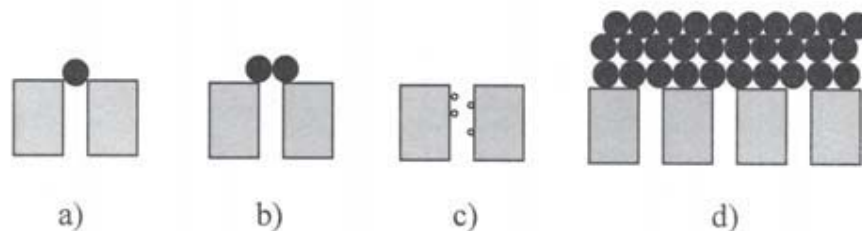
$$J_t = J_0 e^{-bt} \quad (24)$$

$$J_t = J_0 V^{-b} \quad (25)$$

$$J_t = J_{ss} + k e^{-bt} \quad (26)$$

gde je J_0 početni fluks, J_t fluks u vremenu t , J_{ss} granični fluks i V zapremina permeata. Konstante k i b katarakterišu proces onečišćenja. Ovi modeli su empirijski i ne govore mnogo o samom fenomenu onečišćenja.

Za porozne membrane aktivna površina je ukupna površina pora i samim tim većina mehanizama zaprljanosti se odnose na smanjenje broja aktivnih pora. Na osnovu toga, četiri modela [82] se obično koriste da opišu zaprljanost (slika 16).



Slika 16. Mehanizmi onečišćenja poroznih membrana: a) blokiranje pora; b) delimično blokiranje pora; c) unutrašnje začepljivanje pora; d) formiranje kolača [82]

Blokada pora povećava otpornost membrane, dok formiranje kolača stvara dodatni sloj otpora protoku permeata. Onečišćenja zavisi od prirode membrane i čestice, karakteristika napojnog rastvora (pH, jonske jačine) i operativnih uslova (temperatura, pritisak, protok). Tokom procesa membranske filtracije smanjenje fluksa permeata zavisi, od slučaja do slučaja, od različitih uzroka: blokiranja pora, koncentracione polarizacije i formiranja sloja taloga.

Neki modeli su razvijeni na bazi mehanizama onečišćenja razvijenog za slučaj statičke (dead-end) filtracije [83]. Po mehanizmu *blokiranja pora*, deo pora je potpuno blokiran česticama. Ovaj udeo pora je proporcionalan protoku permeata kroz membranu. Matematički se ovo može iskazati kao:

$$J_t = J_0 \exp(-J_0 b t) \quad (27)$$

Po mehanizmu *nastanka kolača*, pretpostavlja se da je cela površina prekrivena slojem koji raste tokom vremena. Prema tome, otpor kolača je proporcionalan propuštenoj zapremini i model glasi:

$$J_t = J_0 \left(1 + \frac{2AJ_0 b t}{R_M} \right)^{-1/2} \quad (28)$$

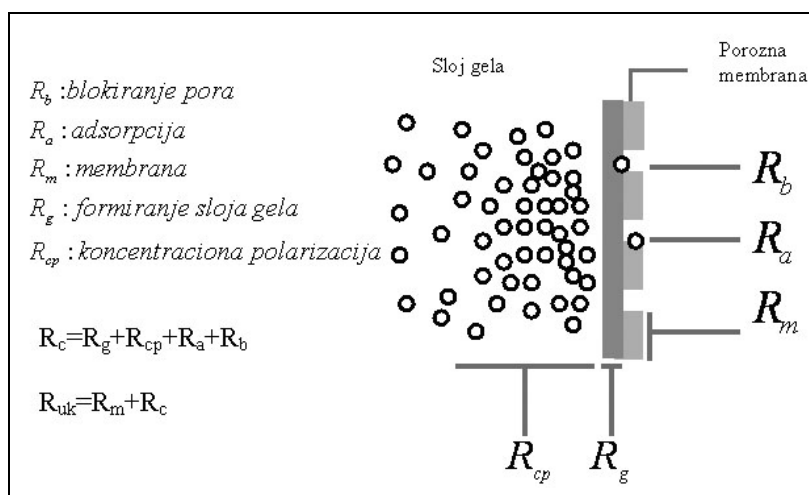
gde je A površina membrane a R_M unutrašni otpor membrane. Model *unutrašnjeg začepijivanja pora* podrazumeva da pore postaju začepljene usled taloženja ili adsorpcije mikročestica. Ovaj model se može prikazati jednačinom:

$$J_t = J_0 \left(1 + \frac{J_0 b t}{\varepsilon \lambda} \right)^{-2} \quad (29)$$

gde je ε poroznost membrane a λ debljina membrane.

Jasno je da se jednim mehanizmom ne može opisati kompleksni sistem koji sadrži čestice različitih veličina. Na primer, modelom blokiranja pora se može opisati onečišćenje veoma razblaženim napojnim rastvorom [84], dok se modelom formiranja kolača opisuje veoma koncentrisan napojni rastvor koji sadrži rastvorene materije koje mogu formirati kolač [85]. S druge strane, unutrašnje začepljenje pora je dominantno prilikom ultrafiltracije i mikrofiltracije koncentrisanih rastvora soli, šećera i slično.

Drugi pristup modelovanju procesa onečišćenja je korišćenje koncepta otpora u seriji [42, 84], što je ilustrovano na slici 17.



Slika 17. Onečišćenje membrane i otpori [43]

Zavisnost fluksa je predstavljena jednačinom:

$$J_i = \frac{P_r}{\eta R_{TOT}} \quad (30)$$

U uslovima konstantnog pritiska (P_T), protoka, temperature i koncentracije, R_M i R_G bi trebali biti konstantni. Smanjenje fluksa je tako povezano sa povećanjem R_F .

3.8. Čišćenje membrana

Onečišćenje membrane se otklanja zaustavljanjem procesa i čišćenjem membrane hemijskim sredstvima. Čišćenje podrazumeva uklanjanje stranog materijala sa površine i unutar same membrane. Većina istraživanja se bavila fenomenom onečišćenja mnogo više nego sa čišćenjem, mada je problem onečišćenja u praksi upravo problem pravilnog i uspešnog čišćenja membrana. Učestanost čišćenja je kritični ekonomski faktor, s obzirom da utiče na radni vek membrane [87]. Ustvari, mnogo je svrsishodnije odrediti radni vek membrane u odnosu na broj ciklusa čišćenja kojima može biti podvrgnuta bez promena karakteristika.

Membrane se mogu očistiti fizički, hemijski i biološki. Fizički se uklanjaju sve vidljive nečistoće i strane materije, hemijski sve supstance koje izazivaju onečišćenje, a biološki svi mikroorganizmi.

Nezavisno od tipa membrane, tipa materija koje izazivaju onečišćenje i sredstva za čišćenje, velika pažnja se mora preduzeti da se prilikom čišćenja ostane u granicama propisanim od strane proizvođača membrane. Ova ograničenja obuhvataju pH, temperaturu, toleranciju na hlor i peroksid. Kada se odrede granice tolerancije određenog membranskog sistema i odaberu odgovarajuća sredstva za čišćenje membrane, može se početi sa postupkom za čišćenje [88]. Glavni faktori koje treba uzeti u obzir su zapremina i koncentracija sredstva za čišćenje, kao i redosled, temperatura, protok i trajanje čišćenja.

Pošto koloidno i biološko onečišćenje imaju tendenciju da se javljaju na gornjem sloju, moraju se prvo oni očistiti. Nakon toga se uklanjaju organska i neorganska onečišćenja koja se javljaju na nižim slojevima sa drugim sredstvom za čišćenje. Između ovih koraka čišćenja potrebno je isprati membrane mlazom vode kako bi se osiguralo uklanjanje materija koje su rastvorene prvim sredstvom za čišćenje iz sistema da ne bi došlo do ponovnog taloženja u prisustvu drugog sredstva za čišćenje. Povišena temperatura često može da ubrza i poboljša proces čišćenja. Ovo je posebno tačno kada je u pitanju neorgansko onečišćenje. Rastvore za čišćenje potrebno je propuštati kroz sistem pod uslovima turbulentnog toka [89]. Posle svake faze čišćenja potrebno je isprati membrane pri čemu je najbolje koristiti meku vodu. Vrednost pH rastvora za čišćenje zavisi od tipa membrane i osobina sloja onečišćenja. Alkalna sredstva su dobra za organska jedinjenja i proteine, a kisela za neorganske soli.

3.8.1. Tehnike za poboljšanje fluksa permeata

Koncentraciona polarizacija i onečišćenje membrane dovode do gubitka permeabilnih sposobnosti membrane i smanjenja fluksa. Povećanje fluksa permeata može se postići na sledeće načine [42]:

1. predtretmanom napojnog rastvora, fizičkim (predfiltracija, centrifugiranje, dejstvo toplote) i hemijskim metodama (hemijsko taloženje, koagulacija ili flokulacija);
2. izborom membranskog materijala;

3. primenom promotera turbulencije; statički (fiksirani) promoteri: namotane fiksirane šipke sa i bez pregrada, metalne rešetke, dodaci u obliku diska, prstena ili konusa, i dinamički (slobodni) promoteri: fluidizovane čestice;
4. periodičnim povratnim ispiranjem (backwashing) – kratkotrajnim ispiranjem u određenim vremenskim intervalima komprimovanim vazduhom ili inertnim gasom, čime se podiže talog sa membrane;
5. rotacionim membranskim filterima, gde se efekat povećanja fluksa može ostvariti rotiranjem membrane ili rotiranjem elemenata postavljenih blizu nepokretne membrane; i
6. primenom vibracionih membrana.

3.9. Prednosti membranskih procesa

Obrada voda danas je nezamisliva bez membranskih tehnologija, bez obzira da li se radi o vodi za piće ili o otpadnoj vodi industrijskog ili komunalnog porekla. Reversna osmoza (RO) uspešno se već 30-tak godina primenjuje za dobijanje pitke vode desalinacijom mora, površinskih i podzemnih voda, a u poslednje vreme i za uklanjanje različitih neorganskih zagađujućih materija, pre svega nitrata, sulfata, arsena, radionuklida [90, 91]. Nanofiltracija (NF) se koristi za omekšavanje vode, ali sve više i u obradi otpadnih, jako obojenih i organski opterećenih voda, posebno voda papirne i tekstilne industrije. Ultrafiltracija (UF) i mikrofiltracija (MF) su postale vrlo interesantne, jer su uz određene modifikacije veoma efikasne za uklanjanje različitih zagađujućih materija kao i tragova sintetičkih organskih materija, zadržavajući pri tome visok fluks permeata [92].

Membranski filtracioni procesi predstavljaju efikasnu metodu obrade vode koja se ne može tretirati korišćenjem konvencionalnih metoda. Upotreba membranske filtracije nudi širok spektar prednosti za potrošače, kao i za proizvođača. S jedne strane, membranska tehnologija nudi efikasan način da se dobije vrhunski kvalitet proizvoda. Ona uklanja neželjene supstance kao što su mikroorganizmi, talozi ili sedimenti, koje imaju negativan uticaj na kvalitet proizvoda, što povećava vek trajanja finalnog proizvoda. Proces filtracije se može odvijati na normalnim uslovima bez promene faza, koja utiče na kvalitet materijala i produkata. Zbog toga je membranska tehnologija

veoma pogodna za upotrebu u farmaceutskoj, biohemijskoj i prehrambenoj industriji. S druge strane, može smanjiti neke korake u proizvodnji i doprineti povećanju prinosa, ima visok stepen selektivnosti, poboljšava kontrolu nad procesom proizvodnje i ima malu energetska potrošnju. Razvoj filtracionih tehnika još nije završen. Postoji stalni razvoj novih aplikacija zasnovanih na membranskim tehnologijama. Nove metode, posebno razvoj boljih i dugotrajnijih membrana, nudi nove perspektive korišćenja membranskih separacionih procesa [93].

Jedna od velikih prednosti membranskog sistema je da ne zahteva upotrebu hemikalija, aditiva ili materijala koji bi bili potencijalne zagađujuće materije, što smanjuje operativne troškove. Pored toga, membranska filtracija zahteva minimalnu energiju, a može biti dizajnirana tako da radi skoro bez energije, sa sistemom za pritisak koji koristi gravitaciju i tera rastvarač kroz membranu konstantnom brzinom.

Membranska filtracija ubrzano postaje uobičajena tehnologija koja se koristi za dobijanje vode za piće u razvijenim zemljama, a raste prihvatanje ovih metoda širom sveta, kao efikasnog i ekonomičnog načina za preradu vode. Takođe, primena u industriji raste, jer su membrane sada jeftinije sa boljim karakteristikama. Korist od primene membranskih procesa uključuje smanjenje operativnih troškova u odnosu na konkurentnu tehnologiju, uštedu produkata, regenerisanje sporednih produkata, uštedu vode, energije, hemikalija i dr. Osim toga, sa sve većim opterećenjem površinskih voda raznovrsnim zagađujućim materijama, kao što su hormoni, lekovi, toksične i kancerogene materije, i sve većom potražnjom za visokom kvalitetom vode od strane potrošača, korišćenje tehnologija membranske filtracije će biti budućnost prečišćavanja otpadnih voda [94].

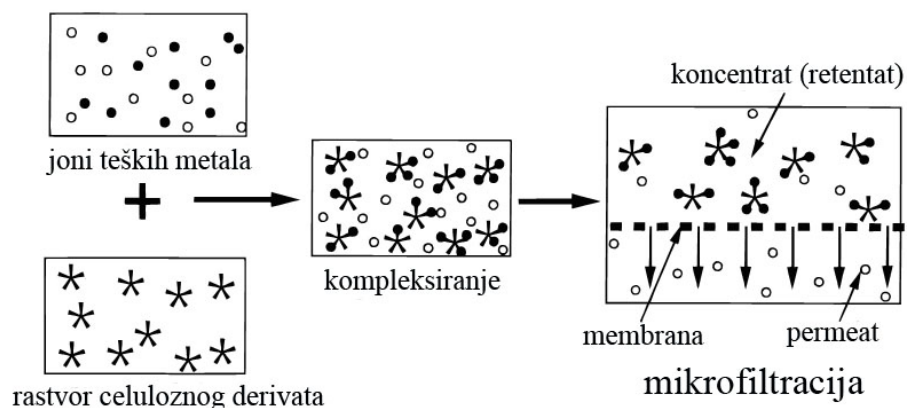
4. KOMPLEKSIRAJUĆE-MIKROFILTRACIONI PROCES

Mikrofiltracija i ultrafiltracija su membranske tehnike kojima se pomoću niskog transmembranskog pritiska uklanjaju rastvoreni i koloidni materijali. Kako su veličine pora membrana kod ovih metoda veće od jona metala rastvorenih u obliku hidratiranih jona ili kao kompleksa male molekulske mase, ovi joni lako prolaze kroz MF/UF membrane. Ukoliko se joni metala kompleksiraju sa makroligandima (tj. polimerima, koloidima ili micelama), uvećava se veličina molekula metalnog jona koji se uklanja

[95]. Kompleks metala i kompleksirajući agens mogu biti zadržani od strane membrane, dok voda i joni koji nisu kompleksirani prolaze kroz membranu [96]. Efikasno i selektivno uklanjanje metala se može postići na dva načina, korišćenjem polimernih reagenasa rastvorljivih u vodi u kombinaciji sa membranskom filtracijom (PEUF) ili korišćenjem površinski aktivnih sredstava koji grade micele u kombinaciji sa membranskom filtracijom (MEUF). Prednosti PEUF uključuju visoku efikasnost uklanjanja, visoku selektivnost vezivanja i dobijanje koncentrata metala koji se može ponovo upotrebiti. Kombinacijom kompleksiranja i mikrofiltracije dobija se efikasan, uspešan i ekonomičan postupak za prečišćavanje vode, kao i metoda za separaciju metala i njihovo koncentrisanje za analitičke ili druge svrhe [97]. U internoj bazi podataka probrano je i pregledano preko 400 radova iz oblasti uklanjanja teških metala iz vode mikro i ultrafiltracijom. MEUF je primenjena za uklanjanje jona hroma [98, 99], cinka [98, 100-103], kadmijuma [100, 104, 105], nikla [100, 102, 106, 107], bakra [98, 100, 102, 108-110] i mangana [98, 102] u prisustvu natrijum-dodecil sulfata [98, 100, 101, 103- 110], linearnog alkilbenzen sulfonata [100, 106], cetilpiridinium hlorida [99, 108], monoalkilfenol polietoksilata [107] i tritona X-100 [102, 110]. Najčešće su ispitivani uslovi uklanjanja jona Cu, Ni, Co, Cd, Zn, Hg i Pb iz vodenih rastvora, efekti pH-vrednosti, odnos koncentracija metala i kompleksirajućeg agensa, uticaj primenjenog pritiska na koeficijent zadržavanja, fluks permeata, selektivnost itd.

Poznato je da su joni metala veoma mali i da mogu lako da prođu kroz mikrofiltracione membrane. Zbog toga se ispituje mogućnost vezivanja ovih jona sa raznim kompleksirajućim agensima, a posebno su interesantni kompleksi sa makroligandima tj. molekulima velike molekulske mase. Vezivanjem jona teških metala za makroligand povećava se njegova masa i on ne prolazi kroz mikrofiltracione membrane. Na ovaj način mikrofiltracijom mogu da se uklone teški metali iz npr. otpadnih voda. O interesovanju za ovu problematiku svedoči i veliki broj radova posebno zadnjih pet godina. Veliki broj istraživanja se sprovodi u cilju iznalaženja novih kompleksirajućih agenasa, poboljšanju postojećih membrana njihovom modifikacijom [50, 51, 54-55], sintetisanju novih kompleksa, korišćenju prirodnog otpada kao adsorptivnog sredstva [111, 112] i slično. Jedinjenja sa amino, imino, hidroksi, tio grupama su veoma pogodna za kompleksiranje teških metala.

Mikrofiltracija je membranska tehnika koja se vrlo uspešno koristi za koncentrisanje i frakcionisanje rastvora makromolekula (proteina, poliaminokiselina, viših šećera) tj. rastvora jedinjenja sa velikom molekulskom masom. Kako joni teških metala imaju malu molekulsku masu oni se ne mogu ukloniti pomoću ove metode jer prolaze kroz membranu. Ukoliko se joni metala kompleksiraju sa makroligandima (tj. polimerima, koloidima i micelama), uvećava se veličina molekula jona metala koji se želi ukloniti. Kompleksi metala i kompleksirajućeg agensa mogu biti zadržani od strane membrane, dok voda i joni koji nisu kompleksirani prolaze kroz membranu. Ovakav spregnuti, kombinovani proces naziva se kompleksirajuće-mikrofiltracioni proces i prikazan je na slici 18.



Slika 18. Šema kompleksirajuće-mikrofiltracionog procesa [95]

4.1. Kompleksirajući agensi

Jedan od najvažnijih koraka u ovom procesu predstavlja izbor polimera/makromolekula koji će se koristiti kao kompleksirajući agens. Kompleksirajući agens bi trebalo da ispunjava nekoliko zahteva:

- da je efikasan u procesu vezivanja jona teških metala;
- da je specifičan tj. selektivan prema nekom od ispitivanih jona metala;
- da nije toksičan;
- da nije skup;
- da je rastvoran u vodi.

Veliki broj jedinjenja se koristio tokom godina kao kompleksirajući agens u kombinovanom kompleksirajuće-ultrafiltracionom i kompleksirajuće-mikrofiltracionom procesu. Kao kompleksirajuće sredstvo ispitivani su polivinil alkohol i sulfonovan polivinil alkohol [113-116], polivinil sulfonska kiselina [75], poliakrilna kiselina [117-121], natrijumova so poliakrilne kiseline [119, 120], polietilenimin [54, 113, 121-129], etoksi polietilenimin [130, 131], poli(4-vinilpiridin) i poli(dialildimetilamonijum) hlorid [132], hitosan [122, 125, 133-137], pektin [122, 125, 135], humus [134, 138-140], hidroksietilamino glicerol/poli(glicidilmetakrilat (PNS) i poli(4-vinil-1,3-dioksalan-2-on-ko-vinil acetat) [141], anjonski poliakrilamid [142], površinski aktivne supstance [100, 143-146], poliamonijum akrilat [147], alginat [73], poli- α -acetilaminoakrilna kiselina [148].

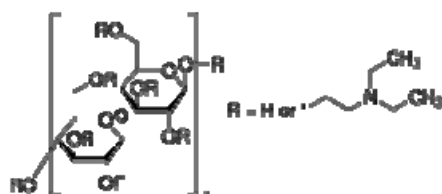
Ovde su pomenuta najčešće ispitivana jedinjenja, a izbor selektivnog i osetljivog agensa ostaje i dalje jedan od najvažnijih koraka u razvoju primenljive metode za uklanjanje teških metala iz vode. Iako postoji dosta publikacija na ovu temu, još uvek nema široke primene novih ideja u industriji.

Zbog svoje velike molekulske mase, kao i prisustva amino, karboksilnih i hidroksilnih grupa koje mogu učestvovati u procesu vezivanja i građenja kompleksa sa teškim metalima, dva derivata celuloze su izabrana kao kompleksirajući agensi u ovoj disertaciji. Takođe, naša preliminarna istraživanja pokazala su veoma dobro ponašanje DEAE celuloze (slabo anjonski izmenjivač) prema jonima teških metala, ali je trebalo ispitati različite radne parametre i efikasnost ovog agensa. Kako joni teških metala u rastvoru mogu biti prisutni i u katjonskom i u anjonskom obliku, za ispitivanje je izabrana i CMC (slabo katjonski izmenjivač). Klasifikacija na jake i slabe jonoizmenjivače zavisi od uticaja pH vrednosti na njihove kapacitete odnosno na stepen disocijacije jonoizmenjivača koji se nalazi na stacionarnoj fazi. Očigledno je da će jonoizmenjivač biti efikasan samo kad se nalazi u svom jonizovanom obliku [149].

4.1.1. Derivati celuloze

Prirodna celuloza ima lošu sposobnost adsorpcije i nisku fizičku stabilnost, jer vezanost sve tri hidrokilsne grupe na istom prstenu može izazvati sternu prepreku (sterni efekat), a takođe i hidroksilne grupe nisu lako dostupne za hemijske reakcije zbog

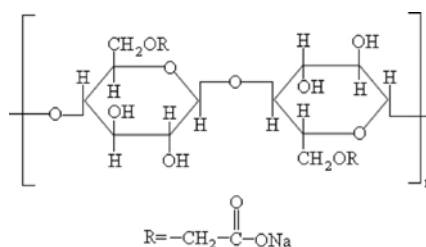
kristalnih oblasti u polimernoj matrici. Modifikacija celuloze hemijskim reakcijama kao što su eterifikacija, esterifikacija, halogenovanje i oksidacija može da poveća kapacitet adsorpcije i strukturnu stabilnost prirodne celuloze prema jonima teških metala. DEAE-celuloza se može dobiti kada se celuloza tretira sa rastvorom 2-(dietilamino)etilhlorid hidrohlorida. Molekulska struktura DEAE-celuloze je prikazana na slici 19.



Slika 19. Struktura dietilaminoetil celuloze

Dietilaminoetil celuloza (DEAE) je slabo bazni jonoizmenjivački materijal koji se koristi za separaciju proteina. Kapacitet prema malim jonima je 0,88-1,08 meq/g a prema proteinima 0,45 g/g ili 0,55-0,75 meq/g, veličina čestica 50-200 μm . Radni pH opseg je 2,0-9,5. DEAE-celuloza je jedna od najčešće korišćenih smola za jonoizmenjivačku hromatografiju koja sadrži terciarnu amino grupu sposobnu za jonizaciju i ima manje hidrosilnih grupa nego prirodna celuloza. Suprotni jon na DEAE-celulozi je Cl. DEAE-celuloza, koja je slabo bazni anjonski izmenjivač celuloze, je bila korišćena za odvajanje zlata iz razblaženog rastvora zlato-hlorida [150], kao i kadmijuma i cinka iz otpadne vode [151].

Karboksimetil celuloza (CMC) privlači veliku pažnju u razvoju hemije celuloze. CMC je polikiselina koja sadrži -COOH grupe. To je derivat celuloze rastvorljiv u vodi i struktura je opisana kao celuloza u kojoj se atomi vodonika iz hidrosilnih grupa na C2, C3 i C6 delimično zamenjuju karboksimetil grupama (slika 20).



Slika 20. Struktura natrijum-karboksimetil celuloze

Natrijumova so CMC se široko koristi u naftnoj, tekstilnoj, prehrambenoj, farmaceutskoj i drugim industrijama, kao sredstvo za zgušnjavanje, površinski aktivne materije, agens za ojačavanje papira, baterije i tako dalje. Na-KMC se široko koristi pre svega zbog svoje dobre rastvorljivosti u vodi, nedostatka toksičnosti i dobre biorazgradljivosti. Hemijska modifikacija CMC povezivanjem polifunkcionalnih reagenasa može proširiti raznovrsnost materijala sa dragocenim praktičnim karakteristikama [152]. Jedan od mogućih načina vezivanja je kompleksiranje CMC makromolekula sa polivalentnim jonima metala [M^{2+} ($^{3+}$)].

Sadržaj funkcionalnih grupa određuje stepen supstitucije (DS). Ove jonizujuće grupe su uglavnom odgovorne za ponašanje CMC u vodenim rastvorima. Helatne pozicije Na-KMC nisu samo karboksimetil grupe, već se vezivanje može odvijati preko atoma kiseonika etarske i karboksilne grupe, ali i sekundarnih hidroksilnih grupa. Takođe Na^+ joni se mogu zameniti jonima metala iz rastvora. Karboksimetil grupe polimera CMC mogu da se ponašaju kao mono ili polidentatni ligandi.

4.2. Kompleksiranje jona teških metala sa derivatima celuloze

Početak istraživanja sorpcionih procesa na celulozi i njenih derivata je vezan za 50-te godine prošlog veka. Trenutno, u literaturi postoji veći broj eksperimentalnih podataka o sorpciji jona metala od strane različitih celuloznih polimernih materijala iz vodenih rastvora njihovih soli. Nekoliko pristupa opisu jonske ravnoteže su zasnovani na korišćenju procesa jonske razmene i zakona o dejstvu mase, Gibbs-Donan-ove ravnoteže ili njenih analoga, metode statističke fizike. Većina analitičkog opisa jonske ravnoteže zasnovana je na primeni zakona o dejstvu masa. Na osnovu objavljenih podataka, može se zaključiti da različite funkcionalne grupe učestvuju u vezivanju jona metala i sorbenata na bazi celuloze. Među mogućim mehanizmima vezivanja jona metala i materijala koji sadrže celulozu su jonska razmena i kompleksiranje sa karboksilnim i hidroksilnim grupama, kao i fizička adsorpcija. Najverovatnije se uz jonsku razmenu, javlja i kompleksiranje jona Me^{2+} i funkcionalne grupe sorbenta.

Neke vrste polisaharida pokazuju izuzetnu sposobnost prema kompleksiranju katjona, posebno prelaznih jona metala, međutim, relativno malo se zna o strukturi i ravnoteži takvih "kompleksa". Postoje dva osnovna pristupa u literaturi za opis njihove

strukture. Prvi pretpostavlja da se joni metala vezuju na pojedinim lokacijama polimera i formiraju prostorno odvojene metalne centre duž kičme polimera. Drugi (koloidni model) ukazuje na to da dolazi do formiranja taloga hidroksida metala u ovim sistemima, koji je pokriven slojem polisaharida koji inhibira agregaciju čestica nano veličine. U ovom modelu, nespecifične interakcije su odgovorne za primećenu visoku rastvorljivost metalnog hidroksida. U kombinaciji ova dva, donorske grupe polisaharida deluju kao mesta za nukleaciju jona metala koji zatim dalje vezuju metalne jone preko hidroksidnih mostova. Takve interakcije rezultuju u nanostrukturama čiji oblici i veličine zavise od vrste polisaharida i svojstava rastvora kao što su pH, temperatura i odnosa metal –ligand [153].

Interakcije metal-polimer su u vezi sa karakteristikama veza. Veze mogu biti elektrostatičke ili koordinacione. U tom smislu, helatni polimeri mogu se razlikovati od polielektrolita. Interakcije polielektrolit-metal su prevashodno elektrostatičke, dok polihelatogeni formiraju koordinativne veze sa jonima metala koje su znatno više selektivne nego jonske interakcije. Iako su koordinativne veze sa jonima metala selektivnije nego jonske interakcije, takođe je primećeno da neutralne soli kao što su natrijum hlorid ili natrijum-nitrat utiču na formiranje metal-polihelatogenih kompleksa [123].

Još jedan način na koji kompleksi teških metala mogu biti formirani u matrici polisaharida je reakcijama razmene liganada. Količina metala kompleksirana sa celuloznim materijalom zavisi od tipa koliganda koji se koristi i pH rastvora kompleksa. Količina kompleksiranog metala sa celulozom nije ograničena sadržajem karboksilne grupe celuloznih materijala i visoke koncentracije jona metala mogu biti deponovane u nerastvorljive celulozne materijale [154, 155].

Postoje tri mehanizma za vezivanje jona metala i celuloze:

- a) sorpcija je istovremeno odvijanje i apsorpcije i adsorpcije. Hidratisani alkalni joni prisutni u vodenim sistemima penetriraju u celulozu izazivajući njeno bubrenje a može da dođe do razmene hidratisanog omotača sa OH grupama celuloze.
- b) elektrostatička interakcija između jona metala i celuloze javlja se u odsustvu liganada u rastvoru. Karboksilne grupe celuloze razmenjuju katjone, odnosno vodonik napušta karboksilne grupe i joni metala se vezuje umesto njega.

c) jon metala i koligand (npr. etilen-diamin, amonijak, vinska kiselina, itd) formiraju komplekse u rastvoru. U prisustvu celuloze koja deluje kao ligand, kompeticija za jon metala se javlja između liganda i koliganda. Kada je stabilnost kompleksa jona metala i koliganda dovoljno slaba, kompleksi celuloze sa jonom metala se formiraju i koligand je pušten u rastvor.

Dakle, proučavanje prirode sorpcije jona metala na celuloznim materijalima ukazuju da kao aktivne grupe polimera mogu da deluju -COOH, -OH, CO, -OPO₃N₂, -P₂O₇N₃, kao i svi atomi O na osnovnoj jedinici celuloze [156, 157]. Među mogućim mehanizmima vezivanja jona metala sa celuloznim materijalima je jonska razmena sa učešćem karboksilne i hidroksilnih grupa, kompleksiranje sa -OH grupom, -CO, jonska razmena uz kompleksiranje -COOH grupe i -OPO₃N₂, kao i fizička adsorpcija [158, 159]. Interakcija celuloze sa metalom obavlja se sa nehidratisanim i hidratisanim katjonima, kao i sa formiranjem hidrokso kompleksa sa ili bez obrazovanja vodonične veze [160, 161].

III EKSPERIMENTALNI DEO

5. PLAN EKSPERIMENTALNOG RADA

Osnovni cilj ove doktorske disertacije bio je razvoj i usavršavanje kombinovane kompleksirajuće-mikrofiltracione metode za separaciju jona metala. Ova metoda je zasnovana na principima da polimeri sa velikom molekulskom masom mogu da vezuju jone teških metala formirajući makromolekulske komplekse. Ovi kompleksi sa metalima mogu biti zadržani i koncentrisani na mikrofiltracionim membranama, dok nevezani joni metala prolaze kroz membranu. Na ovaj način mikrofiltracijom mogu da se uklone teški metali iz npr. otpadnih voda. Velika prednost kompleksirajuće-mikrofiltracione metode je visoka selektivnost separacije jona koja se može postići primenom selektivnog kompleksirajućeg sredstva.

U skladu sa gore navedenim, postavljeni su pojedinačni zadaci u disertaciji:

- Ispitati po prvi put mogućnost vezivanja i uslove reakcije jona metala sa rastvornim prirodnim makromolekulima na bazi celuloze, kao što su dietilaminoetil celuloza (DEAE) i natrijum-karboksimetil celuloza (Na-KMC). Ovi derivati celuloze korišćeni su kao kompleksirajuća sredstva za jone teških metala.
- Pratiti metodama atomske apsorpcione i ultraljubičaste spektroskopije kinetiku procesa vezivanja metala i kompleksirajućeg agensa u zavisnosti od pH vodenog rastvora, pritiska, koncentracije jona metala, koncentracije organskih jedinjenja, prisustva različitih anjona kao i jonske jačine rastvora. Utvrditi optimalne radne parametre za uklanjanje pojedinačnih jona metala iz vodenih rastvora.
- Ispitati mogućnosti separacije jona metala u smeši, selektivnosti derivata celuloze prema odgovarajućim metalima, kao i uticaj radnih parametara na efikasnost procesa. Utvrditi optimalne radne parametre za selektivnu separaciju dva ili više jona metala iz binarnih i trokomponentnih smeša.
- Ispitati permeacione i selektivne karakteristike različitih mikrofiltracionih membrana za rad sa jonima metala.

- Ispitati pojavu zaprljanosti i onečišćenja membrana i uticaj različitih postupaka čišćenja membrana na njihove permeacione i selektivne karakteristike.

Imajući u vidu da je navedena metoda definisana kao kombinacija kompleksiranja jona metala polimernim jedinjenjima i mikrofiltracije nagrađenih makromolekulskih kompleksa, eksperimentalni rad je podeljen u dva dela. U uvodnim ispitivanjima (poglavlje 6) ispitani su uslovi reakcije jona teških metala (olova, kadmijuma i cinka) sa derivatima celuloze. Ispitani su stepen supstitucije, uticaj prisutnog anjona i pH rastvora na proces kompleksiranja.

U osnovnim ispitivanjima (poglavlje 7) vršena su ispitivanja procesa mikrofiltracije makromolekulskih kompleksa jona olova, kadmijuma i cinka. Ispitivanja su rađena u laboratorijskoj ćeliji sa transferzalnim tokom koji se ostvaruje pod pritiskom struje azota. Efikasnost procesa u svim fazama eksperimentalnog rada je praćena preko koeficijenta zadržavanja metala i fluksa permeata. Osnovni parametri koji su ispitivani su bili:

- pH i jonska jačina napojnog rastvora,
- pritisak,
- koncentracija jona metala,
- vrsta i koncentracija kompleksirajućih sredstava,
- prisustvo različitih anjona,
- vrsta membranskog materijala i
- dimenzije pora membrane.

Ispitivanje kombinovanog kompleksirajuće-mikrofiltracionog procesa vršeno je za svaki metal pojedinačno, kako bi se ispitali i definisali uticaji navedenih parametara.

Pored toga, ispitivani su sistemi sa dva metala u smeši kao i smeše sva tri metala. Selektivno odvajanje jona metala iz industrijskih i otpadnih vodenih rastvora je često potrebno u hidrometalurškoj obradi metala. Procesne i otpadne vode iz industrijskih procesa (metalurgije, rudarstva, poljoprivrede, proizvodnje uglja, prirodnog gasa, papira, itd.) obično sadrže višekomponentne smeše i visoke koncentracije teških metala, kao što su joni bakra, kadmijuma, cinka, nikla, olova, hroma, itd. Selektivno razdvajanje metala sa sličnim osobinama predstavlja težak zadatak, posebno za par Cd^{2+} - Zn^{2+} .

Regenerisanje jona metala iz otpadnih voda je veoma interesantan zadatak, iz ekoloških i ekonomskih razloga. Što se tiče ekonomske tačke gledišta, kadmijum je metal čija je cena u blagom porastu, dok je olovo metal čija je cena pretrpela izrazito povećanje u poslednjih nekoliko godina. Iz tog razloga, ne postoji samo hitna potreba za efikasnom separacionom tehnikom koja može da smanji koncentraciju teških metala u industrijskim otpadnim vodama, već treba postići i visoku čistoću regenerisanih metala. Selektivno razdvajanje je praktično nemoguće u odsustvu kompleksirajućeg agensa. Kompleksiranje sa različitim ligandima može da dovede do poboljšanja separacije. Kombinacija kompleksiranja i mikrofiltracije je jedan od alternativnih procesa koji se koriste za razdvajanje teških metala.

U teorijskom delu je ukazano na veliki broj istraživanja vezanih za uklanjanje pojedinačnih jona teških metala iz vode. Iako je pokazano veliko interesovanje za korišćenje procesa ultrafiltracije i mikrofiltracije za uklanjanje teških metala jona, samo nekoliko radova se bavilo razdvajanjem jona iz smeše primenom kompleksirajuće-mikrofiltracionog procesa. U literaturi možemo naći radove o separaciji Hg/Cd ili Cd/Pb pomoću poliakrilne kiseline [162, 163], Ni/Zn ili Cu/Ni pomoću polietilenimina [123, 125], ali sistem koji sadrži mešavine kadmijuma, olova i cinka nikada dosada nije ispitivan. Cilj ovog segmenta eksperimentalnog rada je da se utvrde optimalni radni parametri za selektivnu separaciju dva ili više jona metala na primeru razdvajanja Cd, Pb i Zn iz binarnih i trokomponentnih smeša ovih metala.

Na kraju je ispitivana pojava onečišćenja membrane i postupka čišćenja i regeneracije membrana.

6. UVODNA ISPITIVANJA

6.1. POSTAVKA UVODNIH EKSPERIMENTA

6.1.1. Aparatura

Svi eksperimenti u okviru uvodnih ispitivanja rađeni su u standardnom laboratorijskom posuđu (čaše, erlenmajeri, pipete, birete i menzure).

6.1.2. Instrumenti

1. pH-metar Iskra MA 5725
2. Atomski apsorpcioni spektroskop Pye Unicam SP9, Philips, Amerika.
3. UV-VIS spektrofotometar Pharma Spec UV-1700, Shimadzu, Japan.

6.1.3. Rastvori i reagensi

1. Olovo-nitrat, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Lachema, Češka
Osnovni rastvor koncentracije $1,000 \text{ g/dm}^3$ pravi se rastvaranjem $0,7992 \text{ g Pb}(\text{NO}_3)_2$ u $500,0 \text{ cm}^3$ vode. Razblaživanjem $50,00 \text{ cm}^3$ osnovnog rastvora vodom do $1,0 \text{ dm}^3$ dobija se radni rastvor koncentracije $50,00 \text{ mg/dm}^3$.
2. Kadmijum-hlorid, $\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, Carbo Erba, Italija
Osnovni rastvor koncentracije $1,000 \text{ g/dm}^3$ pravi se rastvaranjem $1,0157 \text{ g CdCl}_2$ u $500,0 \text{ cm}^3$ vode. Razblaživanjem $50,00 \text{ cm}^3$ osnovnog rastvora vodom do $1,0 \text{ dm}^3$ dobija se radni rastvor koncentracije $50,00 \text{ mg/dm}^3$.
3. Cink-hlorid, ZnCl_2 , Lachema, Češka
Osnovni rastvor ZnCl_2 koncentracije $1,000 \text{ g/cm}^3$ pravi se rastvaranjem $2,0842 \text{ g ZnCl}_2$ u $1000,0 \text{ cm}^3$ vode. Razblaživanjem $50,00 \text{ cm}^3$ osnovnog rastvora vodom do $1,0 \text{ dm}^3$ dobija se radni rastvor koncentracije $50,00 \text{ mg/dm}^3$.

4. Olovo-acetat, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Kemika, Zagreb
Osnovni rastvor koncentracije $1,000 \text{ g/dm}^3$ pravi se rastvaranjem $0,9155 \text{ g}$ $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u $500,0 \text{ cm}^3$ vode. Razblaživanjem $50,00 \text{ cm}^3$ osnovnog rastvora vodom do $1,0 \text{ dm}^3$ dobija se radni rastvor koncentracije $50,00 \text{ mg/dm}^3$.
5. Kadmijum-acetat, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Kemika, Zagreb
Osnovni rastvor koncentracije $1,000 \text{ g/dm}^3$ pravi se rastvaranjem $1,1856 \text{ g}$ $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u $500,0 \text{ cm}^3$ vode. Razblaživanjem $50,00 \text{ cm}^3$ osnovnog rastvora vodom do $1,0 \text{ dm}^3$ dobija se radni rastvor koncentracije $50,00 \text{ mg/dm}^3$.
6. Cink-acetat, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Geca Kon A.D, Beograd
Osnovni rastvor $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ koncentracije $1,000 \text{ g/cm}^3$ pravi se rastvaranjem $3,3570 \text{ g}$ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u $1000,0 \text{ cm}^3$ vode. Razblaživanjem $50,00 \text{ cm}^3$ osnovnog rastvora vodom do $1,0 \text{ dm}^3$ dobija se radni rastvor koncentracije $50,00 \text{ mg/dm}^3$.
7. Natrijum-karboksimetil celuloza (Na-KMC), Hemijska industrija „Milan Blagojević“, Lučani
Radni rastvor, koncentracije $0,5 \text{ g/dm}^3$ se priprema rastvaranjem $0,500 \text{ g}$ supstance u $1,0 \text{ dm}^3$ vode.
8. Hlorovodonična kiselina, HCl ($0,5 \text{ mol/dm}^3$, $1,0 \text{ mol/dm}^3$ i $2,0 \text{ mol/dm}^3$)
9. Pufer $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$
10. Azotna kiselina, HNO_3 , 1 %
11. Natrijum-hidroksid, NaOH
12. Fenolftalein.

6.1.4. Analitičke metode primenjene za praćenje procesa kompleksiranja

Za određivanje stepena supstitucije korišćena je standardna volumetrijska metoda kiselo-bazne titracije uz fenolftalein kao indikator.

Za praćenje reakcije između jona teških metala i Na-KCM korišćena je ultraljubičasta spektroskopija u opsegu $190\text{-}400 \text{ nm}$. UV-VIS spektrofotometrija je fizičko-hemijska metoda koja se koristi za kvalitativnu ili kvantitativnu analizu uzoraka i određivanje kinetike. Kvalitativna analiza podrazumeva identifikaciju čiste komponente, detektovanje prisustva ili odsustva pojedinačnih molekula u rastvoru ili

identifikaciju pojedinačnih funkcionalnih grupa (kao što su karbonilna, aromatična ili nitro), aktivnih u UV-VIS oblasti (200-400 nm ili 400-800 nm).

6. 2. OPIS EKSPERIMENATA

6.2.1. Određivanje stepena supstitucije

Već je napomenuto da se celuloza sastoji od molekula glukoze, od kojih svaki sadrži tri hidroksilne (-OH) grupe. Sadržaj funkcionalnih grupa je određen stepenom supstitucije (DS). Stepen supstitucije predstavlja prosečan broj supstituisanih hidroksilnih grupa, teorijski maksimum je 3,0 ali je u praksi najčešće manji. U slučaju natrijum karboksimetil celuloze, stepen supstitucije predstavlja broj Na koji je zamenio -OH grupe i u praksi je najčešće između 0,4-1,5 [157]. Vrednost DS određuje rastvorljivost Na-KMC. Ove grupe, sposobne za jonizaciju, su uglavnom odgovorne za ponašanje Na-KMC u vodenim rastvorima. Brojne tehnike se koriste da se odredi DS vrednost, od klasičnih [164-170] do modernih [171-178].

Stepen supstitucije je određen po sledećem postupku: odmereno je 4,0 g uzorka, preneto u erlenmajer od 250,0 cm³ i dodato 75,0 cm³ 95 % etanola. Rastvor je mešan 5 minuta, a zatim je dodato 5,0 cm³ azotne kiseline, rastvor promešan i zagrejan do ključanja. Rastvor se pusti da ključa 5 min, a zatim se dalje meša na sobnoj temperaturi 10 min. Zatim je dekantovan kroz guč pomoću vakuum pumpe i ispran nekoliko puta sa 80 % etanolom (zagrejanim na 60°C), a talog je potom ispran bezvodnim metanolom. Guč je sušen 3h na 105°C i potom ohlađen u eksikatoru. Oko 1,0-1,5 g suve Na-KMC je rastvoren u 100 cm³ vode, dodato je 25 cm³ rastvora natrijum-hidroksida (0,3 M), zatim promešano i zagrejano do ključanja 15-20 min da se sve rastvori. Zagrejani rastvor titrisan je sa 0,3 M HCl uz fenolftalein kao indikator.

6.2.2. UV karakterizacija uticaja prisutnog anjona na proces kompleksiranja

Za snimanje UV spektara pripremljeni su rastvori na sledeći način: otpipetirano je po 25,00 cm³ rastvora cink-hlorida, olovo-nitrata i kadmijum-hlorida, dodata Na-

KMC koncentracije $75,0 \text{ mg/dm}^3$, rastvori su mešani na magnetnoj mešalici sat vremena i zatim je izvršeno snimanje u opsegu 190-400 nm. Snimanje je vršeno u kvarcnoj kiveti od 1,0 cm, a kao referentni rastvor je korišćena destilovana voda. Isti postupak je ponovljen sa rastvorima cink, olovo i kadmijum acetata. Takođe, izvršeno je snimanje rastvora Na-KMC koncentracije $75,0 \text{ mg/dm}^3$ bez prisustva jona metala.

6.2.3. UV karakterizacija uticaja pH rastvora na proces kompleksiranja

Na primeru rastvora cink-hlorida i cink-acetata ispitan je uticaj pH na formiranje kompleksa i apsorbanciju. Za snimanje spektara pripremljeni su rastvori na sledeći način: otpipetirano je po $25,00 \text{ cm}^3$ rastvora cink-hlorida/cink-acetata, dodata Na-KMC koncentracije $75,0 \text{ mg/dm}^3$ i podešena pH vrednost na 3,0, 6,0 i 8,0, rastvori su mešani na magnetnoj mešalici sat vremena i zatim je izvršeno snimanje u opsegu 190-400 nm. Snimanje je vršeno u kvarcnoj kiveti od 1,0 cm, a kao referentni rastvor je korišćena destilovana voda.

6.3. REZULTATI I DISKUSIJA

6.3.1. Određivanje stepena supstitucije

Stepen supstitucije je izračunat prema sledećim jednačinama [170]:

$$A = \frac{BC - DE}{F} \quad \text{i} \quad DS = \frac{(0,162) \cdot A}{1 - (0,058 \cdot A)}$$

gde je:

A - miliekvivalent utrošene kiseline po gramu uzorka.

B - zapremina dodatog NaOH, cm^3 .

C - koncentracija NaOH, mol/dm^3 .

D - zapremina utrošene HCl, cm^3 .

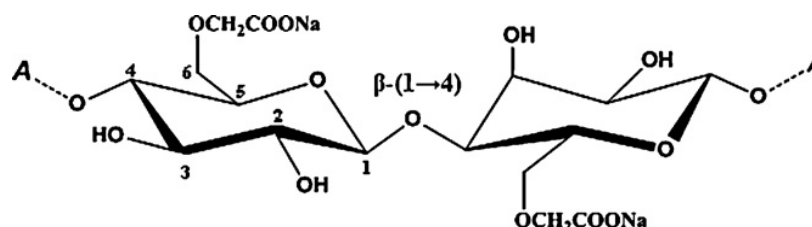
E - koncentracija HCl, mol/dm^3 .

F - masa uzorka, g.

162 - molekulska masa anhidrovane jedinice glukoze.

58 - neto povećanje u anhidrovanoj jedinici glukoze za svaku supstituisanu karboksimetil grupu.

Za uzorak Na-KMC koja je korišćena u ovom radu je po opisanom postupku određena vrednost DS od 0,75 što ukazuje na prisustvo jedne karboksimetil grupe za svaku anhidroglukoznu jedinicu. Shodno tome strukturna formula dve susedne monomerne jedinice Na-KMC može se predstaviti kao na slici 21.

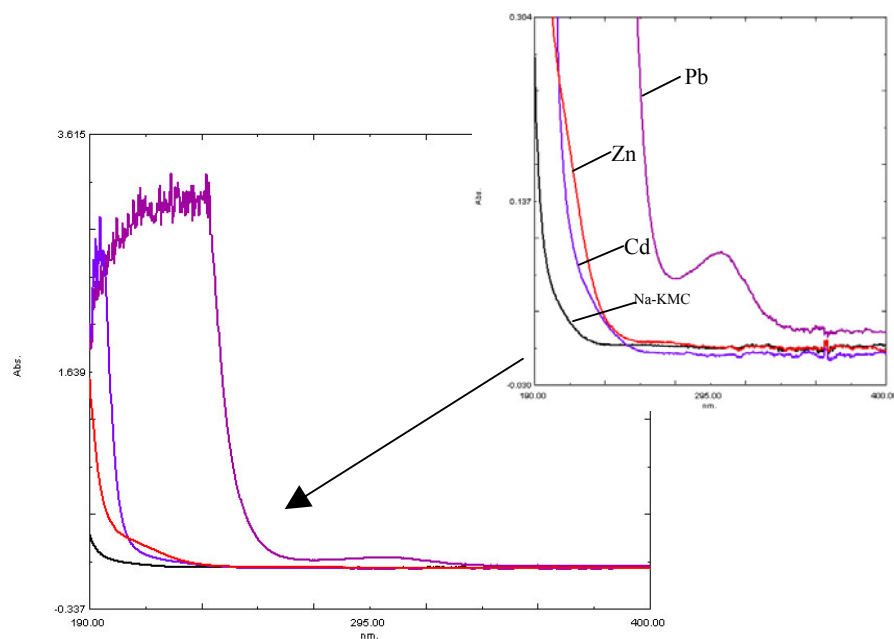


Slika 21. Izgled Na-KMC sa DS 0,75

6.3.2. UV karakterizacija uticaja prisutnog anjona na proces kompleksiranja

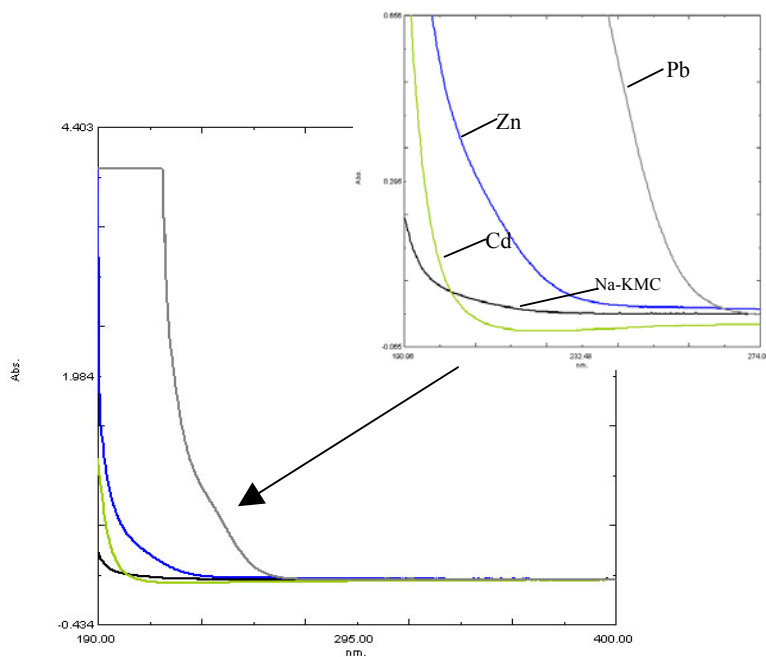
UV spektri čiste Na-KMC i sa jonima metala Zn^{2+} , Pb^{2+} i Cd^{2+} u prisustvu anjona jakih kiselina – hloridi i nitrat (slika 22) i anjona slabe kiseline – acetat (slika 23), snimani su u vodenim rastvorima. Formiranje kompleksa bilo je moguće pratiti u ultraljubičastoj oblasti. Poređenje UV spektara čiste supstance u odsustvu i u prisustvu jona metala pomaže da se identifikuju promene u karakterističnim trakama mogućih helatnih grupa u toku kompleksiranja.

Na slici 22 za čist Na-KMC, zbog prisustva karbonilnih grupa u Na-KMC na UV spektru se uočava maksimalna apsorpcija na 191 nm. Kada su snimani rastvori Na-KMC sa jonima teških metala uočava se da dolazi do pomeranja položaja pika ka većim talasnim dužinama. Kriva apsorpcije se značajno povećava u nizu $Pb > Cd \geq Zn$, što ukazuje da Na-KMC reaguje sa jonima metala i da dolazi do nastajanja novih veza. Ovo ponašanje je jaka indikacija da dolazi do kompleksiranja Na-KMC i formiranja metal–Na-KMC kompleksa [179].



Slika 22. UV spektar čiste Na-KMC i kompleksirane sa ZnCl₂, CdCl₂ i Pb(NO₃)₂

Najveće pomeranje pika je zabeleženo u rastvoru olova, gde je takođe uočena pojava malog pika na 295 nm koji se može pripisati prisustvu nitratnog jona u rastvoru.

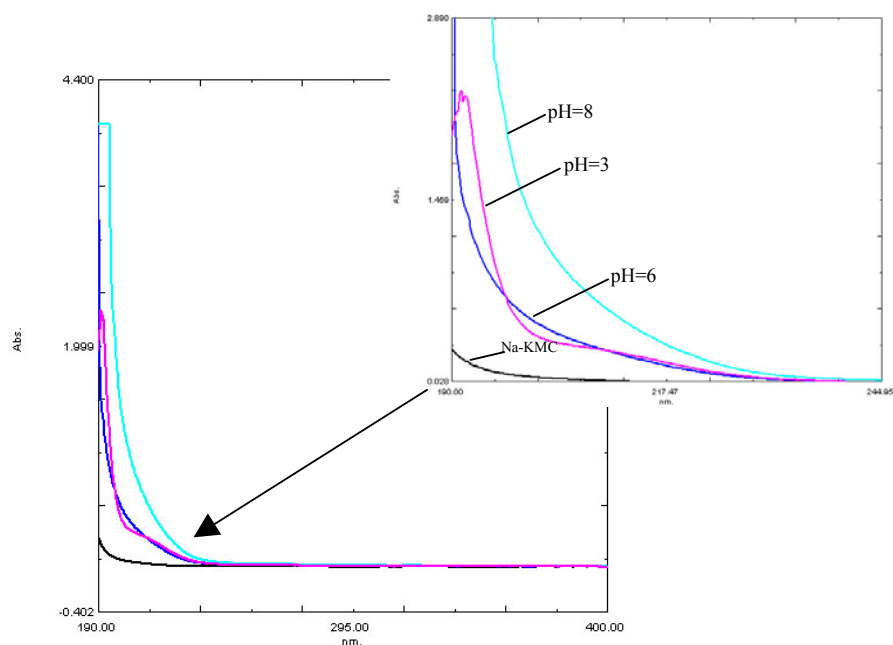


Slika 23. UV spektar čiste Na-KMC i kompleksirane sa Zn(CH₃COO)₂, Cd(CH₃COO)₂ i Pb(CH₃COO)₂

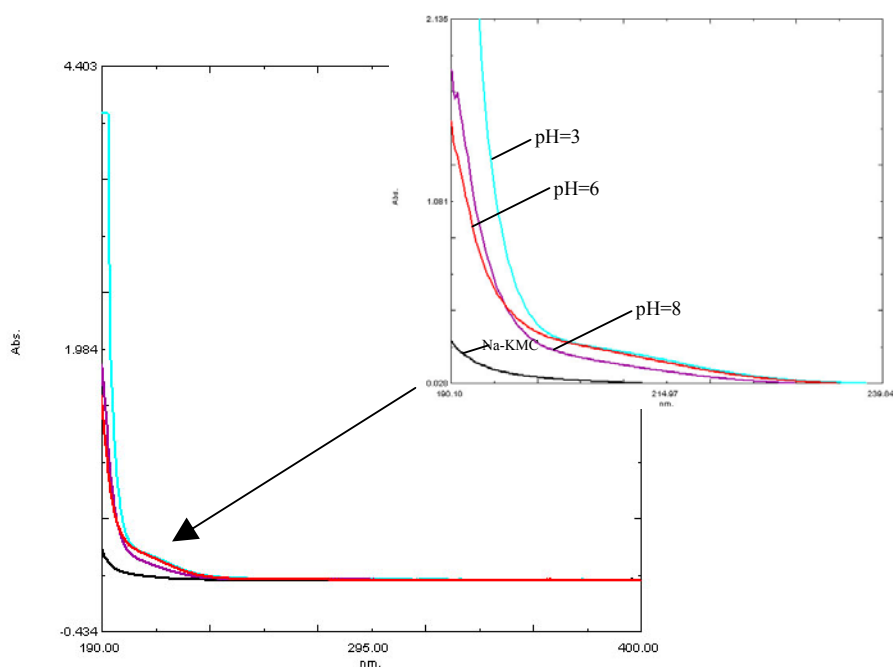
Kod rastvora Na-KMC i metala koji sadrže acetatni jon primećuje se slično ponašanje. Usled strukturnih promena u molekulu dolazi do pomeranja pikova u odnosu na čist Na-KMC, ali su vrednosti manje nego u prethodnom slučaju (slika 23). Dobijeni rezultati i spektri su u saglasnosti sa podacima iz literature koji su dobijeni za različite metale kao što su nikel [180], bakar i molibden [181], kobalt i aluminijum [182], bakar [161].

6.3.3. UV karakterizacija uticaja pH rastvora na proces kompleksiranja

Na slikama 24 i 25 predstavljeni su UV spektri rastvora Na-KMC i Zn (hlorid i acetat) koji su dobijeni u vodenim rastvorima, sa regulisanjem pH vrednosti dodavanjem kiseline ili baze. Može se videti da se opseg apsorpcije karbonil grupe sa promenom pH vrednosti širi i pomera ka većim vrednostima (195-210 nm),. Pomeranje apsorpcionog pika kao i njegovog inteziteta ukazuje na strukturne promene u molekulu do kojih dolazi usled nastanka novih veza sa jonima metala. Zn gradi labave komplekse sa hidroksilnim grupama glukoze na C2 ili C3 položajima. Na ovo ukazuje apsorpcija na 200-210 nm.



Slika 24. UV spektar čiste Na-KMC i kompleksirane sa $ZnCl_2$ na različitim pH vrednostima



Slika 25. UV spektar čiste Na-KMC i kompleksirane sa $Zn(CH_3COO)_2$ na različitim pH vrednostima

Na osnovu spektara, može se zaključiti da anjoni takođe imaju veliki uticaj na proces kompleksiranja. U slučaju hlorida do najvećih strukturnih promena dolazi u kiseljoj, a kod acetata u baznoj sredini. Do povećanja apsorbancije apsorpcione trake dolazi zbog uvođenja auksohromnih grupa kao što su OH, OR, OCH_3 u kiseljoj sredini ili antiauksohromne grupe CO koja deluje u baznoj sredini.

Da bi se u potpunosti razumeo i sagledao kompleksirajuće-mikrofiltracioni proces potrebno je detaljno proučiti mehanizam vezivanja jona metala sa polimerima. Neophodno je radne rastvore posmatrati kao izuzetno kompleksan sistem. Pri tome treba imati u vidu: oblike u kojima se metal pojavljuje, što zavisi od njegove hemijske prirode; uslove sredine (pH vrednost, jonska jačina); prisustvo kompleksirajućih agenasa; zatim mehanizme mogućih paralelnih (neželjenih) reakcija koje mogu uticati na koncentraciju metala, kao što su precipitacija, jonska izmena, rastvaranje hidroksida, adsorpcija i sl.

Teški metali se mogu ukloniti zahvaljujući svojoj koordinacionoj sposobnosti sa jedne strane i, sa druge strane, postojanju donor atoma (-O, -N, -S) na makroligandima preko kojih se formiraju stabilni asocijati tipa kompleksa. Joni metala mogu biti vezani za površinu sorbenta pomoću nekoliko mehanizama, uključujući kompleksiranje, jonsku razmenu, obrazovanje helatnih jedinjenja, adsorpciju i koordinaciju [183]. Međutim,

kada sorbenti sadrže funkcionalne grupe kao što su $-C=O$, $-NH_2$ i $-OH$, glavni mehanizmi za sorpciju jona metala samo su kompleksiranje i jonska razmena. Najvažnije karakteristike olova, cinka i kadmijuma su prikazane u tabeli 2.

Tabela 2. Odabrane karakteristike cinka, kadmijuma i olova [183]

	Zn	Cd	Pb
Atomski broj	30	48	82
Relativna atomska masa	65,38	112,41	207,2
Elektronska konfiguracija	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Jonizacione energije, kJ/mol	906,1 (1)	867,78 (1)	715,4 (1)
	1733,3 (2)	1631,42 (2)	1450,0 (2)
	3831,7 (3)	3616,30 (3)	3080,7 (3)
Atomski poluprečnik, nm	0,135	0,155	0,175
Kovalentni poluprečnik, nm	0,125	0,148	0,147
Jonski poluprečnik, nm	0,074	0,097	0,133
Hidratisani poluprečnik, nm	0,430	0,426	0,401
Elektronegativnost Pauling-u	1,65	1,69	2,33

Cink i kadmijum se razlikuju od drugih d-metala jer imaju potpuno popunjene d-orbitale tj. nemaju valentne d-elektrone i slični su sa neprelaznim metalima. Za građenje veze koriste samo spoljašnje s-elektrone (valentni elektroni) što ih čini sličnim zemnoalkalnim metalima. S obzirom da je atomski poluprečnik cinka manji, a jonizacione energije veće u odnosu na elemente IIA grupe, on je hemijski manje aktivan u odnosu na ove elemente i ima manje izražen metalni karakter. Cink deli jednu zajedničku osobinu sa prelaznim elementima i to je tendencija da formira veliki broj stabilnih kompleksa ne samo sa donatorskim O ligandima, veći i sa N- i S-donatorskim ligandima i sa halogenidima, pseudohalogenidima i cijanidima. Zink gradi veliki broj kompleksnih jedinjenja u kojima ima koordinacioni broj 4 i 6, pri čemu je u sastavu kompleksnih anjona ili u sastavu kompleksnih katjona. Kadmijum se ponaša slično cinku i pokazuje višestruko koordinacione sposobnosti, dajući od jednostavnih Cd²⁺ do kompleksnih 1D, 2D i 3D polimernih struktura. Elektronska konfiguracija atoma olova pokazuje da ima četiri valentna elektrona. Relativno male vrednosti jonizacionih energija pokazuju da olovo ima metalni karakter, ali manje izražen u odnosu na elemente I i II grupe. Jedinjenja olova sa oksidacionim brojem +2 su stabilnija. Olovo

gradi kompleksna jedinjenja (sa oksidacionim brojem +2 i +4 u kojima ima koordinacione brojeve 4 i 6). Najznačajnija jedinjenja su hidrokso i halogeno kompleksna jedinjenja. Hidratirani cink (II) i kadmijum (II) joni (d^{10}) imaju pravilnu oktaedarsku konfiguraciju, dok na strukturu hidratiranih jona olova (II) ($d^{10}s^2$) snažno utiče usamljeni elektronski par, dajući komplekse sa niskom simetrijom [183].

Kako nekoliko faktora ili parametara mogu da doprinesu vezivanju jona metala, Nieboer i McBride su predložili koncept kovalentnih indeksa za metalne jona, koji je kompleksan parametar izražen kao Xm^2r , gde je Xm elektronegativnost i r jonski poluprečnik [184]. Kasnije je uveden princip tvrdih i mekih jona metala (Pirson; Nieboer i Ričardson), prema kome se joni metala mogu svrstati u tri grupe (klasa A, klasa B i granična) na osnovu veličine konstanti nastajanja kompleksa. Predloženo je da termin "teški metali" bude napušten u korist klasifikacije koja razdvaja metalne jone u klasu A (donorski afinitet prema kiseoniku), klasu B (donorski afinitet prema sumporu/azotu) i graničnu (ili srednju) klasu [185]. Ova klasifikacija se odnosi na osobine atoma i karakteristike rastvora jona metala. Da bi objasnilo različito kompleksirajuće ponašanje katjona i liganada sa aspekta davanja i prihvatanja elektronskog para, Ralf Pirson je razvio princip podele na Tip A i Tip B. Pirson je je klasifikovao Luisove kiseline i Luisove baze kao tvrde, granične ili meke kao što je prikazano u tabeli 3.

Tabela 3. Pirsonova klasifikacija [184]

Klasifikacija Luisovih kiselina		
Tvrde - klasa A	Meke – klasa B	Granične
H^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , Se^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} , As^{3+} , Ti^{4+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , I^{7+} , I^{5+} , Cl^{7+} , CO_2 , SO_3 , R_3C^+	Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Cu^+ , Cs^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Tl^+ , Tl^{3+} , I^+ , I_2 , Br^+ , Br_2 , RH_3	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , SO_2
Klasifikacija Luisovih baza		
Tvrde - klasa A	Meke – klasa B	Granične
H_2O , OH^- , F^- , Cl^- , NO_3^- , NH_3 , RNH_2 , N_2H_4 , CO_3^{2-} , CH_3COO^- , ClO_4^- , NO_3^- , ROH , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , RO^-	R_2S , RSH , RS^- , I^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, R_3P , R_3As , $(RO)_3P$, CN^- , RNC , CO , C_2H_4 , C_6H_6	$C_6H_5NH_2$, C_5H_5N , N_3^- , Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , N_2

Prema Pirsonovom HSAB (Hard/Soft Acid/Base) principu tvrde kiseline vole da se vezuju sa tvrdim bazama i meke kiseline vole da se vezuju sa mekim bazama.

Moderna verzija klasifikacije jona metala [186] se neznatno razlikuje od Pirsonove klasifikacije iz 1963 i neki od jona se mogu podeliti u sledeće klase:

tvrdi joni: Al^{3+} , Be^{2+} , Ca^{2+} , Ce^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , H^+ , In^{3+} , K^+ , La^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Sc^{3+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} , U^{4+} and Zr^{4+} ;

granični joni: Bi^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ir^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Ru^{2+} , Sn^{2+} and Zn^{2+} ; i

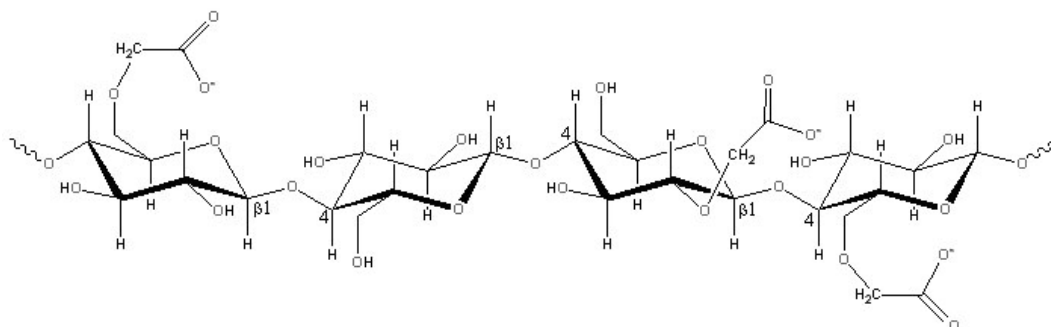
meki joni: Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Cu^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Tl^+ and Tl^{3+} .

Kompleksna jedinjenja koja nastaju između katjona klase A i ligandata sa N, O ili F donorskim atomom su vrlo stabilna, a veza je prvenstveno elektrostatičke prirode. U slučaju katjona klase B sa P, S ili Cl donorom nastaju takođe stabilna kompleksna jedinjenja, ali je veza kovalentne prirode.

Za proučavanje sorpcije jona teških metala i celuloze i njenih derivata iz vodenih rastvora elektrolita i da bi se utvrdili mogući mehanizmi sorpcionog procesa potrebno je poznavati fizičko-hemijska svojstva polimernih sorbenata na bazi celuloze, osobine vodenih rastvora, kao i podatke o efektima na sorpcionu ravnotežu različitih faktora kao što su priroda metala, sastav polimera, pH, temperature, itd.

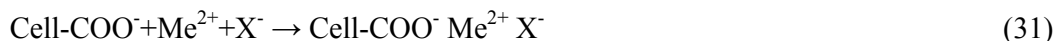
Pretpostavljeni mehanizam formiranja kompleksa sa Na-KMC

Na slici 26 prikazan je izgled jonizovane Na-KMC koja stupa u reakciju sa jonima metala.

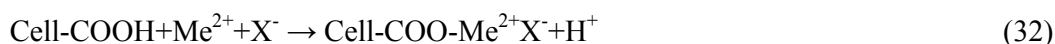


Slika 26. Izgled jonizovanog makromolekula Na-KMC

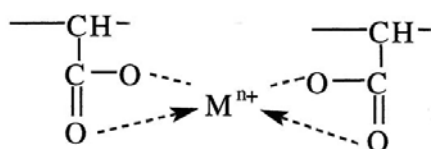
Mehanizam jonske razmene na višim pH sledi jednačinu (31).



Ova reakcija se odvija na višim pH, gde je koncentracija negativno naelektrisanih karboksilnih grupa visoka. Na nižim pH, dolazi do delimične protonacije celuloze, tako da se stepen disocijacije karboksilne grupe smanjuje. Reakcija se može odvijati i po jednačini (31) i po jednačini (32).



Slika 27 ilustruje formiranje kompleksa metala sa Na-KMC.



Slika 27. Formiranje kompleksa sa Na-KMC

Kiseline pospešuju hidrolizu glikozidne veze, celuloza hidrolizuje u kiselom rastvoru, prvo nasumičnim cepanjem glikozidnih veza uz stvaranje kraćih lanaca, do konačno potpune razgradnje na glukozu.

Do formiranja veze između katjona i hidroksilnih grupa celuloze može doći preko mono adsorbovanih molekula vode, koji su uključeni u koordinacionu sferu jona metala u isto vreme formirajući vodoničnu vezu sa -OH grupama polimera. Oko ove teze postoje oprečna mišljenja, tj. učešće vode u gradnji veze zavisi od metala koji se ispituju. Za reakciju između alkalnih i zemnoalkalnih metala konstatovano je da polarizovani molekuli vode učestvuju u vezivanju katjona sa funkcionalnim grupama sorbenta. Istovremeno, učešće vode u mehanizmu sorpcije za vezivanje Ca^{2+} , Mn^{2+} i Cu^{2+} i celuloznih polimera negiraju autori, prema kojima joni metala koji se vezuju za celulozu nisu hidratizani [156].

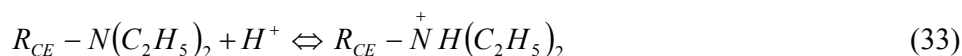
Na-KMC može da sadrži obe negativno naelektrisane (karboksilatne i alkoholatne) i neutralne (alkoholne i etarski kiseonik) donorske grupe, dok je kiseonik potencijalni koordinacioni atom. Na osnovu prikaznih rezultata može se uočiti da efikasnost kompleksiranja i uklanjanja pojedinačnih jona metala iz vode opada u nizu $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$. Ovakav redosled se mogao očekivati s obzirom da olovo i cink pripadaju graničnoj klasi i imaju izražen afinitet prema kiseoniku, dok kadmijum ima mali afinitet

prema kiseoniku i slabije se vezuje. Na osnovu hemijske prirode funkcionalnih grupa celuloze (-OH, -O-, -CO, -COOH) koje sadrže usamljene parove elektrona na atomima kiseonika, pretpostavlja se da se sorpcija jona prelaznih metala iz rastvora odvija kroz kompleksiranje sa elektronskim grupama liganada i ovo je dominantan mehanizam za vezivanje jona cinka i olova. Pomoću UV spektroskopije potvrđeno je formiranje kompleksa između metala i Na-KMC preko karboksilne grupe. Na osnovu eksperimentalnih rezultata i karakteristika kadmijuma, zaključeno je da je dominantni mehanizam vezivanja ovog jona jonska izmena sa jonima Na^+ . Zbog toga je realno očekivati da koeficijent zadržavanja kadmijuma u kompleksirajuće-mikrofiltracionom procesu bude niži nego cinka i olova.

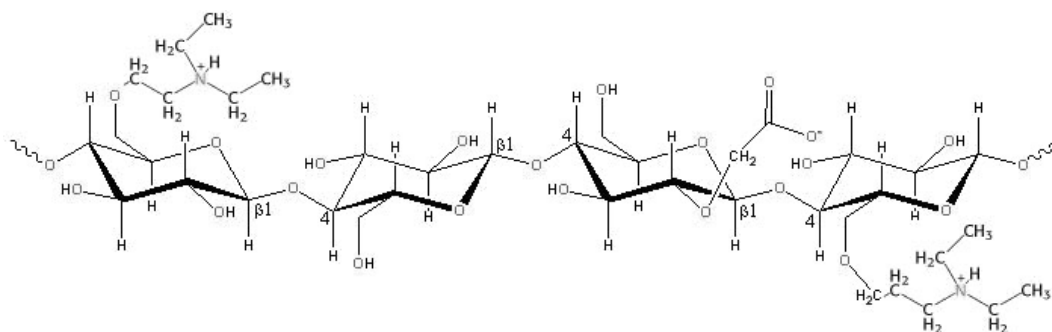
Po analogiji sa prethodnom diskusijom mogu se razmatrati mehanizmi vezivanja jona teških metala sa derivatom celuloze DEAE.

Pretpostavljeni mehanizam formiranja kompleksa sa DEAE

Amino grupa dietilaminoetil celuloze može da reaguje sa H^+ u skladu sa jednačinom (33):



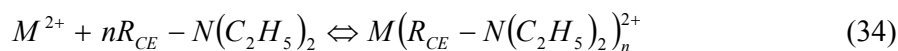
Na slici 28 je prikazan izgled jonizovanog makromolekula DEAE.



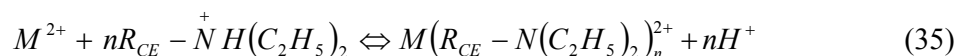
Slika 28. Izgled jonizovanog makromolekula DEAE

Poznato je da je neprotonovan hitozan, imajući nedeljiv par elektrona na atomu azota sposoban da formira donorske veze sa nezasićenim prelaznim metalima. Na osnovu toga, može se očekivati slično ponašanje DEAE zbog prisustva amino grupa.

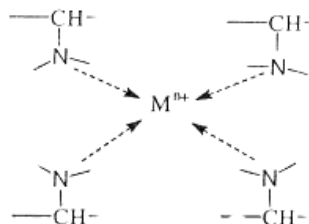
Takođe, dve deprotonovane -OH grupe celuloze u C2 i C3 položaju mogu da deluju kao helatni ligandi. Kompleksirajući proces je prikazan jednačinom (34):



Kombinacija jednačina (33) i (34) daju jednačinu (35):



Prema jednačini (35), povećanje pH povećava formiranje kompleksa. Na višim pH, amino grupe su dostupnije i mogu lakše da koordiniraju sa metalnim jonima. Na niskim pH mali procenat amino grupa je deprotonovan, dok sa porastom pH raste i procenat deprotonovanih grupa. To znači da postoji jaka konkurencija između jona metala i protona za vezivanje sa elektronskim parovima u amino grupama DEAE. Ovo takmičenje jona metala je favorizovano na višim pH vrednostima, tako da se efikasno vezivanje metalnih jona na aktivnim mestima polimera odvija na visokim pH. Grafički se pretpostavljeni mehanizam formiranja kompleksa može prikazati kao na slici 29.



Slika 29. Formiranje kompleksa sa DEAE

Interakcija derivata celuloze sa metalom se može odvijati sa učestvovanjem nehidratiranih i hidratiranih katjona, kao i hidroksido kompleksa sa ili bez obrazovanja vodoničnih veza. Svi joni metala formiraju hidrate u vodenom rastvoru, okružujući se sa velikim brojem molekula vode. Lakoća sa kojom joni metala formiraju hidrate se povećava sa povećanjem naelektrisanja i sa smanjenjem poluprečnika. Jonski poluprečnik jona cinka (0,074 nm) je manji od jona kadmijuma (0,097 nm), pa joni cinka imaju tendenciju da lakše formiraju hidrate. Efekti hidrolize utiču na reakciju kompleksiranja između metala i DEAE, zbog činjenice da se amino grupe prisutne u DEAE ne mogu lako povezati sa hidrolizovanim jonima metala zahvaljujući konkurentnim reakcijama između OH⁻ jona i amino grupa. Poznato je da je u bilo kojoj grupi periodnog sistema stabilnost hidrata najveća za najmanji jon, dok je broj molekula

vode koja se vezuje najveći za velike jone. Kadmijum i cink pripadaju grupi IIB i kadmijum ima veći jonski poluprečnik u odnosu na cink, pa se može pretpostaviti da joni kadmijuma vezuju veću količinu molekula vode u poređenju sa cinkom i kao posledica bi trebalo da sposobnost vezivanja jona cinka bude veća od kadmijuma.

7. OSNOVNA ISPITIVANJA

Posle uvodnih ispitivanja koja su pokazala da Na-KMC reaguje sa jonima metala i da se formiraju metal-Na-KMC kompleksi, pristupilo se ispitivanju procesa mikrofiltracije formiranih makromolekulskih kompleksa teških metala. Eksperimenti su koncipirani tako da se najpre odrede optimalni uslovi za uklanjanje pojedinačnih metala iz otpadnih voda, a zatim za razdvajanje dvokomponentnih i trokomponentnih vodenih smeša jona teških metala. Na kraju su rađena ispitivanja sa različitim membranama da bi se ispitala i definisale njihove karakteristike za primenu u kombinovanom kompleksirajuće-mikrofiltracionom procesu. Kroz membrane je propuštan više serija vodenih rastvora makromolekulskih kompleksa metala sa ciljem da se utvrdi stepen i tip onečišćenja. Takođe, membrane su podvrgnute čišćenju i ponovnom korišćenju da bi se ispitala efikasnost procesa čišćenja kao i da li je došlo do promena u permeacionim i selektivnim karakteristikama samih membrana.

7.1. POSTAVKA OSNOVNIH EKSPERIMENTA

7.1.1. Aparatura

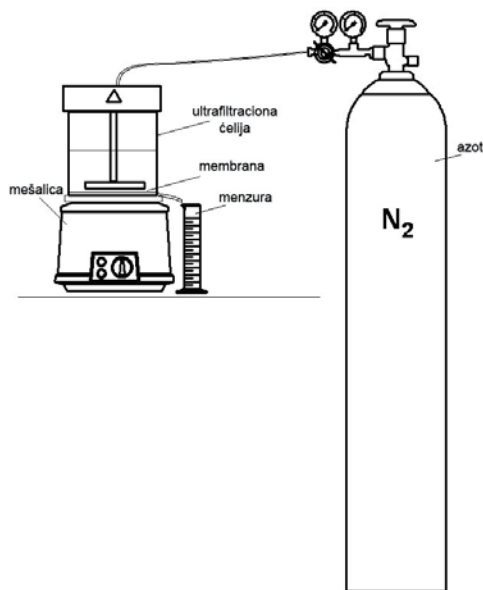
Svi eksperimenti u okviru ispitivanja su rađeni u ćeliji Millipore model 8050 (slika 30 b), zapremine 50,0 cm³, sa mešanjem od 300 opm (preporučeno od strane proizvođača).

Tabela 4. Karakteristike ultrafiltracione ćelije Millipore 8050

Kapacitet ćelije (cm ³)	50,0
Minimalna radna zapremina (cm ³)	2,5
Prečnik membrane (mm)	44,5
Efektivna površina membrane (cm ²)	13,4
Zadržana zapremina (cm ³)	0,5

<u>Dimenzije:</u>	
Baza (cm)	7x7
Visina (cm)	9,8
Težina prazne ćelije (g)	220
Maksimalni radni pritisak	500 kPa

Izgled kompletne aparature je prikazan na slici 30 a.



a)



b)

Slika 30. Izgled a) aparature za mikrofiltraciju i b) ćelije Millipore 8050

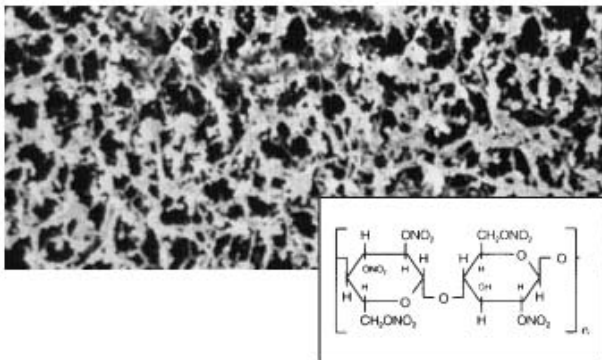
7.1.2. Instrumenti

1. pH-metar Iskra MA 5725
2. Hronometar
3. Atomski apsorpcioni spektroskop Pye Unicam SP9. Philips, Amerika.
4. Uređaj za određivanje ukupnog ugljenika (TOC) LabTOC 2100, Z Astro, Nemačka.
5. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) Mira3XMU FEG-SEM, Teskan, Češka.

7.1.3. Membrane

Tokom eksperimentalnog rada korišćene su mikrofiltracione Whatman celulozno acetatne, Whatman celulozno nitratne i Versapor poliakrilne membrane sledećih karakteristika:

Celulozno – acetatne membrane koriste se za filtraciju vodenih rastvora. Kod



celulozno-acetatnih membrana kombinovani su visoki protok i termička stabilnost sa vrlo niskim adsorptivnim osobinama, tako da su ove membrane izuzetno pogodne za korišćenje kod filtracije pod pritiskom. Membranski filteri sa prečnikom pora 0,2 μm su dobar izbor za sterilnu filtraciju vodenih rastvora, kao što su hranjivi mediji, puferi i serumi.

Tabela 5. Specifikacije celulozno-acetatnih membranskih filtera

Hemijska kompatibilnost	Otporni na vodene rastvore, pH 4-8, mnoge alkohole, ugljovodonike i ulja.
Protok za vodu prema DIN 58355	Prosečna vrednost po cm^2 površine kod $\Delta p = 1$ bar (100 kPa, 14,5 psi):
	69 cm^3/min za 0,45 μm veličine pora
Materijal	Celuloza-acetat
Sterilizacija	Autoklaviranjem na 121°C ili 134°C γ -zračenjem, suvim zagrevanjem ili etilen- oksidom.
Termalna stabilnost	Maksimum 180°C
Debljina	190 μm

Versapor® Membranes

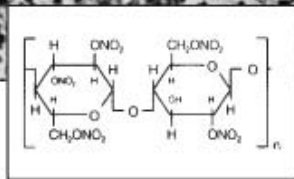
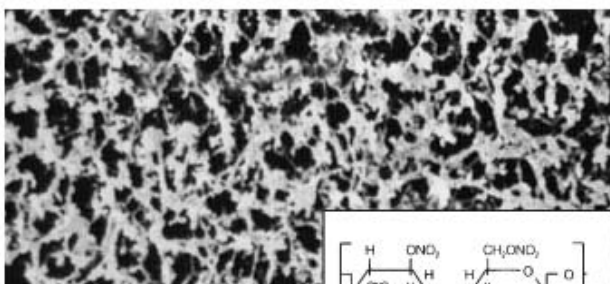
Versapor poliakrilne membrane su sastavljene od akrilnog kopolimera nanetog na podlogu od najlona, čime se dobijaju visoko mikroporozne hidrofилne membrane.

Versapor membrane su namenjene za procese koji zahtevaju filter sa odličnim retencionim osobinama u kombinaciji sa zateznom čvrstoćom od preko 3000 psi. Proizvode se u raznim veličinama i različitim prečnika pora. Mogu se sterilisati pomoću UV ili gama zračenje, 70% alkohola ili etilen-oksikom.

Tabela 6. Specifikacije poliakrilnih membranskih filtera

Protok za vodu	Prosečna vrednost po cm^2 površine kod $\Delta p = 520\text{mm Hg}$:
	44 cm^3/min za 0,45 μm veličine pora
Ekstrakcija vodom	Manje od 3%
Materijal	Akrični kopolimer
Sterilizacija	UV ili γ -zračenjem, 70% alkohol ili etilen- oksikom.
Termalna stabilnost	Maksimum 88°C
Debljina	190 μm

Celulozni-nitrat je standardni materijal za membrane filtere, koji nudi širok raspon

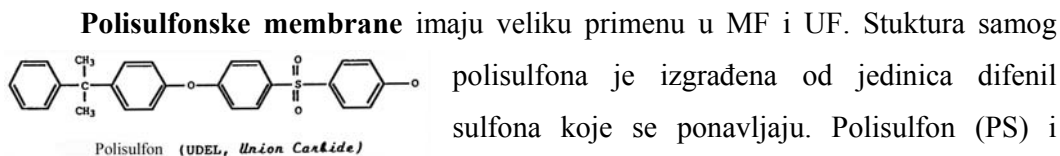


veličine pora, od 8 μm do 0,45 μm . Veće veličine pora (8 μm , 5 μm , 3 μm) se koriste za hemotaksiju i zadržavanje ćelija, veličina 0,45 μm za sakupljanje čestica. Upotreba za predobradu uzoraka, testiranje čestica i hemotaksiju. Visoka nespecifična adsorpcija čini

celulozno-nitratne membrane vrlo pogodnima za dijagnostičke kitove. Adsorpcija se smanjuje sa povećanjem veličine pora.

Tabela 7. Specifikacije celulozno-nitratnih membranskih filtera

Hemijska kompatibilnost	Otporni na vodene rastvore, pH 4-8, mnoge alkohole, ugljovodonike i neke rastvarače.
Ekstrakcija vodom	Manje od 1%
Protok za vodu prema DIN 58355	Prosečna vrednost po cm^2 površine kod $\Delta p = 1$ bar (100 kPa, 14,5 psi):
	69 cm^3/min za 0,45 μm veličine pora
Materijal	Celuloza-nitrat
Sterilizacija	Autoklaviranjem na 121°C, γ -zračenjem (25 kGy) ili etilen-oksikom.
Termalna stabilnost	Maksimum 130°C
Debljina	130 μm



Ovo može biti od velike koristi u fermentaciji i biotehnologiji gde se sterilnost postiže temperaturnim tretmanom na 121°C; široki opseg pH 1-13; zadovoljavajuća otpornost prema hlору, mada duže izlaganje većim količinama hlora dovodi do oštećenja membrane; jednostavna proizvodnja membrana u različitim konfiguracijama i modulima; široki opseg veličina pora pogodnih za MF i UF, opsega od 1 nm do 0,2 μm u komercijalnim modulima; dobra hemijska otpornost prema alifatičnim ugljovodonicima, halogenovanim ugljovodonicima, alkoholima i kiselinama. S druge strane, ne pokazuju veliku otpornost prema aromatičnim ugljovodonicima, ketonima, etrima i estrima. Glavna mana PS i PES je hidrofobnost što dovodi do jake tendencije da reaguju sa različitim rastvorenim supstancama čineći ih sklonim onečišćenju.

7.1.4. Rastvori i reagensi

Pored rastvora i reagenasa čije je pripremanje opisano u poglavlju 6.1.3., u osnovnim eksperimentima je korišćen još samo:

1. Natrijum-hipohlorid, NaOCl, koncentracije 150 ppm.

7.1.5. Analitičke metode primenjene za praćenje kompleksirajuće-mikrofiltracionog procesa

Za određivanje koncentracije jona teških metala u vodenim rastvorima primenjena je metoda atomske apsorpcione spektroskopije (AAS). Kadmijum je određivan na 228,9 nm sa osetljivošću metode 0,01 mg/dm³, olovo na 283,3 sa osetljivošću metode 0,10 mg/dm³, a cink na 213,9 sa osetljivošću metode 0,01 mg/dm³

Koncentracija organske faze u vodenom rastvoru posle mikrofiltracije je određena merenjem koncentracije ukupnog i organskog ugljenika. Da bi se odredio ukupni neorganski ugljenik uzorak je zakišljen sa fosfornom kiselinom u prskalici. Time se neorganski ugljenik pretvara u CO₂ koji se uklanja iz uzorka u gas/tečno separatoru iz koga se odvodi u atmosferu. Uzorak, koji sada sadrži samo organski ugljenik, se ispumpava iz separatora u UV reaktor. U reaktoru se meša sa nosećim gasom (kiseonik) i natrijum persulfatom. Dolazi do oksidacije na povišenoj temperaturi i uzorak se prevodi u CO₂. Gas se ponovo odvaja od uzorka na separatoru ali se ne ispušta u atmosferu već preusmerava na CO₂ NDIR detektor i meri koncentracija CO₂ koja je srazmerna koncentraciji organskog ugljenika u uzorku. Kalibracioni dijagram se dobija merenjem serije standardnih rastvora kalijum hidrogen ftalata.

Karakterizacija membrana pre i posle mikrofiltracije vršena je primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). To je jedna od najviše korišćenih metoda u karakterizaciji materijala. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM - scanning electron microscope) je vrsta mikroskopa koja uz pomoć snopa elektrona visoke energije koji interaguje sa površinom uzorka, daje signal na osnovu koga se stiču informacije o topografiji, sastavu i drugim svojstvima ispitivanog uzorka. Zbog vrlo uskog elektronskog snopa, SEM mikrofotografije imaju vrlo veliku dubinu u polju što daje karakterističan trodimenzionalni prikaz koristan za razumevanje površinske strukture. SEM mikroskopi omogućavaju istraživanje mikrostrukture nevidljivih ljudskom oku uvećanjem i do 500 000 puta. Slika površine uzorka se kod modernih SEM instrumenata vidi na monitoru i može se sačuvati na računaru. Da bi se uzorak mogao posmatrati SEM-om, mora bar po površini biti električno provodan i ne sme akumulirati elektrostatičko naelektrisanje na površini. Uzorci koji ne provode struju se prevlače ultratankim slojem elektroprovodnog materijala, najčešće zlata. Na ovaj način se osim povećanja provodljivosti površine, pojačavaju signal i rezolucija.

Tokom eksperimentalnog rada vršena su snimanja membrana pre i posle mikrofiltracije i višestrukog korišćenja.

7.2. OPIS EKSPERIMENATA

Svi eksperimenti u okviru osnovnih ispitivanja izvedeni su na sobnoj temperaturi (20°C) i to na sličan način, uz izvesne male razlike od slučaja do slučaja, koje će biti naznačene na odgovarajućem mestu. Način izvođenja eksperimenata bio je sledeći:

U čaše od 50,0 cm³ preneto je po 25,0 cm³ radnih rastvora pojedinačnih metala (olova, kadmijuma ili cinka), kao i smeše dva metala (olovo/cink i kadmijum/cink), odnosno po 30,0 cm³ trokomponentne smeše (olovo, kadmijum i cink) odgovarajućih koncentracija. pH je podešavano na željenu vrednost i dodata je određena zapremina rastvora kompleksirajućeg sredstva (DEAE ili Na-KMC) odgovarajuće koncentracije. Rastvori su mešani jedan čas na magnetnoj mešalici. Nakon toga su rastvori preneti u komoru mikrofiltracione ćelije (slika 30 b), u koju su postavljane različite membrane po vrsti materijala i dimenzija pora. Uvođenjem azota pod pritiskom u ćeliju izazivano je proticanje permeata kroz membranu. Pritisak je podešavan u opsegu od 100 do 400 kPa. Mereno je vreme proticanja zapremine permeata od 20,0 cm³ kroz membranu. Permeat je sakupljen u meskolben i izmerena je koncentracija jona metala na AAS na odgovarajućoj talasnoj dužini. Pre svakog sledećeg eksperimenta u ćeliju je stavljena nova, nekorišćena membrana.

Da bi se ispitala pojava onečišćenja membrane i primena odgovarajućih postupaka čišćenja membrane, proces mikrofiltracije je izvođen u serijama od nekoliko propuštanja napojnih rastvora kroz istu membranu, nakon čega je vršeno čišćenje korišćenih membrana različitim sredstvima (destilovana voda, hlorovodonična kiselina i smeša azotna kiselina/natrijum-hidroksid/natrijum hipohlorit). Nakon čišćenja, membrane su ponovo korišćene čime je ispitano da li je došlo do promena u njihovim permeacionim i selektivnim karakteristikama. Ispitivanja celulozno acetatnih i celulozno nitratnih membrana su vršene u zavisnosti od:

- pH vrednosti rastvora,
- tipa i koncentracije kompleksirajućeg agensa,
- početne koncentracije metala,
- prisustva različitih anjona,
- mešanja rastvora.

7.3. REZULTATI I DISKUSIJA

Glavni kriterijumi za ocenu mikrofiltracionog procesa su koeficijent zadržavanja i fluks permeata. Posle određivanja koncentracije jona metala u permeatu, koeficijent zadržavanja, R , se izračunava po jednačini (36):

$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_f} \right) 100 \quad (36)$$

gde je c_p masena koncentracija komponente u permeatu a c_f masena koncentracija komponente u napojnoj smeši.

Fluks permeata se definiše kao:

$$J = \frac{V}{A \tau} \quad (37)$$

gde je J fluks, V zapremina permeata, A efektivna površina membrane i τ vreme.

Na osnovu eksperimentalnih podataka određivani su koeficijent zadržavanja i fluks permeata u zavisnosti od:

- primenjenog pritiska,
- pH napojnog rastvora,
- koncentracije kompleksirajućeg agensa,
- početne koncentracije metala,
- jonske jačine rastvora, i
- korišćenih mikrofiltracionih membrana.

7.3.1. Ispitivanje uklanjanja pojedinačnih jona teških metala iz vode

Uticaj pritiska na fluks i koeficijent zadržavanja ispitivan je tako što je rađeno sa rastvorima jona olova, kadmijuma i cinka koncentracije 50,0 mg/dm³ na pH=9 i sa poliakrilnom (PA) membranom dimenzije pora 0,2 μm. Koncentracija kompleksirajućih agenasa (DEAE i Na-KMC) je bila 75,0 mg/dm³. Rezultati merenja prikazani su u Tabelama 8 (DEAE) i 9 (Na-KMC).

Tabela 8. Zavisnost koeficijenta zadržavanja i fluksa od pritiska ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$, $pH=9,0$)

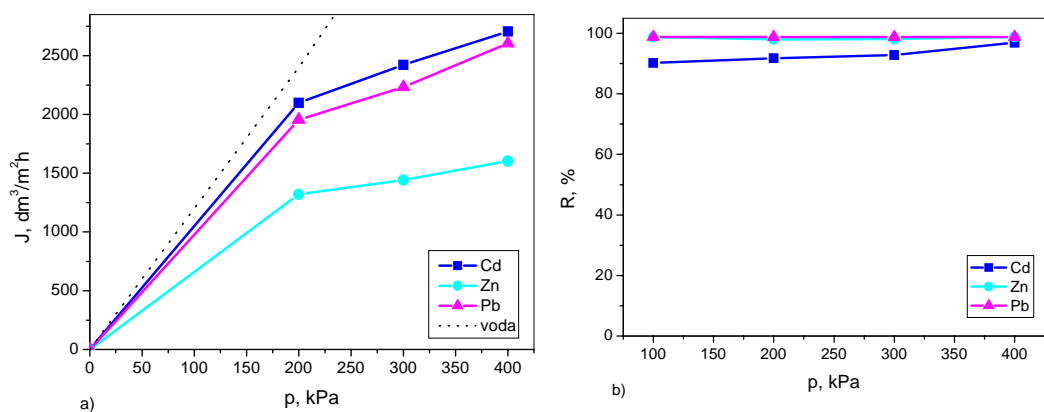
p , kPa	A	c , mg/dm ³	c_p , mg/dm ³	R , %	t , s	J , dm ³ /m ² h
ZnCl₂						
100	0,058	0,55	0,64	98,7	45,66	1176,7
200	0,080	0,85	0,98	98,0	40,72	1319,7
300	0,072	0,8	0,93	98,1	37,25	1442,4
400	0,034	0,45	0,52	98,9	33,53	1602,7
Pb(NO₃)₃						
100	0,001	0,5	0,6	98,8	34,37	1563,5
200	0,001	0,5	0,6	98,8	27,49	1954,4
300	0,001	0,5	0,6	98,8	24,06	2233,6
400	0,001	0,5	0,6	98,8	20,62	2605,9
CdCl₂						
100	0,332	4,2	4,9	90,2	29,55	1818,1
200	0,260	3,5	4,1	91,8	25,60	2099,3
300	0,229	3,1	3,6	92,8	22,19	2421,8
400	0,134	1,3	1,51	96,9	19,86	2705,9

Tabela 9. Uticaj pritiska na fluks i koeficijent zadržavanja metala ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$)

p , kPa	t , s	J , dm ³ m ⁻² h ⁻¹	A	c_p , mg/dm ³	R , %
CdCl₂ na pH=8,15					
50	19,78	2716,0	0,250	37,8	24,4
100	10,00	5373,1	0,210	31,8	36,4
150	6,90	7787,1	0,240	36,5	27,0
200	5,60	9594,9	0,230	34,8	30,4
Cd(CH₃COO)₂ na pH=8,15					
50	16,00	3358,2	0,160	24,1	51,8
100	8,10	6633,5	0,165	25,0	50,1
150	6,00	8955,2	0,155	23,2	53,6
200	5,00	10746,3	0,145	21,5	57,0
Pb(NO₃)₂ na pH=8,50					
50	88,67	606	0,038	10,7	78,6
100	47,01	1143	0,031	10,3	79,4
150	34,67	1550	0,028	10,0	80,0
200	24,76	2170	0,041	12,4	75,2

Pb(CH ₃ COO) ₂ na pH=8,50					
50	73,50	731	0,043	12,8	71,0
100	37,21	1444	0,036	9,6	75,0
150	28,69	1873	0,025	8,3	82,8
200	19,78	2716	0,030	14,1	79,4
ZnCl ₂ na pH=8,29					
50	55,00	976,9	0,246	20,4	58,1
100	19,78	2716	0,224	20,1	59,9
150	13,00	4133,2	0,186	15,5	68,3
200	10,00	5373,1	0,226	18,9	62,2
Zn(CH ₃ COO) ₂ na pH=8,29					
50	47,00	1143,2	0,290	22,9	67,3
100	16,00	3358,2	0,196	16,3	69,1
150	11,00	4884,7	0,190	15,8	66,3
200	8,10	6633,5	0,201	16,8	59,1

Varijacija fluksa u slučaju mikrofiltracije kompleksa metala sa DEAE je prikazana na slici 31 a. Fluks permeata se smanjuje u odnosu na fluks čiste vode, naročito u slučaju cinka. Po obliku krive može se zaključiti da nema oštre promene u izgledu krive zavisnosti fluksa od pritiska, dok je fluks i dalje mala funkcija pritiska pri većim pritiscima.



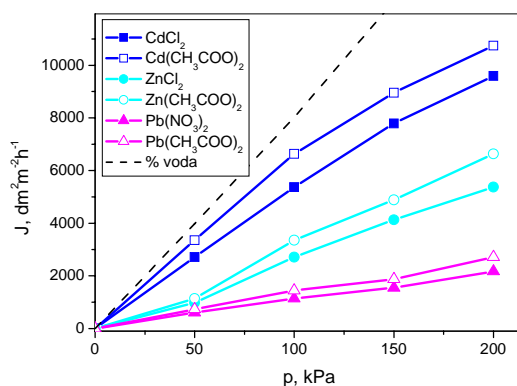
Slika 31. Zavisnost a) fluksa i b) koeficijenta zadržavanja od pritiska

($c_{Me}=50,0$ mg/dm³, $c_{DEAE}=75,0$ mg/dm³, $PA=0,2$ μ m, pH=9,0)

U početku, fluks se linearno povećava sa pritiskom (slika 31 a). Čim čestice počnu da se deponuju na membrani, stopa porasta fluksa opada, ali je i dalje mala funkcija pritiska pri većim pritiscima. Ovo ukazuje da se javlja koncentraciona polarizacija, ali kako se ne postiže plato može se zaključiti da gel polarizacioni efekat nije dominantan za polimer u ispitivanom opsegu pritiska. Za dalji rad izabran je pritisak od 300 kPa (viši pritisak nije izabran zbog ograničenja ćelije) na kome se postižu visoke vrednosti fluksa i koeficijenta zadržavanja.

Na osnovu slike 31 b može se zaključiti da koeficijent zadržavanja ne zavisi od pritiska na ispitivanom pH i da je stabilnost nastalih kompleksa metala sa DEAE velika.

Na slici 32 prikazana je zavisnost fluksa permeata od pritiska za slučaj mikrofiltracije kompleksa metala sa Na-KMC. Pokazano je da prisustvo polimera utiče na fizičke osobine rastvora, što izaziva značajno smanjenje flukseva rastvora metala u odnosu na fluks čistog rastvarača (dejonizovana voda), posebno za rastvore olova, što je evidentno sa slike 32. Ovaj pad je posledica povećanja viskoznosti napojnog rastvora u poređenju sa čistom vodom i pojavom malog onečišćenja membrana. U datim eksperimentalnim uslovima nije evidentna pojava koncentracione polarizacije, jer je zavisnost fluksa od transmembranskog pritiska skoro linearna [119].



Slika 32. Zavisnost fluksa od pritiska ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$)

Iz Tabele 9 može se videti da se vrednosti koeficijenata zadržavanja metala ne menjaju značajno sa porastom pritiska. Za dalji rad i ispitivanje uticaja ostalih radnih parametara izabrana je vrednost od 100,0 kPa.

Uticaj pH na fluks i koeficijent zadržavanja ispitivan je tako što je rađeno sa rastvorima olova, kadmijuma i cinka koncentracije $50,0 \text{ mg/dm}^3$ kompleksiranih sa rastvorima DEAE i Na-KMC koncentracije $75,0 \text{ mg/dm}^3$ u opsegu pH od 1,8 do 9. Rezultati merenja su prikazani u Tabelama 10 (DEAE) i 11 (Na-KMC)..

Tabela 10. Zavisnost koeficijenta zadržavanja od pH ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=300 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ } \mu\text{m}$)

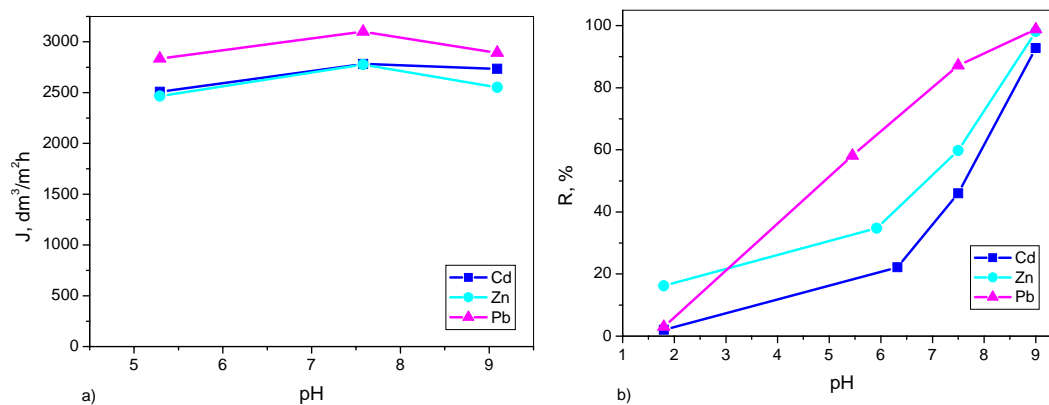
pH	A	c, mg/dm ³	c _p , mg/dm ³	R, %
ZnCl₂				
1,80	1,003	36,0	41,9	16,2
5,92	0,954	28,0	32,6	44,3
7,50	0,510	17,4	20,1	59,8
9,00	0,072	0,8	0,93	98,1
Pb(NO₃)₃				
1,80	0,216	45,8	49,6	0,4
5,45	0,097	18,0	20,9	58,1
7,57	0,167	5,5	6,4	87,2
9,00	0,001	0,5	0,6	98,8
CdCl₂				
1,80	1,225	46,0	49,8	0,2
6,32	1,006	38,0	38,9	22,2
7,58	0,108	23,3	27,0	46,0
9,00	0,229	3,1	3,6	92,8

Tabela 11. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od pH rastvora ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ } \mu\text{m}$)

pH	A	c _p , mg/dm ³	R, %
CdCl₂			
2,45	0,168	33,5	33
3,96	0,134	29,2	41,6
6,56	0,247	27,3	45,4
8,05	0,071	7,9	81,8
Cd(CH₃COO)₂			
2,45	0,139	27,5	45,0
3,96	0,126	25,8	48,4
6,56	0,190	21,1	57,8
8,05	0,093	10,1	83,8

Pb(NO₃)₂			
2,17	0,045	38,8	22,2
4,13	0,044	37,9	24,2
5,30	0,033	14,2	71,6
8,36	0,040	13,8	72,4
Pb(CH₃COO)₂			
2,36	0,047	40,5	19,0
4,23	0,041	35,3	29,4
5,40	0,030	12,9	74,2
8,50	0,055	9,5	81,0
ZnCl₂			
2,34	0,212	35,3	29,3
3,73	0,200	33,4	33,2
6,37	0,250	21,5	58,4
8,29	0,248	20,2	59,4
Zn(CH₃COO)₂			
2,34	0,350	29,4	41,3
3,73	0,188	31,6	36,7
6,37	0,246	20,5	59,1
8,29	0,179	14,9	70,2

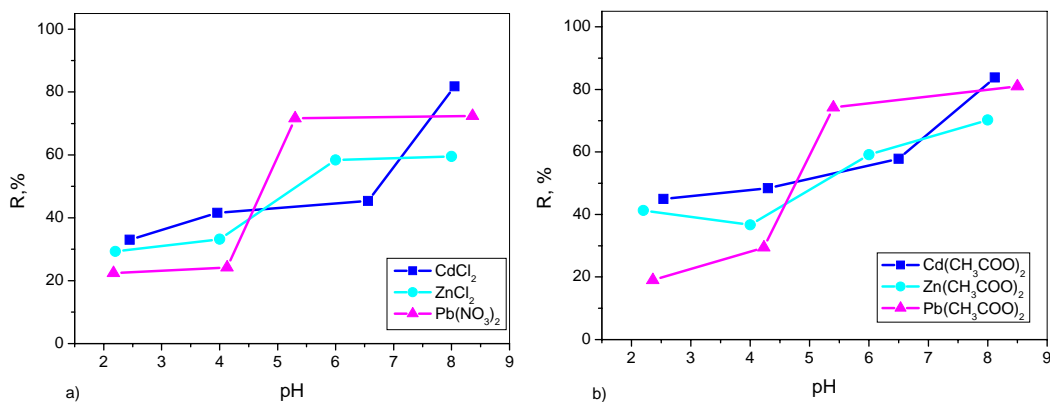
Utjecaj pH na fluks i koeficijent zadržavanja jona metala kompleksiranih sa DEAE iz vodenih rastvora pomoću poliakrilnih mikrofiltracionih membrana su prikazane na slici 33 a i b. Malo smanjenje fluksa permeata pri višim pH vrednostima može se pripisati početku nastanka hidroksida metala.



Slika 33. Zavisnost a) fluksa i b) koeficijenta zadržavanja od pH
($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=300 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$)

Osnovni parametri koji utiču na kompleksiranje datog jona metala sa određenim polimerom su povezane sa sastavom rastvora (pH, koncentracija polimera i dr.) Drugi faktori koji takođe mogu da utiču na koeficijent zadržavanja metala, su temperatura, pritisak i tip membrane. Formiranje kompleksa metala i liganda zavisi od pH vrednosti. Na nižim pH, dolazi do delimičnog protonovanja celuloze, tako da se stepen disocijacije karboksilne grupe smanjuje. Povećanjem pH, stepen disocijacije karboksilne grupe se povećava, favorizuje se formiranje kompleksa, čime se povećava koeficijent zadržavanja. Kao što se vidi sa slike 33 a to je eksperimentalno potvrđeno. Može se videti da se koeficijent zadržavanja metalnog jona povećava sa povećanjem pH vrednosti, dostižući maksimalnu vrednost za $\text{pH} \geq 7$. Koeficijent zadržavanja metala veoma zavisi od pH zbog boljeg vezivanja jona metala sa polimernim ligandima na višim pH vrednostima (slika 33 b). Kako pH raste, afinitet i stabilnost kompleksa DEAE-metal se povećava.

Na slici 34 prikazan je uticaj vrednosti pH rastvora u opsegu 2,0-9,0 na koeficijent zadržavanja jona metala u slučaju njihovog kompleksiranja sa Na-KMC. Efikasnost uklanjanja jona metala se povećava sa povećanjem pH vrednosti, što utiče na raspodelu i polielektrolita i metalnih vrsta i njihovih odgovarajućih konstanti stabilnosti kompleksiranja. Viskoznost rastvora natrijum karboksimetil celuloze je u najstabilnijem stanju kada je pH vrednost u opsegu 6,5-9,0.



Slika 34. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od pH rastvora
($c_{\text{Me}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ } \mu\text{m}$)

Primećen je jak uticaj pH rastvora na koeficijent zadržavanja sva tri metala u kompleksirajuće-mikrofiltracionom procesu. Porast pH dovodi do povećanja koncentracije deprotonovanih karboksilnih grupa, čime se favorizuje formiranje makromolekularnih kompleksa polimer-metal, kao i naknadno povećanje koeficijenta zadržavanja jona metala. Kao što se može videti na slici 34, koeficijent zadržavanja olova raste sa povećanjem pH vrednosti, svoj maksimum dostiže na $\text{pH} > 5,0$, a zatim ostaje nepromenjen sa povećanjem pH do vrednosti 9,0. Sa povećanjem pH vrednosti, sve više karboksimetil grupa postepeno disosuje i gradi kompleks sa jonima cinka. Pri niskim pH vrednostima, koeficijenti zadržavanja jona metala su prilično niski, jer su karboksilne grupe protonovane i formiranje kompleksa nije favorizovano. Takođe, javlja se konkurencija između jona metala i protona za aktivnim mestima na polimeru. Veliki broj H_3O^+ jona se vezuje, sprečavajući jone metala da formiraju komplekse sa Na-KMC. Međutim, koeficijenti zadržavanja jona metala su veći od 0, jer dolazi do agregacije polimernih molekula na površini membrane što može da predstavlja dodatni otpor prolasku jona metala kroz membranu [119]. Na osnovu dobijenih rezultata, može se očekivati da na pH vrednostima većim od 8,0 sva tri metala budu uklonjena ukoliko bi bili prisutni zajedno u rastvoru. Takođe, na nižim pH vrednostima moglo bi se postići selektivno uklanjanje jona metala.

Na-KMC je anjonski naelektrisan polisaharid. U blisko neutralnoj i baznoj sredini, karboksimetil grupe disosuju, a zatim grade kompleks sa jonima metala. Ovo zapažanje se može pripisati odnosu pK_a Na-KMC i pH vodenog rastvora. Prema Niu, mnogi organski molekuli, kao što je Na-KMC imaju $\text{pK} \sim$ veći od 2 a prema Han-u Na-KMC ima pK_a manju od 5,0. Dakle, na pH ispod 5,0, Na-KMC se ponaša kao kiselina. Drugim rečima, velika količina H_3O^+ zauzima poziciju da spreči jone metala da formiraju komplekse sa Na-KMC. Za očekivati je da vezivanje metala bude nisko. Sa povećanjem pH vrednosti, sve više i više karboksimetila postepeno disosuje i gradi komplekse sa jonima metala. Dakle, pH vodenog rastvora treba da bude veća od 5,0 da bi došlo do potpuno formiranja kompleksa Na-KMC-metal. Na pH ispod 2 ili blizu tog pH, može da dođe do razlaganja kompleksa odnosno regeneracije kompleksirajućeg agensa. Ove pretpostavke su eksperimentalno potvrđene kako se može videti na slici 34 a i b za kadmijum, olovo i cink.

Uticaj koncentracije jona metala na različitim pH vrednostima na fluks i koeficijent zadržavanja ispitivan je tako što je rađeno sa rastvorima olova, kadmijuma i cinka, početne koncentracije u opsegu od 10,0 do 70,0 mg/dm³, pH rastvora u opsegu od 5,29 do 9,01 i sa kompleksirajućim sredstvima DEAE i Na-KMC, koncentracije 75,0 mg/dm³. Rezultati merenja i vrednosti koeficijenta zadržavanja za slučaj DEAE su prikazani u tabeli 12.

Tabela 12. Zavisnost koeficijenta zadržavanja od koncentracije metala ($c_{DEAE}=75,0$ mg/dm³, $p=300$ kPa, $PA=0,2$ μ m)

c_f , mg/dm ³	c_p , mg/dm ³	R, %	c_p , mg/dm ³	R, %	c_p , mg/dm ³	R, %
ZnCl₂						
pH=6,12		pH=7,5		pH=9,02		
10,0	9,00	82,0	7,00	86,0	0,10	99,8
30,0	8,10	83,8	14,75	70,5	1,10	97,8
50,0	22,70	54,6	20,10	59,8	0,10	99,8
70,0	33,20	33,6	22,00	56,0	0,10	99,8
CdCl₂						
pH=5,29		pH=7,58		pH=9,09		
10,0	5,50	89,0	5,25	89,5	4,75	90,5
30,0	8,65	82,7	7,50	85,0	2,50	95,0
50,0	21,85	56,3	23,30	53,4	1,55	96,9
70,0	33,60	32,8	27,00	46,0	3,95	92,1
Pb(NO)₃						
pH=5,40		pH=7,57		pH=9,01		
10,0	0,10	99,8	0,10	99,8	0,10	99,8
30,0	5,60	88,8	0,10	99,8	0,10	99,8
50,0	17,80	64,4	0,35	99,3	0,10	99,8
70,0	16,00	68,0	6,40	87,2	0,10	99,8

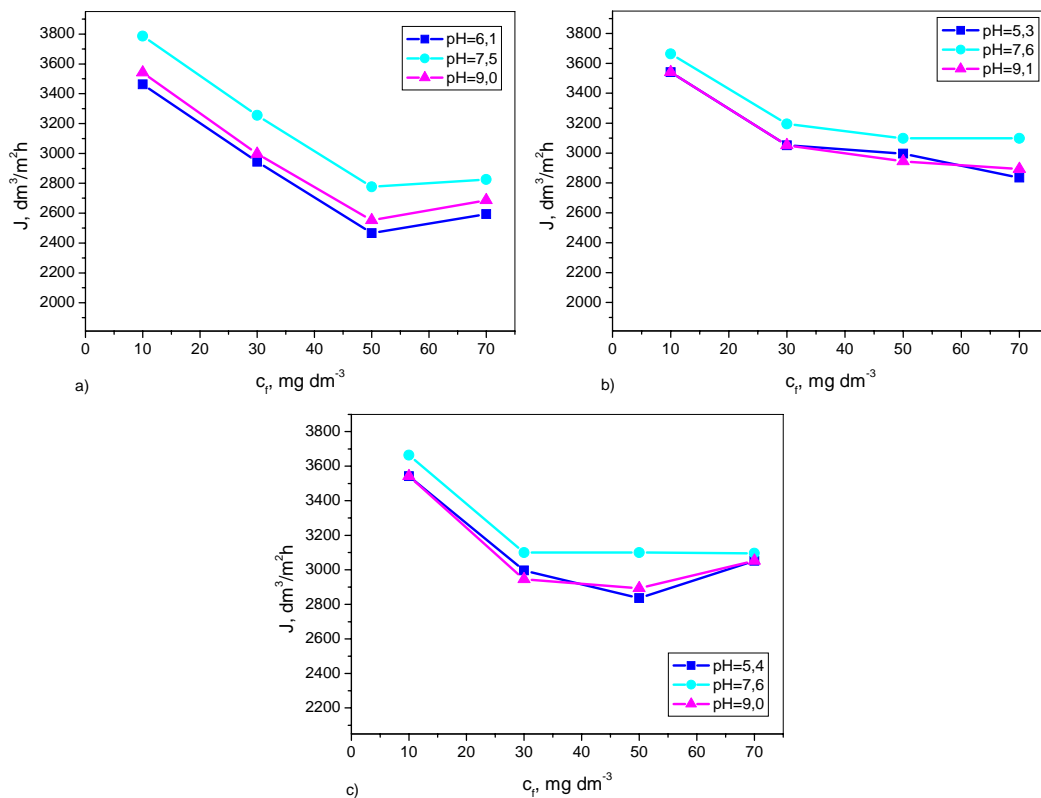
Rezultati merenja uticaja koncentracije jona metala na različitim pH vrednostima na fluks u prisustvu DEAE su prikazani u tabeli 13.

Tabela 13. Zavisnost fluksa od pH i koncentracije metala ($c_{\text{DEAE}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=300 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$)

$c_f, \text{ mg/dm}^3$	$t, \text{ s}$	$J, \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$	$t, \text{ s}$	$J, \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$	$t, \text{ s}$	$J, \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$
ZnCl₂						
pH=6,12		pH=7,5		pH=9,02		
10,0	207	2593,9	190	2825,5	200	2686,6
30,0	182	2944,9	165	3254,9	179	2996,5
50,0	218	2466,3	193	2776,1	210	2552,2
70,0	155	3462,7	142	3785,6	152	3541,4
CdCl₂						
pH=5,29		pH=7,58		pH=9,09		
10,0	243	2212,5	242	2220,6	253	2126,9
30,0	182	2944,9	179	2996,5	182	2944,9
50,0	214	2507,5	193	2782,5	196	2734,5
70,0	171	3134,3	165	3246,3	168	3190,3
Pb(NO₃)₃						
pH=5,40		pH=7,57		pH=9,01		
10,0	152	3541,4	147	3663,5	152	3541,4
30,0	179	2996,5	173	3099,9	182	2944,9
50,0	189	2835,8	173	3099,9	186	2893,2
70,0	176	3052,9	174	3095,4	176	3052,9

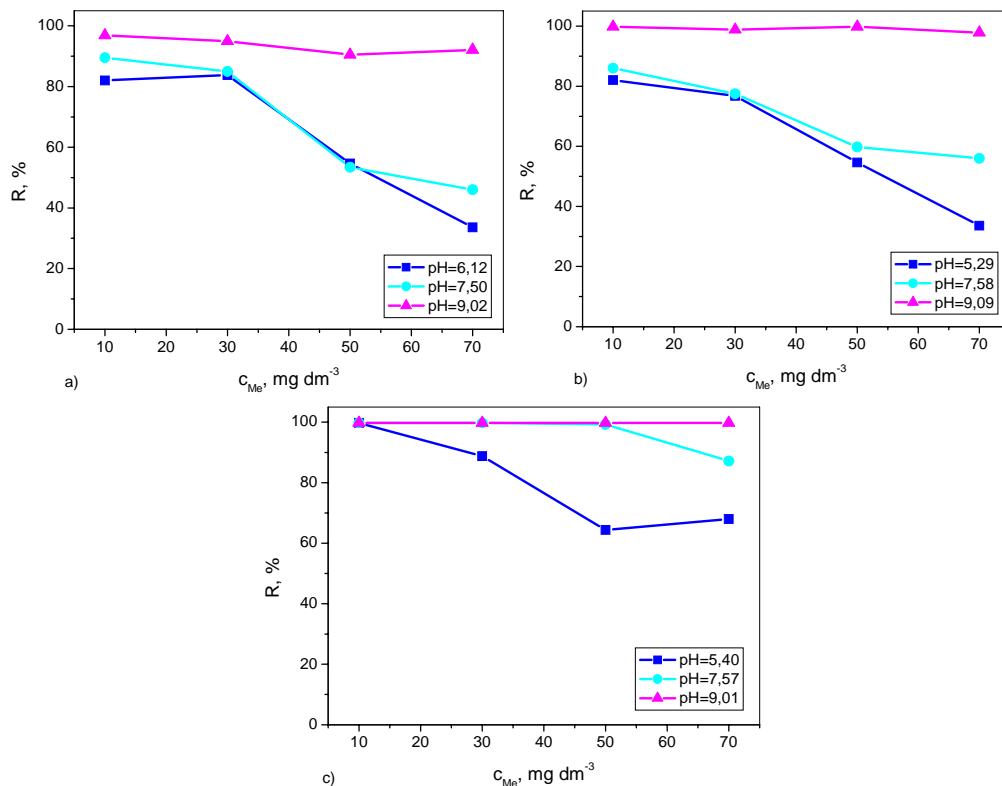
Sa povećanjem koncentracije metala u napojnoj smeši dolazi do malog smanjenja fluksa (slika 35). Zbog većeg prisustva jona metala, pored nastanka kompleksa sa DEAE, može doći do odvijanja paralelnih reakcija, stvaranja dodatnih veza kao i pojave koncentracione polarizacije. Ipak, može se zaključiti da se fluks Cd i Pb skoro ne menja sa promenom pH i koncentracije metala.

Povećanjem koncentracije jona cinka od 10,0 do 70,0 mg/dm^3 , koeficijent zadržavanja se smanjuje na pH 5,7 i 7,6. Pri pH 9,0, koeficijent zadržavanja se ne menja pri različitim početnim koncentracijama jona cinka, kao što je prikazano na slici 36. Povećanjem koncentracije jona kadmijuma od 10,0 do 70,0 mg/dm^3 , koeficijent zadržavanja se značajno smanjuje na pH 5,7 i 7,6. Pri pH 9,0, koeficijent zadržavanja je gotovo nepromenjen za različite koncentracije jona kadmijuma. Joni kadmijuma se mogu uspešno ukloniti u opsegu koncentracija 10,0-50,0 mg/dm^3 i na pH 9,0 u prisustvu DEAE ($c = 75,0 \text{ mg/dm}^3$), kao što je prikazano na slici 36 b.



Slika 35. Zavisnost fluksa od pH i početne koncentracije metala a) cink, b) kadmijum i c) olovo ($c_{DEAE}=75,0$ mg/dm³, $p=300$ kPa, $PA=0,2$ μ m)

Koeficijenti zadržavanja oba jona metala pokazuju minimum na pH 5,7 i 7,6. Ovo se može objasniti sinergijom metal-DEAE i metal-hidroksil kompleksa. Pri veoma niskim koncentracijama jona metala, kompleks metal-DEAE je dominantan, a koeficijent zadržavanja je relativno visok. Povećanjem koncentracije jona metala nastajanje kompleksa metal-DEAE opada, tako da i koeficijent zadržavanja opada, dostižući minimum za koncentraciju 50,0 mg/dm³. Iznad ove vrednosti koncentracije, nastajanje metal-hidroksilnih kompleksa je dominantno i, stoga se koeficijent zadržavanja povećava. Pri pH 9,0 kompleks metal-DEAE je najstabilniji, pa tako koncentracija jona metala ne utiče na koeficijent zadržavanja.



Slika 36. Zavisnost koeficijenta zadržavanja od početne koncentracije a) kadmijuma, b) cinka i c) olova ($c_{DEAE}=75,0$ mg/dm³, $p=300$ kPa, $PA=0,2$ μ m)

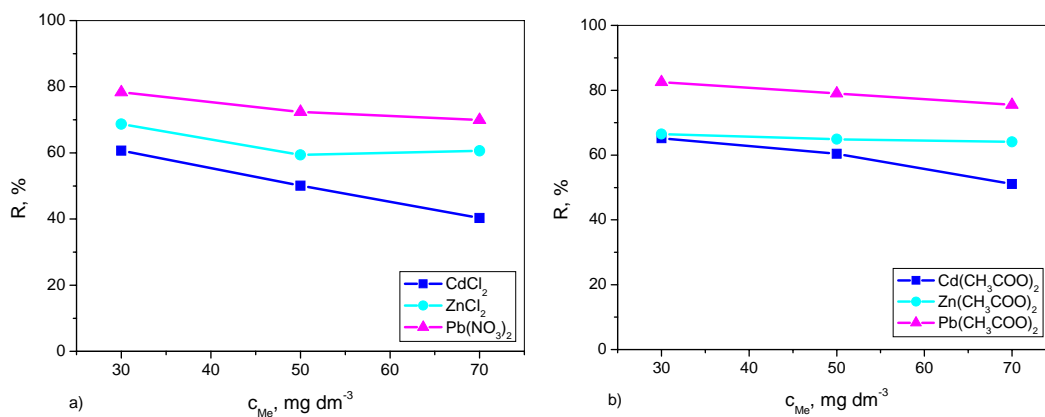
Sa niskim početnim koncentracijama jona metala u rastvoru (10 mg/dm³), koeficijent zadržavanja je bio 99,9 na svim ispitivanim pH. Za rastvore sa visokom početnom koncentracijom jona metala (70 mg/dm³), većina Pb²⁺ jona se vezala sa dostupnim amino i hidroksil grupama DEAE. Preostali Pb²⁺ joni u obliku slobodnih jona su mogli da prođu kroz pore membrane u struji permeata zbog čega dolazi do smanjenja koeficijenta zadržavanja (slika 36 c). Visoki koeficijenti zadržavanja na pH = 9,0 čak i za visoke koncentracije Pb²⁺ jona se mogu pripisati mogućnosti taloženja metalnog hidroksida.

Rezultati merenja u eksperimentima sa Na-KMC kao kompleksirajućim sredstvom prikazani su u tabeli 14.

Tabela 14. Zavisnost koeficijenta zadržavanja od koncentracije metala i pH ($c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \mu\text{m}$)

$c_f, \text{ mg/dm}^3$	$R, \%$	$R, \%$	$R, \%$	$R, \%$
	CdCl₂		Cd(CH₃COO)₂	
	pH=6,53	pH=8,08	pH=6,53	pH=8,08
30,0	50,5	60,7	53,5	65,2
50,0	54,4	50,1	58,4	60,4
70,0	59,5	40,3	61,5	51,1
	Pb(NO₃)₂		Pb(CH₃COO)₂	
	pH=5,38	pH=8,43	pH=5,38	pH=8,43
30,0	77,0	78,3	78,8	82,5
50,0	71,6	72,4	74,0	79,0
70,0	68,8	69,9	71,5	75,5
	ZnCl₂		Zn(CH₃COO)₂	
	pH=6,37	pH=8,29	pH=6,37	pH=8,29
30,0	53,5	68,7	68,1	66,5
50,0	58,4	59,4	66,8	64,9
70,0	61,5	60,6	67,4	64,1

Sa povećanjem koncentracije metala u napojnoj smeši dolazi do smanjenja koeficijenta zadržavanja jona metala. Koncentracija kompleksirajućeg agensa u rastvoru je fiksna, što znači da je količina pozicija raspoloživih za vezivanje jona ista.

Slika 37. Zavisnost koeficijenta zadržavanja od početne koncentracije metala ($c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \mu\text{m}$)

Za početnu koncentraciju jona metala od 30,0 mg/dm³ većina jona metala se vezuje na postojeće pozicije na Na-KMC i koeficijent zadržavanja je visok. Sa povećanjem početne koncentracije jona metala, raste količina jona metala ali broj pozicija za njihovo vezivanje je isti kao u prethodnom slučaju i nije dovoljan za vezivanje svih jona prisutnih u rastvoru. Zbog toga, u rastvoru ostaje veći broj slobodnih jona metala a time se i vrednost koeficijenta zadržavanja smanjuje (sl. 37 a). Vrednosti koeficijenta zadržavanja metala su nešto veće u rastvorima acetata, što se može objasniti učešćem acetatnog anjona u građenju kompleksa i stabilizaciji nastalih kompleksa kao što je prikazano na slici 37 b.

Uticaj pH i koncentracije kompleksirajućeg agensa na fluks i koeficijent zadržavanja ispitivan je tako što je rađeno sa rastvorima metala koncentracije 50,0 mg/dm³ u opsegu pH od 5,29 do 9,09 i sa rastvorima DEAE (opseg koncentracija od 35,0 do 110,0 mg/dm³) i Na-KMC (opseg koncentracija 35 do 135 mg/dm³). Rezultati merenja pri radu sa DEAE su prikazani u Tabelama 15 i 16.

Tabela 15. Zavisnost koeficijenta zadržavanja od koncentracije DEAE ($c_{Me}=50,0$ mg/dm³, $p=300$ kPa, $PA=0,2$ μ m)

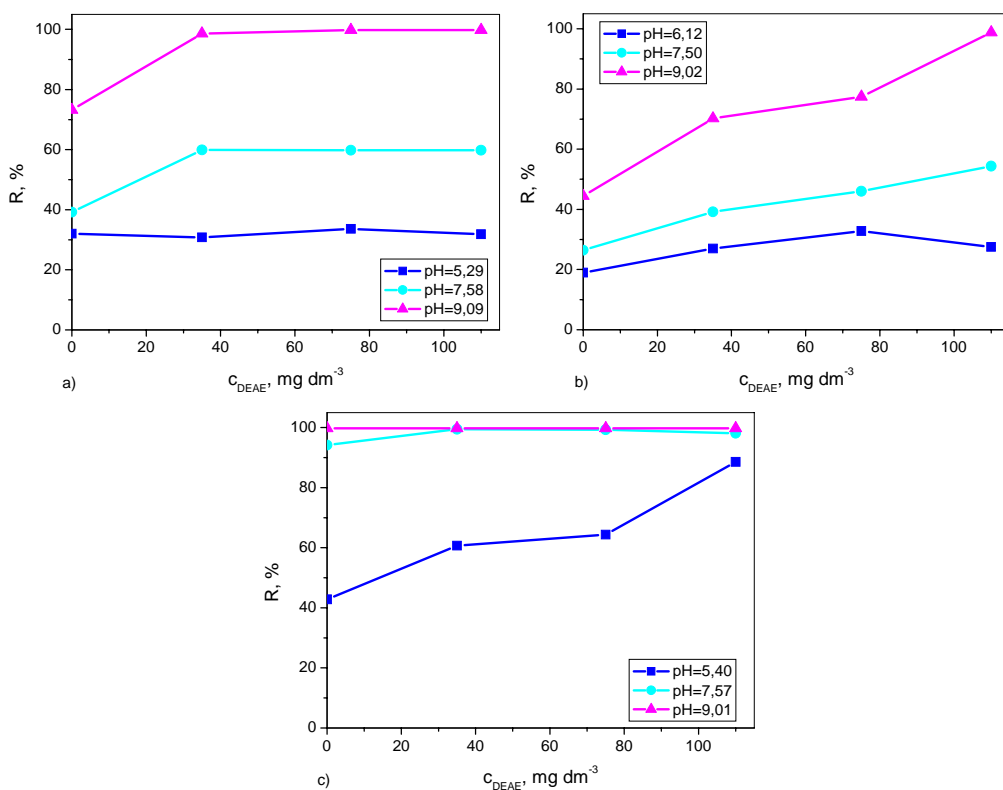
pH	R, %	R, %	R, %	R, %
ZnCl₂				
	0 mg/dm³	35,0 mg/dm³	75,0 mg/dm³	110,0 mg/dm³
6,12	32,0	30,8	33,6	31,8
7,50	39,2	59,9	59,8	59,8
9,02	73,2	98,6	99,8	99,8
CdCl₂				
5,29	19,0	27,0	32,8	27,5
7,58	26,4	39,2	46,0	54,4
9,09	44,4	70,2	77,4	90,8
Pb(NO)₃				
5,40	42,8	60,7	64,4	88,6
7,57	94,2	99,5	99,3	98,1
9,01	99,8	99,8	99,8	99,8

Tabela 16. Zavisnost fluksa od koncentracije DEAE i pH ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=300 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$)

pH	t, s	$J, \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$	t, s	$J, \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$	t, s	$J, \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$
ZnCl₂						
	35,0 mg/dm³		75,0 mg/dm³		110,0 mg/dm³	
6,12	33,3	1611,90	21,8	2466,30	12,0	4477,60
7,50	28,8	1862,30	19,3	2776,10	10,9	4925,40
9,02	33,2	1618,00	21,0	2552,20	11,6	4626,90
CdCl₂						
5,29	32,6	1648,60	21,4	2507,50	13,0	4133,20
7,58	28,2	1905,60	19,3	2782,50	12,2	4383,30
9,09	32,4	1655,70	19,6	2734,50	12,4	4312,60
Pb(NO₃)₃						
5,40	20,4	2636,80	18,9	2835,80	16,4	3277,60
7,57	19,3	2786,10	17,3	3099,90	15,6	3438,80
9,01	20,4	2636,80	18,6	2893,20	16,1	3331,30

Formiranje kompleksa jona metala i liganada zavisi od pH vrednosti. Uticaj pH vrednosti ispitivan je u opsegu 5,0-9,0 pri fiksnoj koncentracije jona teških metala od $50,0 \text{ mg/dm}^3$ i pritisku 300 kPa . Na slici 38 a je prikazana zavisnost koeficijent zadržavanja Zn^{2+} jona u prisustvu (u različitim koncentracijama) i odsustvu DEAE na različitim pH vrednostima. U odsustvu DEAE, slobodni Zn^{2+} joni prolaze kroz membranu na pH ispod 6,0. Mali koeficijent zadržavanja se uočava između pH 5,7 i 7,6, što može biti posledica formiranja rastvorljivih metalnih hidroksilnih kompleksa u vodenoj fazi. Iako je veličina rastvorljivih metalnih hidroksilnih kompleksa mnogo manja od veličine pora membrane, zadržavanje se može pripisati prisustvu malih pora na membranama. Sa povećanjem pH na 9,0, koeficijent zadržavanja se povećava. U prisustvu DEAE, pri niskom pH, dolazi do kompeticije H^+ jona sa jonima dvovalentnih metala za vezivanje sa polimernim ligandom. Kao što se može videti, koeficijent zadržavanja jona metala se povećava sa povećanjem pH. Amino grupa iz DEAE obrazuje stabilne komplekse sa metalnim jonima preko slobodnog elektronskog para iz atoma azota. Zbog toga, stabilnost kompleksa veoma zavisi od pH. Na niskim pH, gde je protonovana većina amino grupa, afinitet prema metalnim jonima je slabo izražen i stabilnost kompleksa je niska. Kako se povećava pH, afinitet i stabilnost polimer-

metalnih kompleksa raste. Sa porastom pH, kompleksiranje je efikasnije i na pH 9,0 koeficijent zadržavanja kompleksa cinka je 99%. Istovremeno, na pH iznad 7,0 koeficijent zadržavanja je značajno veći u prisustvu kompleksirajućeg agensa zbog nastajanja kompleksa, ali se ne menja sa promenom koncentracije DEAE. Ovo je posledica veoma visokog afiniteta DEAE ka jonima cinka.



Slika 38. Zavisnost koeficijenta zadržavanja a) cinka, b) kadmijuma i c) olova od koncentracije DEAE ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=300 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$)

Slično ponašanje primećeno je kod jona kadmijuma. Kao što se može videti na slici 38 b, koeficijent zadržavanja je veći u prisustvu kompleksirajućeg agensa nego u odsustvu liganda. Do povećanja dolazi takođe i sa povećanjem pH rastvora. Istovremeno, za razliku od jona Zn, koeficijent zadržavanja jona Cd raste i sa porastom koncentracije liganda, dostigavši 90% pri $110,0 \text{ mg/dm}^3$ DEAE i pH 9,0. Ovo ukazuje da je Cd-DEAE kompleks mnogo manje stabilan od Zn-DEAE kompleksa. To može biti posledica činjenice da su d elektroni kadmijuma čvršće vezani i manje dostupni za građenje π veza, zbog čega je potreban visok višak kompleksirajućeg agensa da se

formira kompleks. Dakle, povećanjem koncentracije kompleksirajućeg agensa pri konstantnoj početnoj koncentraciji kadmijuma jona dolazi do povećanja koeficijenta zadržavanja, posebno na pH 9,0 kada se postiže najveća stabilnost kompleksa.

Na slici 38 c prikazana je zavisnost koeficijenta zadržavanja olovo jona u prisustvu i odsustvu DEAE (pri različitim koncentracijama) od vrednosti pH. Evidentno je da kada je pH ispod 5,0 slobodni Pb joni prolaze kroz membranu, ali se skoro u potpunosti zadržavaju na pH većem od 9,0 zbog nastanka taloga metalnog hidroksida. Koeficijent zadržavanja je veći u prisustvu kompleksirajućeg agensa, DEAE, nego u odsustvu liganda. Takođe, koeficijent se povećava kada su korišćene veće koncentracije polimera. U principu, povećanje koncentracije polimernih liganada rastvorljivih u vodi čini kompleksirajuće-mikrofiltracioni proces efikasnijim. Ovo povećanje koncentracije polimera obično dovodi i do povećanja fenomena koncentracione polarizacije blizu površine membrane, što takođe može biti povezano sa većim koeficijentom uklanjanja jona metala, ali i blagim padom fluksa na pH > 7,0. Takođe, povećanjem koncentracije liganda do 110,0 mg/dm³, koeficijent zadržavanja je povećan na 90 odsto već pri pH ispod 6,0. Može se zaključiti da se i pri niskim koncentracijama metala (50,0 mg/dm³), joni olova skoro u potpunosti vezuju za molekule DEAE.

U tabeli 17 prikazani su rezultati merenja pri radu sa Na-KMC.

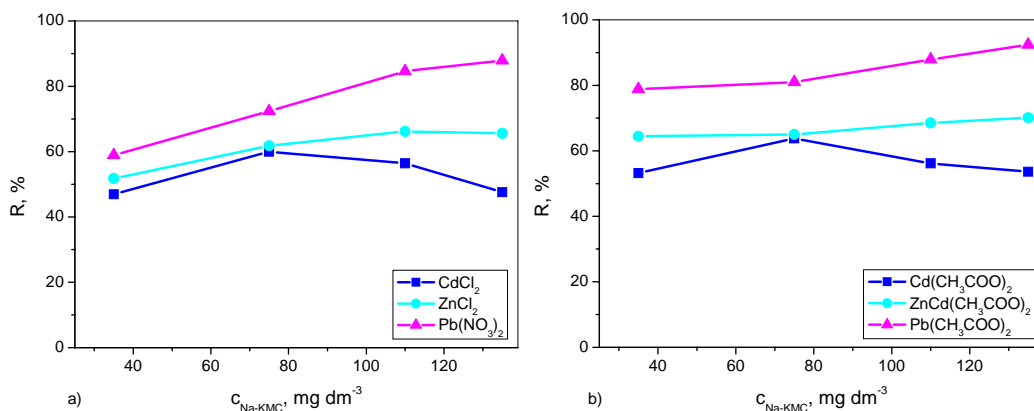
Tabela 17. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od koncentracije Na-KMC i pH vrednosti ($c_{Me}=50,0$ mg/dm³, $p=100$ kPa, $PA=0,2$ μ m)

$c_{Na-KMC}, \text{mg/dm}^3$	$c_p, \text{mg/dm}^3$	$R, \%$	$c_p, \text{mg/dm}^3$	$R, \%$
CdCl₂				
		pH=6,53		pH=8,08
35,0	37,5	25,0	40,02	19,96
75,0	27,3	45,4	9,10	81,8
110,0	61,2	61,2	21,9	56,4
135,0	56,6	56,6	26,2	47,6
Cd(CH₃COO)₂				
35,0	23,0	54,0	34,9	30,2
75,0	21,1	57,8	8,1	83,8
110,0	19,4	61,2	21,9	56,2
135,0	19,0	62,0	23,2	53,6

	Pb(NO₃)₂			
	pH=5,38		pH=8,43	
35,0	24,5	51,0	24,1	51,8
75,0	14,2	71,6	13,8	72,4
110,0	18,5	63,0	7,70	84,6
135,0	4,90	90,2	6,06	87,9
	Pb(CH₃COO)₂			
35,0	20,4	59,2	10,6	78,8
75,0	12,9	74,2	9,50	81,0
110,0	12,5	75,0	6,05	87,9
135,0	4,20	91,6	3,80	92,4
	ZnCl₂			
	pH=6,37		pH=8,29	
35,0	23,8	52,4	20,6	58,9
75,0	20,9	58,1	27,6	60,0
110,0	19,4	61,3	16,9	66,2
135,0	17,3	65,3	17,2	65,6
	Zn(CH₃COO)₂			
35,0	20,2	59,7	17,8	64,4
75,0	20,4	59,1	17,6	65,0
110,0	14,5	70,9	15,3	68,5
135,0	11,2	77,7	14,5	70,1

Povećanje koncentracije kompleksirajućeg agensa izaziva povećanje efikasnosti uklanjanja metala. Koncentracija jona metala je u svim slučajevima ista, dok se broj pozicija za kompleksiranje povećava. Shodno navedenom, koeficijent zadržavanja metala raste sa porastom koncentracije kompleksirajućeg agensa. Ovo je naročito izraženo u rastvorima metala koji potiču iz soli jakih kiselina (slika 39 a).

U rastvorima odgovarajućih acetata uticaj koncentracije kompleksirajućeg agensa je manje izražen (slika 39 b). Razlog je prisustvo karboksilnog anjona koji utiče na stabilnost formiranih kompleksa.



Slika 39. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od koncentracije Na-KMC
($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$)

Joni metala se verovatno vezuju sa više od jedne karboksilne grupe, jer su helatni kompleksi formirani sa polidentatnim ligandima jači od kompleksa koji se formiraju sa monodentatnim ligandima.

Najveći uticaj koncentracije Na-KMC primećen je za olovo, gde je primetno povećanje koeficijenta zadržavanja sa povećanjem koncentracije. Za razliku od olova, kadmijum pokazuje smanjenje koeficijenta zadržavanja i manji afinitet ka Na-KMC. Sa povećanjem pH vrednosti nisu primećene veće promene u ponašanju za sva tri jona metala.

Uticaj tipa membrana i veličine pora membrane na koeficijent zadržavanja.

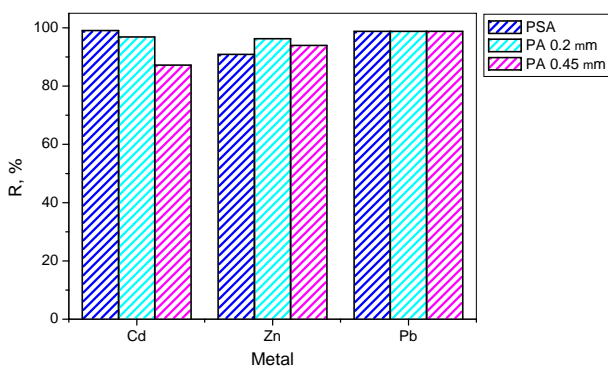
Uticaj tipa membrana na koeficijent zadržavanja metala ispitan je na poliakrilnoj (PA) i polisulfonamidnoj (PSA) membrani, a uticaj veličine pora na poliakrilnim membranama sa porama od $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ i $0,45 \text{ }\mu\text{m}$. Rađeno je sa rastvorima sva tri metala početne koncentracije $50,0 \text{ mg/dm}^3$, na pH 9,0 i sa rastvorima DEAE i Na-KMC koncentracije $75,0 \text{ mg/dm}^3$.

Rezultati merenja u slučaju kompleksiranja sa DEAE su prikazani u tabeli 18.

Tabela 18. Zavisnost koeficijenta zadržavanja za različite membrane ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=300 \text{ kPa}$, $pH=9,0$)

	$c_p, \text{ mg/dm}^3$	$R, \%$	$c_p, \text{ mg/dm}^3$	$R, \%$	$c_p, \text{ mg/dm}^3$	$R, \%$
	PA 0,2 μm		PA 0,45 μm		PSA	
Zn	0,93	98,1	0,95	98,1	1,86	96,3
Pb	0,6	98,8	0,6	98,8	0,6	98,8
Cd	3,6	92,8	6,4	87,2	0,46	99,1

Grafička zavisnost koeficijenta zadržavanja metala na različitim membranama prikazana je na slici 40.



Slika 40. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala na različitim membranama

($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=300 \text{ kPa}$, $pH=9,0$)

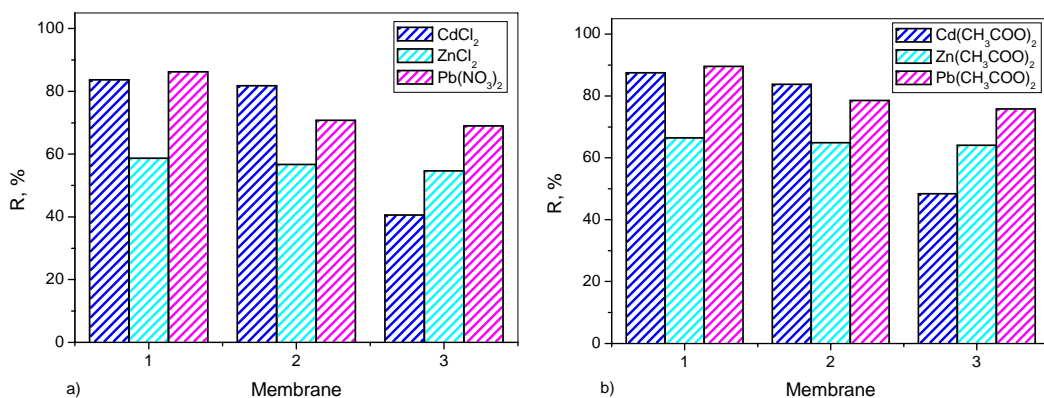
Može se primetiti da na vrednost koeficijenta zadržavanja olova na ispitivanim eksperimentalnim uslovima tip membrane nema uticaja, što ukazuje da se formiraju stabilni kompleksi velikih dimenzija koji mogu biti zadržani na ispitivanim membranama. Zadržavanje kadmijuma je najveće na polisulfonamidnoj membrani, a opada sa povećanjem veličine pora. Koeficijenti zadržavanja cinka pokazuju visoke vrednosti za sve tri membrane. Uočava se da je zadržavanje cinka veće na poliakrilnim membranama bez obzira na veličinu pora. Ovi rezultati su važni posebno za selektivno razdvajanje metala iz rastvora. Pored izbora selektivnog kompleksirajućeg agensa, bolje razdvajanje se može postići i izborom selektivne membrane.

Rezultati merenja na membranama od različitog materijala i sa različitim veličinom pora u slučaju kompleksiranja sa Na-KMC prikazani su u tabeli 19.

Tabela 19. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od vrste membrane i od veličine pora na membrani ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $pH\sim 8$)

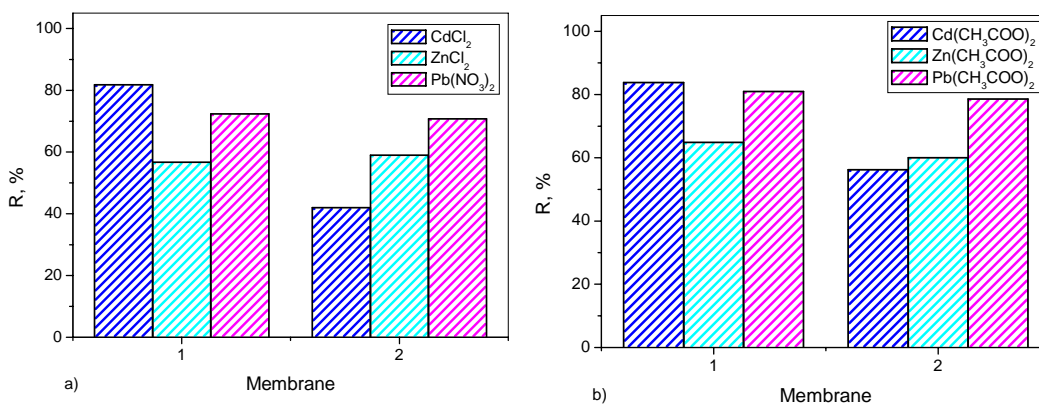
Membrane	$c_p, \text{ mg/dm}^3$	R, %	$c_p, \text{ mg/dm}^3$	R, %
	CdCl₂		Cd(CH₃COO)₂	
1 - PA	9,1	81,8	8,1	83,8
2 - CA	29,02	41,96	21,90	56,20
	Pb(NO₃)₂		Pb(CH₃COO)₂	
1 - PA	13,8	72,4	9,5	81,0
2 - CA	14,6	70,8	10,7	78,6
	ZnCl₂		Zn(CH₃COO)₂	
1 - PA	20,4	59,1	14,9	70,2
2 - CA	20,5	59,0	20,0	60,0
Veličina pora (PA)	$c_p, \text{ mg/dm}^3$	R, %	$c_p, \text{ mg/dm}^3$	R, %
	CdCl₂		Cd(CH₃COO)₂	
0,20 μm	8,17	83,70	6,23	87,50
0,45 μm	9,10	81,80	8,10	83,80
0,80 μm	29,70	40,60	25,80	48,40
	Pb(NO₃)₂		Pb(CH₃COO)₂	
0,20 μm	6,9	86,2	6,9	86,2
0,45 μm	14,6	70,8	14,6	70,8
0,80 μm	15,5	69,0	15,5	69,0
	ZnCl₂		Zn(CH₃COO)₂	
0,20 μm	20,6	58,7	16,7	66,5
0,45 μm	21,7	56,7	17,6	64,9
0,80 μm	22,6	54,7	17,9	64,1

Ispitane su poliakrilne membrane sa različitim veličinama pora i membrane od različitih materijala (poliakril, celulozni acetat i celulozni nitrat), ali sa istom veličinom pora. Zavisnost koeficijenta zadržavanja jona metala na Versapor poliakrilnim membranama 200, 450 i 800 (sa veličinom pora 0,2, 0,45 i 0,8 μm) je prikazana na slici 41.



Slika 41. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od veličine pora ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, PA, $pH\sim 8,0$)

Zbog malih razlika u veličini pora membrana 200 i 450, koeficijent zadržavanja je veoma sličan. Ovi rezultati ukazuju na to da se Versapor membrana 450 može efikasno koristiti u uklanjanju jona teških metala, dajući veće flukseve i isti koeficijent zadržavanja, zbog čega je njihova industrijska primena više opravdana. Za sva tri metala koeficijent zadržavanja na Versapor 800 membrani opada, tako da se ova membrana ne preporučuje za primenu u ovom kompleksirajuće-mikrofiltracionom procesu.



Slika 42. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od vrste membrane ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $pH\sim 8,0$)

Mikrofiltracione poliakrilne i celulozno acetatne membrane sa veličinom pora od $0,45 \mu\text{m}$ su upoređene u procesu uklanjanja jona teških metala iz rastvora (slika 42). S obzirom na prisustvo negativno naelektrisanih grupa (tj. karboksilnih grupa) na površini membrane, separacioni proces se odvija ne samo na osnovu veličine molekula,

već i odbijanja između anjona u rastvoru i površinskih grupa sa membrane [32]. Shodno tome, koeficijent zadržavanja na celulozno acetatnoj membrani se značajno smanjuje u slučaju kadmijuma, dok je u slučaju olova i cinka smanjenje koeficijenta zadržavanja malo. U slučaju poliakrilne membrane efikasnost se smanjuje po redosledu $Cd > Pb > Zn$. Celulozno-acetatna membrana je pokazala visoku efikasnost u uklanjanju olova, ali lošu za kadmijum. Ova membrana bi mogla da se koristi za razdvajanje ova dva jona iz binarnog rastvora. Na osnovu rezultata, poliakrilna membrana sa veličinom pora od $0,45 \mu m$ se pokazala kao efikasna i pogodna za primenu u ispitivanom kompleksirajuće-mikrofiltracionom procesu.

Uticao jonske jačine na koeficijent zadržavanja ispitivan je pri fiksnoj koncentraciji jona teških metala (olova, kadmijuma ili cinka) od $50,0 \text{ mg/dm}^3$, koncentraciji Na-KMC od $75,0 \text{ mg/dm}^3$, pritisku azota 100 kPa , pH $9,0$ i jonskoj jačini rastvora regulisanoj dodatkom NaNO_3 ili KNO_3 koncentracije u opsegu $0,05\text{-}1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. Rezultati merenja su prikazani u tabeli 20.

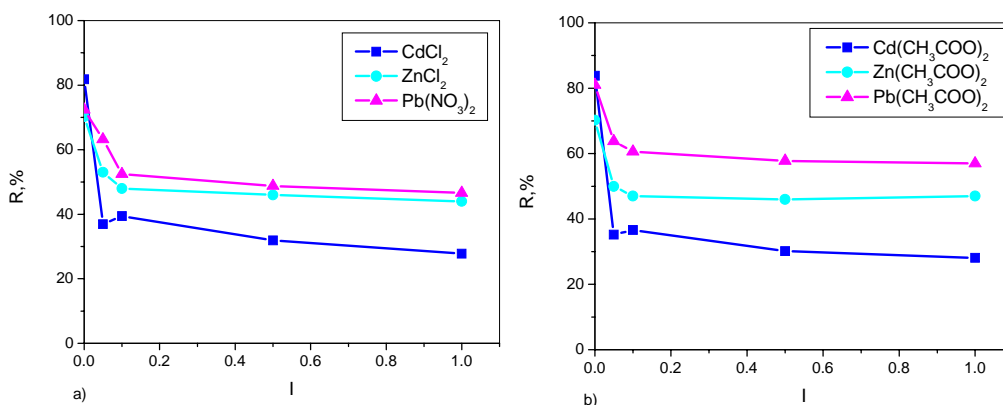
Tabela 20. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od jonske jačine rastvora u prisustvu NaNO_3 ili KNO_3 ($c_{\text{Me}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \mu m$)

$C_{\text{KNO}_3}, \text{ mol dm}^{-3}$	$c_p, \text{ mg/dm}^3$	$R, \%$	$C_{\text{NaNO}_3}, \text{ mol dm}^{-3}$	$c_p, \text{ mg/dm}^3$	$R, \%$
CdCl_2					
0,00	9,1	81,8	0,00	9,1	81,8
0,05	35,0	29,9	0,05	33,9	36,9
0,10	33,9	32,2	0,10	34,4	39,4
0,50	34,4	31,2	0,50	37,3	31,9
1,00	37,3	25,4	1,00	26,4	27,8
$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$					
0,00	8,1	83,8	0,00	8,1	83,8
0,05	31,5	36,9	0,05	18,1	35,2
0,10	30,3	39,4	0,10	23,1	36,6
0,50	34,0	31,9	0,50	24,7	30,2
1,00	36,1	27,8	1,00	26,4	28,1

Pb(NO₃)₂					
0,00	13,8	72,4	0,00	13,8	72,4
0,05	18,1	63,8	0,05	18,1	63,2
0,10	23,1	53,8	0,10	23,1	52,4
0,50	24,7	50,6	0,50	24,7	48,8
1,00	26,4	47,2	1,00	26,4	46,6
Pb(CH₃COO)₂					
0,00	9,5	81,0	0,00	9,5	81,0
0,05	20,5	66,2	0,05	20,5	63,8
0,10	23,3	61,4	0,10	23,3	60,6
0,50	25,0	58,6	0,50	25,0	57,8
1,00	25,5	57,8	1,00	25,5	57,1
ZnCl₂					
0,00	18,1	60,0	0,00	13,6	70,2
0,05	20,1	48,0	0,05	20,1	53,2
0,10	23,1	44,0	0,10	23,1	48,4
0,50	24,7	45,0	0,50	24,7	46,3
1,00	26,4	42,0	1,00	26,4	44,2
Zn(CH₃COO)₂					
0,00	13,6	70,2	0,00	13,6	70,2
0,05	18,1	53,0	0,05	18,1	50,1
0,10	23,1	49,0	0,10	23,1	47,2
0,50	24,7	50,0	0,50	24,7	46,3
1,00	26,4	47,0	1,00	26,4	47,1

Uticaj jonske jačine na koeficijent zadržavanja jona metala ispitivan je na pH 8,5 dodavanjem veće količine NaNO₃ ili KNO₃ u rastvor. Jonska jačina može u velikoj mjeri uticati na efikasnost procesa kompleksirajuće mikrofiltracije. To se može objasniti time da povećanje dodate koncentracije soli dovodi do kompresije dvostrukog električnog sloja što dovodi do smanjenja elektrostatičkog privlačenja između jona metala i Na-KMC [120]. Kao rezultat toga, nevezani joni metala u rastvoru prolaze kroz membranu što vodi ka nižim koeficijentima zadržavanja. Takođe se može primetiti da su u odnosu na olovo i cink, vrednosti koeficijenta zadržavanja kadmijuma osjetljivije na povećanje koncentracije soli. Primećeno je da je uticaj jonske jačine na koeficijent zadržavanja izraženiji za rastvore jona metala koji sadrže anjone jakih kiselina u odnosu na rastvore koji sadrže acetatne anjone. Kao što je prikazano na slici 43, koeficijent zadržavanja

naglo se smanjuje do vrednosti od 30%, 35% i 60% za olovo, cink i kadmijum, u prisustvu $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvora NaNO_3 .

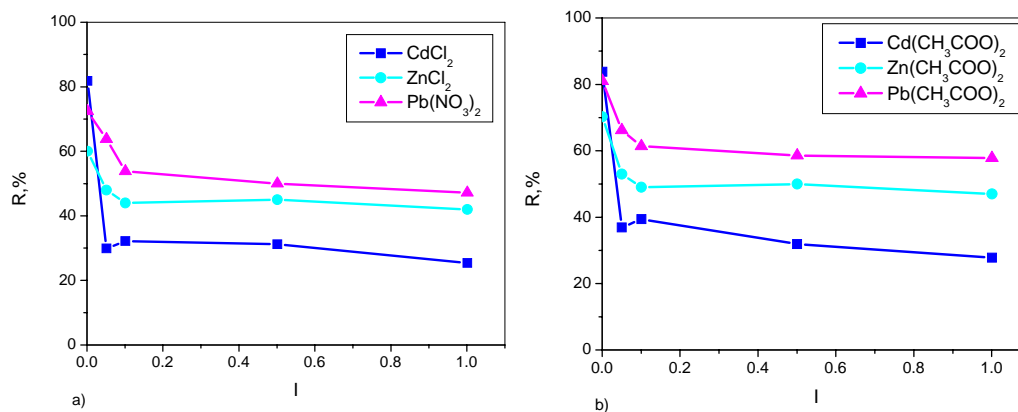


Slika 43. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od jonske jačine rastvora u prisustvu natrijum-nitrata ($c_{\text{Me}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $\text{PA}=0,2 \text{ }\mu\text{m}$)

Daljim povećanjem koncentracije soli (do $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ NaNO_3) nije primećen značajan pad vrednosti koeficijenta zadržavanja. Ovi rezultati se mogu objasniti promenom u konformaciji polimernih lanaca, konkurenciji između Na^+ i jona metala pri adsorpciji na negativno naelektrisanom polimeru i slabljenjem elektrostatičkog odbijanja. Poznato je da negativno naelektrisani polielektroliti reaguju sa pozitivno naelektrisanim dvovalentnim jonima metala jače nego sa monovalentnim jonima. Ipak, filtracija jona metala i njihovo postepeno otpuštanje iz kompleksa sa polimerom izaziva povećanje negativnog naelektrisanja na površini polimera. Pri tome dolazi do ekspanzije lanaca u cilju povećanja ukupne površine uz smanjenje elektrostatičkog odbijanja. Pad gustine naelektrisanja površine polimera izaziva pad jačine interakcije sa jonima metala, a posledica toga je njihovo lakše otpuštanje u rastvor iz polimera tokom filtracije.

U acetatnim rastvorima, koeficijent zadržavanja se naglo smanjuje do vrednosti 20%, 25% i 55% za olovo, cink i kadmijum, a daljim povećanjem koncentracije soli (do $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ NaNO_3), blagi porast koeficijenta zadržavanja u iznosu od 2 - 5% je relativno beznačajan.

Veoma slično ponašanje je primećeno u prisustvu KNO_3 (slika 44) u opsegu koncentracija $0,05$ - $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. Konkurentna adsorpcija između K^+ , Na^+ i jona metala na negativno naelektrisanom polimeru dovodi do smanjenja koeficijenta zadržavanja oko 5% više u odnosu na rastvore sa NaNO_3 .



Slika 44. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od jonske jačine rastvora u prisustvu kalijum-nitrata ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$)

U oba slučaja, uticaj jonske sile je najizraženiji za rastvore kadmijuma i dok je za olovo najmanji, posebno u rastvoru koji sadrži acetatne anjone.

Na osnovu prikaznih rezultata i vrednosti koeficijenta zadržavanja dobijenih tokom eksperimentalnog rada, može se uočiti da efikasnost kompleksiranja i uklanjanja pojedinačnih jona metala iz vode sa DEAE opada u nizu $Pb > Zn > Cd$. Najviše R vrednosti su dobijene za olovo, a slede Zn i Cd, što pokazuje da je jače zadržano od ostalih testiranih metala, posebno kadmijuma. Prema pretpostavljenom mehanizmu formiranja kompleksa, vezivanje metala se primarno vrši preko azotovog atoma. Takođe, kompleksiranje se može odvijati i preko $-OH$ grupa celuloznog lanca. Cd^{2+} spada u klasu B, dok su Pb^{2+} i Zn^{2+} granične Luisove kiseline. Kako klasa B ima manji afinitet prema atomima O i N, onda će i kompleksi nastajati sporije i biti manje stabilni, za razliku od metala koji spadaju u graničnu klasu a pogotovo metala klase A.

Dobijeni rezultati se mogu objasniti i razlikama u karakteristikama metala i afinitetu ka sorpcionim pozicijama. Na primer, hidratirani poluprečnik Pb^{2+} je manji od Cd^{2+} ($Pb^{2+} = 0,401 \text{ nm}$; $Cd^{2+} = 0,426 \text{ nm}$) čime se favorizuju kulonske interakcije Pb sa sorpcionim pozicijama. Štaviše, Pb ima veći afinitet za većinu funkcionalnih grupa u organskim materijama. Ovo se uglavnom pripisuje razlikama u hemijskim svojstvima između dva metala. Olovo kao teška Luisova kiselina (Pb^{2+} je granična Luisova kiselina, dok je Cd^{2+} meka Luisova kiselina), ima veću elektronegativnost (2,33 i 1,69 za Pb i Cd, respektivno) i niži pK_h (negativni logaritam konstantne hidrolize; 7,71 i 10,1 za Pb i Cd, respektivno), nego kadmijum. Prednost Pb u odnosu na Cd može se

pripisati: (i) većoj konstanti hidrolize (ii) većoj atomskoj težini, (iii) većem jonskom poluprečniku, a potom manjem hidratisanom poluprečniku. Takođe, podaci pokazuju da je vrednost R za cink bila veća nego za kadmijum, što ukazuje da je zadržavanje cinka jače nego kadmijuma. Ovo se može pripisati razlikama u karakteristikama metala i afinitetu prema sorpcionim pozicijama koji se mogu rezimirati na sledeći način: jonski poluprečnik kadmijuma (0,097 nm) > cinka (0,074 nm); atomska težina Cd (112,41) > Zn (65,38); elektronegativnost kadmijuma (1,69) > cinka (1,65) i konstanta hidrolize za cink (9,0) > kadmijuma (10,1). S obzirom na manje razlike u vrednostima ovih parametara, ponašanje ova dva metala je dosta slično i razlike u koeficijentu zadržavanja su manje nego u poređenju sa vrednostima za olovo.

Postignuti eksperimentalni rezultati pokazuju da se DEAE može koristiti za uklanjanje pojedinačnih jona metala iz vode, posebno olova. Takođe, izborom optimalnih parametara može se uticati na efikasnost kompleksirajuće-mikrofiltracionog procesa uklanjanja pojedinačnih jona metala iz vode.

Na osnovu prikaznih rezultata i vrednosti koeficijenta zadržavanja dobijenih tokom eksperimentalnog rada s Na-KMC, može se uočiti da efikasnost kompleksiranja i uklanjanja pojedinačnih jona metala iz vode opada u nizu Pb > Zn > Cd. Ovakav redosled se mogao očekivati s obzirom da olovo i cink pripadaju graničnoj klasi i imaju izražen afinitet prema kiseoniku, dok kadmijum ima mali afinitet prema kiseoniku i slabije se vezuje. Na osnovu hemijske prirode funkcionalnih grupa celuloze (-OH, -O-, -CO, -COOH) koje sadrže usamljene parove elektrona na atomima kiseonika, pretpostavlja se da se sorpcija jona prelaznih metala iz rastvora odvija kroz kompleksiranje sa elektronskim grupama liganada i ovo je dominantan mehanizam za vezivanje jona cinka i olova. Ipak, ne tako male vrednosti koeficijenta zadržavanja kadmijuma ukazuju da se kompleksiranje odvija i drugim mehanizmom. Ako se pogledaju vrednosti jonskih poluprečnika Na⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ i Pb²⁺ (0,100 nm, 0,097 nm, 0,074 nm i 0,133 nm respektivno), može se očekivati da se jon natrijuma najlakše zamenjuje sa jonom kadmijuma zbog iste veličine. Kako je broj natrijumovih jona ograničen stepenom supstitucije tako je i količina jona kadmijuma koja se na ovaj način može vezati na molekule Na-KMC ograničena pa su zbog toga i vrednosti koeficijenta zadržavanja manje od vrednosti za cink i olovo.

Postignuti eksperimentalni rezultati pokazuju da se kompleksirajuće-mikrofiltracioni proces može koristiti za uklanjanje pojedinačnih jona metala iz vode, posebno olova. Pomoću UV spektroskopije potvrđeno je formiranje kompleksa između metala i Na-KMC preko karboksilne grupe. Na osnovu eksperimentalnih rezultata i karakteristika kadmijuma, zaključeno je da je dominantni mehanizam vezivanja ovog jona jonska izmena sa jonima Na^+ , zbog čega je i koeficijent zadržavanja niži nego cinka i olova.

7.3.2. Ispitivanje simultane separacije jona teških metala iz dvokomponentnih smeša

Da bi se ispitala mogućnost simultane separacije jona metala u smeši izabrana su dva sistema dvokomponentnih smeša i to olovo/cink i kadmijum/cink. Efikasnost procesa separacije praćena je u zavisnosti od pH početnog rastvora, koncentracije kompleksirajućeg sredstva, koncentracije početnog rastvora metala, anjona prisutnih u rastvoru i membrana korišćenih u procesu mikrofiltracije. Na osnovu merenih vrednosti, izračunati su koeficijent zadržavanja, fluks i separacioni faktor. Pomoću separacionog faktora utvrđeno je da li dolazi do selektivnog odvajanja a on je određen na sledeći način:

$$S_{A/B} = \frac{c_{pB}/c_{fB}}{c_{pA}/c_{fA}} = \frac{1-R_B}{1-R_A} \quad (38)$$

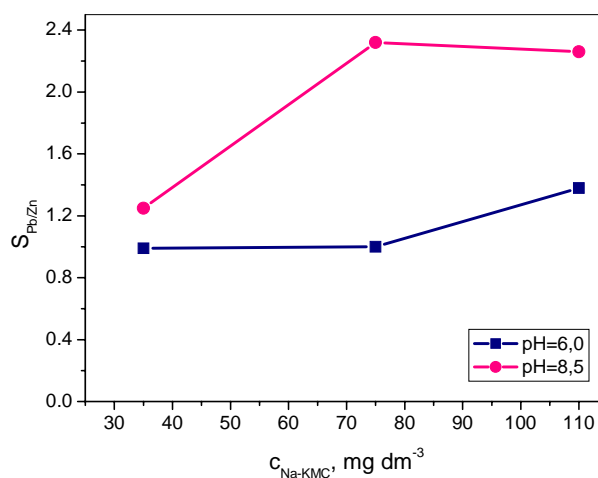
gde su c_{pA} i c_{pB} koncentracije komponenata A i B u rastvoru permeata i c_{fA} i c_{fB} koncentracije napojnog rastvora komponenata A i B. R_A je koeficijent zadržavanja komponente A, a R_B je koeficijent zadržavanja komponente B u smeši. Vrednosti $S_{A/B}$ veća od 1 ukazuje na povoljno frakciono razdvajanje komponente A u odnosu na B. Idealni separacioni faktori (S_i) se takođe izračunavaju pomoću koeficijenata zadržavanja, ali dobijenih za rastvore pojedinačnih metala.

Uticaj pH i koncentracije kompleksirajućeg agensa na separacione faktore olovo/cink i kadmijum/cink ispitivan je pri koncentraciji jona teških metala od 50,0 mg/dm³, koncentraciji Na-KMC u opsegu od 35,0 do 110,0 mg/dm³, na dve pH vrednosti i pritisku azota od 100 kPa. Rezultati merenja za slučaj smeše olova i cinka prikazani su u tabeli 21.

Tabela 21. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala i separacionih faktora od pH i koncentracije Na-KMC za smešu Pb/Zn ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

$c_{\text{Na-KMC}}, \text{mg/dm}^3$	pH	$c_p, \text{mg/dm}^3$	R, %	t, s	J, $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$	$S_{\text{Pb/Zn}}$
Zn/Pb						
35,0	6,0	10,75	78,5	12,12	4433,28	1,38
75,0	6,0	12,75	74,5	19,73	2723,33	0,99
110,0	6,0	10,60	78,8	60,38	889,88	1,00
35,0	8,5	8,80	82,4	16,62	3232,93	2,32
75,0	8,5	12,10	75,8	19,78	2716,45	2,26
110,0	8,5	12,90	74,2	14,29	3760,07	1,25
Pb/Zn						
35,0	6,0	7,80	84,4	23,81	2256,67	0,72
75,0	6,0	12,90	74,2	39,18	1371,39	1,01
110,0	6,0	10,50	79,0	32,00	1679,10	0,99
35,0	8,5	3,80	92,4	20,36	2639,06	0,43
75,0	8,5	5,35	89,3	16,68	3221,30	0,44
110,0	8,5	10,30	79,4	22,22	2418,15	0,79

Zavisnost separacionog faktora od pH vrednosti i koncentracije kompleksirajućeg agensa prikazana je na slici 45.



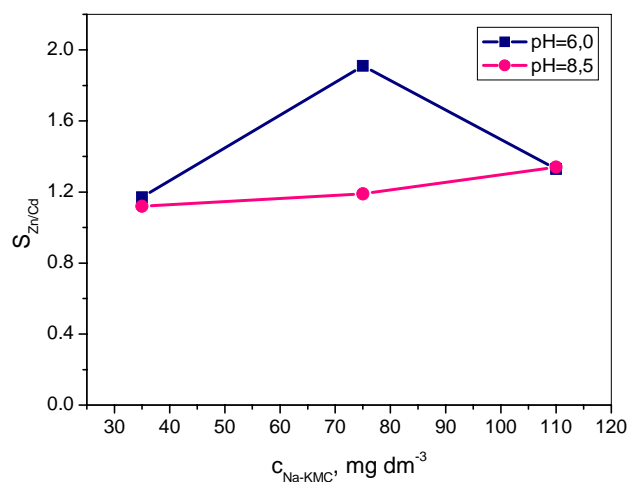
Slika 45. Zavisnost separacionog faktora od pH i koncentracije Na-KMC za smešu Pb/Zn ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Kao što se može primetiti na slici 45, separacioni faktor olova je veći nego kod cinka za sve ispitivane koncentracije Na-KMC. To znači da kompleksi metal-Na-KMC formirani sa olovom pokazuju veću stabilnost od odgovarajućih kompleksa formiranih sa cinkom. Pri nižim koncentracijama kompleksirajućeg sredstva postoji manji broj funkcionalnih grupa na raspolaganju za vezivanje metala. Zbog toga dolazi do takmičenja između jona metala za retke slobodne lokacije u polimeru. Ovo takmičenje je pod uticajem različitih afiniteta svakog metalnog jona prema polimeru kao i koncentracije svakog jona u smeši. Slabiji afinitet prema kompleksirajućem agensu dovodi do nižih koeficijenata zadržavanja za cink. Sa povećanjem koncentracije agensa i pH vrednosti dolazi do povećanja koncentracije deprotonovanih karboksilnih grupa, čime se favorizuje formiranje makromolekularnih polimer-metalnih kompleksa, povećava se i broj mesta za vezivanje metala. Međutim, zbog većeg afiniteta, prvo se vezuju joni olova a na preostala mesta se vezuje cink. Posledica toga je povećanje koeficijenta zadržavanja olova a smanjenje koeficijenta zadržavanja cinka. Separacioni koeficijent olova raste sa porastom pH i koncentracije kompleksirajućeg agensa.

Rezultati merenja za slučaj smeše kadmijuma i cinka prikazani su u Tabeli 22.

Tabela 22. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala i separacionih faktora od pH i koncentracije Na-KMC za smešu Cd/Zn ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ } \mu\text{m}$)

$c_{\text{Na-KMC}}, \text{ mg/dm}^3$	pH	$c_p, \text{ mg/dm}^3$	R, %	t, s	J, $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$	$S_{\text{Cd/Zn}}$
Zn/Cd						
35,0	6,0	16,65	66,7	12,12	4433,28	0,86
75,0	6,0	11,20	77,6	19,73	2723,33	0,52
110,0	6,0	11,35	77,3	3638	14,77	0,75
35,0	8,5	20,00	60	16,62	3232,93	0,89
75,0	8,5	21,60	56,8	19,78	2716,45	0,84
110,0	8,5	18,60	62,8	14,29	3760,07	0,74
Cd/Zn						
35,0	6,0	19,45	61,1	12,12	4433,28	1,17
75,0	6,0	21,40	57,2	19,73	2723,33	1,91
110,0	6,0	15,15	69,7	3638	14,77	1,33
35,0	8,5	22,50	55,0	16,62	3232,93	1,12
75,0	8,5	25,80	48,4	19,78	2716,45	1,19
110,0	8,5	25,00	50,0	14,29	3760,07	1,34



Slika 46. Zavisnost separacionog faktora od pH i koncentracije Na-KMC za smešu Cd/Zn ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

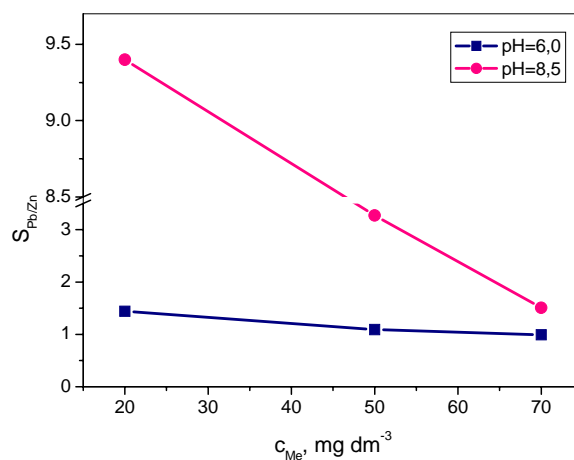
Kada su cink i kadmijum u smeši, dolazi do konkurentnog kompleksiranja jona metala. Prisustvo jona cinka smanjuje efikasnost uklanjanja jona kadmijuma u odnosu na uklanjanje iz rastvora pojedinačnih jona, kao što se može uočiti na slici 46. Kada su oba metalna jona prisutna u istom rastvoru, joni cinka prvi formiraju kompleks zbog svog većeg afiniteta prema ligandu. Kada se koncentracija slobodnih jona cinka dovoljno smanji, joni kadmijuma takođe počinju da formiraju kompleks, pritom zauzimajući određenu količinu liganda. Kao rezultat toga, količina jona kompleksiranog cinka je smanjena u odnosu na rastvor pojedinačnog jona metala. Stoga, kada su oba metala prisutna u istom rastvoru, koeficijent zadržavanja se smanjuje u odnosu na koeficijent zadržavanja pojedinačnih metalnih rastvora, što je izraženije u slučaju jona kadmijuma. Ovo ukazuje da postoji takmičarski efekat jednog od ispitivanih metala na kompleksiranje drugog. Separacioni koeficijent cinka je blizak 1, što znači da separacija ova dva metala u ispitivanim uslovima nije moguća.

Uticaj početne koncentracije metala na različitim pH vrednostima na separacioni faktor olovo/cink i kadmijum/cink ispitivan je na dve pH vrednosti (6,0 i 8,5), koncentraciji metala od 20,0 do 70,0 mg/dm³ i koncentraciji kompleksirajućeg agensa od 75,0 mg/dm³. Rezultati ispitivanja za sistem olovo/cink prikazani su u Tabeli 23.

Tabela 23. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala i separacionih faktora od pH i početne koncentracije metala za smešu Pb/Zn ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

$c_f, \text{ mg/dm}^3$	pH	$c_p, \text{ mg/dm}^3$	R, %	t, s	$J, \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$	$S_{\text{Pb/Zn}}$
Zn/Pb						
20,00	6,0	15,95	68,1	15,74	3413,68	1,09
50,00	6,0	12,75	74,5	19,73	2723,33	0,99
70,00	6,0	23,10	53,8	12,52	4291,64	1,44
20,00	8,5	15,50	69,0	8,03	6691,32	9,4
50,00	8,5	12,90	74,2	19,78	2716,45	3,27
70,00	8,5	9,30	81,4	10,12	5309,42	1,51
Pb/Zn						
20,00	6,0	14,65	70,7	18,80	2858,05	0,92
50,00	6,0	12,90	74,2	39,18	1371,39	1,01
70,00	6,0	16,00	68,0	22,47	2391,25	0,69
20,00	8,5	1,65	96,7	29,29	1834,46	0,10
50,00	8,5	3,95	92,1	16,68	3221,30	0,30
70,00	8,5	6,15	87,7	17,28	3109,45	0,66

Grafička zavisnost separacionog faktora od pH vrednosti i početne koncentracije metala prikazana je na slici 47.



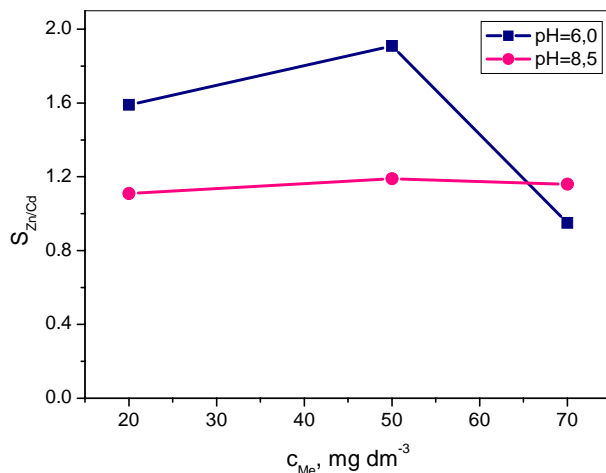
Slika 47. Zavisnost separacionog faktora od pH i početne koncentracije metala za smešu Pb/Zn ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Već je konstatovano da je kapacitet vezivanja olova je veći nego kod cinka, zbog veće stabilnosti odgovarajućih kompleksa. Pri nižim početnim koncentracijama metala $S_{Pb/Zn}$ dostiže maksimalnu vrednost, a zatim brzo opada. Ovo ponašanje se može objasniti na sledeći način: pri niskim početnim koncentracijama metala postoji dovoljno dostupnih karboksilnih grupa u strukturi Na-KMC da vežu oba jona metala. Međutim, pri visokim koncentracijama metala, aktivne lokacije na polimeru nisu dovoljne za vezivanje oba metala i počinje konkurencija između jona metala za upražnjene deprotonovane karboksilne grupe. Ovo takmičenje je izraženije na većem pH, gde je čak i pri višim koncentracijama metala, separacioni koeficijent olova mnogo veći od 1 (slika 47), što znači da je u tim uslovima moguće razdvajanje ova dva metala.

Rezultati ispitivanja za sistem kadmijum/cink prikazani su u Tabeli 24.

Tabela 24. Zavisnost koeficijenta zadržavanja i separacionih faktora od pH i početne koncentracije metala za smešu Cd/Zn ($c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ } \mu\text{m}$)

$c_f, \text{ mg/dm}^3$	pH	$c_p, \text{ mg/dm}^3$	R, %	t, s	J, $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$	$S_{Cd/Zn}$
Zn/Cd						
20,00	6,0	10,80	78,4	15,74	3413,68	0,63
50,00	6,0	11,20	77,6	19,73	2723,33	0,52
70,00	6,0	26,15	47,7	12,52	4291,64	1,05
20,00	8,5	27,25	45,5	8,03	6691,32	0,90
50,00	8,5	21,60	56,8	19,78	2716,45	0,84
70,00	8,5	9,75	80,5	10,12	5309,42	0,86
Cd/Zn						
20,00	6,0	17,25	65,5	15,74	3413,68	1,59
50,00	6,0	21,40	57,2	19,73	2723,33	1,91
70,00	6,0	24,95	50,1	12,52	4291,64	0,95
20,00	8,5	30,25	39,5	8,03	6691,32	1,11
50,00	8,5	25,80	48,4	19,78	2716,45	1,19
70,00	8,5	11,35	77,3	10,12	5309,42	1,16



Slika 48. Zavisnost separacionog faktora od pH i početne koncentracije metala za smešu Cd/Zn ($c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Slično razdvajanju olova i cinka, na pH 6,0 primećuje se pad separacionog faktora sa povećanjem koncentracije metala koji se može pripisati konkurenciji jona metala za slobodne deprotonovane grupe. Međutim, sa povećanjem pH ne primećuje se promena vrednosti separacionog faktora (slika 48). Ovo se može objasniti antagonističkim odnosom koji postoji između cinka i kadmijuma. Pri ekspoziciji visokim koncentracijama kadmijuma, kadmijum potiskuje cink iz brojnih funkcija u organizmu, posebno onih vezanih za prisustvo slobodnih grupa u delovima biomolekula proteina.

7.3.3. Ispitivanje simultane separacije jona teških metala iz trokomponentnih smeša

Nakon ispitivanja dvokomponentnih rastvora metala, kombinovani kompleksirajuće-mikrofiltracioni proces primenjen je na separaciju jona metala iz trokomponentnih rastvora. Kako su kadmijum i olovo najčešće prisutni u rudama cinka, oni se takođe ispuštaju tokom procesa prerade rude pa su područja u blizini metalurških postrojenja često zajednički kontaminirana sa ova tri metala. Zbog toga će se u ovom radu posebna pažnja posvetiti separaciji jona cinka, kadmijuma i olova, kada su zajedno prisutni u otpadnoj vodi.

Koeficijent zadržavanja, fluks i separacioni faktor za parove metala su određeni u zavisnosti od pH početnog rastvora, koncentracije kompleksirajućeg sredstva, koncentracije početnog rastvora metala, anjona prisutnih u rastvoru i membrana korišćenih u procesu mikrofiltracije.

Uticao pH rastvora na koeficijent zadržavanja i separacione faktore ispitivan je tako što je rađeno sa rastvorom kadmijum-hlorida, cink-hlorida i olovo-nitrata koncentracije 50,0 mg/dm³, pH vrednost podešena na željenu vrednost (3,5; 6,3 i 8,3) i dodat rastvor Na-KMC koncentracije 75,0 mg/dm³. Izmerene vrednosti su prikazane u Tabeli 25.

Tabela 25. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od pH vrednosti rastvora ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

pH	$c_p, \text{ mg/dm}^3$	$R, \%$	t, s	$J, \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$
Pb(NO₃)₂				
3,5	31,50	37,0	11,56	4648,04
6,3	23,50	53,0	10,15	5293,73
8,3	19,25	61,5	11,39	4717,41
CdCl₂				
3,5	23,00	54,0	11,56	4648,04
6,3	22,00	56,0	10,15	5293,73
8,3	18,75	62,5	11,39	4717,41
ZnCl₂				
3,5	25,25	49,5	11,56	4648,04
6,3	19,00	62,0	10,15	5293,73
8,3	21,00	58,0	11,39	4717,41

Po istom postupku je pripremljena proba sa rastvorima kadmijum-acetata, cink-acetata i olovo-acetata. Rezultati merenja su prikazani u tabeli 26.

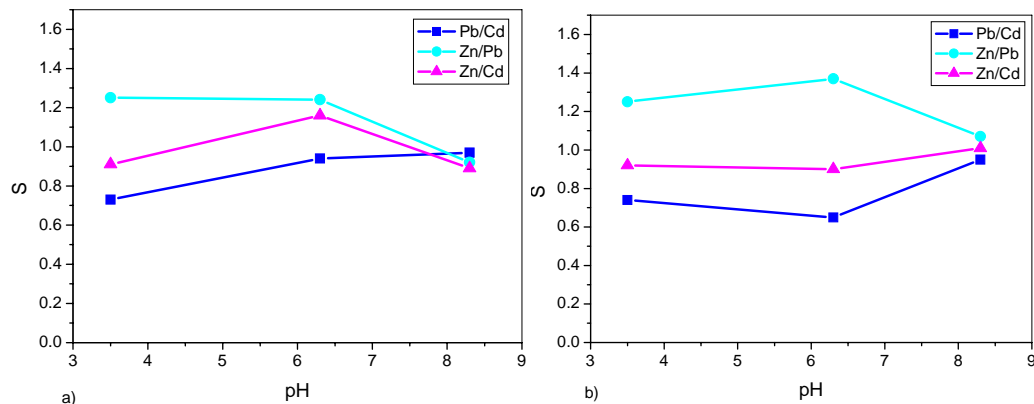
Tabela 26. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od pH vrednosti rastvora ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

pH	$c_p, \text{ mg/dm}^3$	$R, \%$	t, s	$J, \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$
Pb(CH₃COO)₂				
3,5	28,75	42,5	15,11	3556,01
6,3	25,25	49,5	10,10	5319,93
8,3	19,25	61,5	20,66	2600,74
Cd(CH₃COO)₂				
3,5	21,25	57,5	15,11	3556,01
6,3	16,50	67,0	10,10	5319,93
8,3	18,25	63,5	20,66	2600,74
Zn(CH₃COO)₂				
3,5	23,00	54,0	15,11	3556,01
6,3	18,40	63,2	10,10	5319,93
8,3	18,00	64,0	20,66	2600,74

Uticao pH na separaciju cinka, olova i kadmijuma iz trokomponentnog rastvora je ispitan u opsegu pH vrednosti od 3,0 do 9,0 i koncentraciji Na-KMC od $75,0 \text{ mg/dm}^3$. Na osnovu dobijenih rezultata, izracunati su separacioni faktori za parove metala i vrednosti su prikazane u tabeli 27.

Tabela 27. Zavisnost separacionih faktora parova metala od pH ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

pH	$S_{\text{Cd/Pb}}$	$S_{\text{Pb/Cd}}$	$S_{\text{Zn/Cd}}$	$S_{\text{Cd/Zn}}$	$S_{\text{Zn/Pb}}$	$S_{\text{Pb/Zn}}$
Pb(NO₃)₂, CdCl₂, ZnCl₂						
3,5	1,37	0,73	0,91	1,10	1,25	0,80
6,3	1,07	0,94	1,16	0,86	1,24	0,81
8,3	1,03	0,97	0,89	1,12	0,92	1,09
Pb(CH₃COO)₂, Cd(CH₃COO)₂, Zn(CH₃COO)₂						
pH	$S_{\text{Cd/Pb}}$	$S_{\text{Pb/Cd}}$	$S_{\text{Zn/Cd}}$	$S_{\text{Cd/Zn}}$	$S_{\text{Zn/Pb}}$	$S_{\text{Pb/Zn}}$
3,5	1,35	0,74	0,92	1,08	1,25	0,80
6,3	1,53	0,65	0,90	1,12	1,37	0,73
8,3	1,05	0,95	1,01	0,99	1,07	0,94



Slika 49. Zavisnost separacionih faktora parova metala od pH i prisutnog anjona
 a) anjoni jakih kiselina, b) acetati ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Sa porastom pH vrednosti radnog rastvora dolazi do smanjenja separacionih faktora za parove metala. Ovakav trend ne predstavlja iznenađenje, s obzirom da je tokom ispitivanja rastvora pojedinačnih metala utvrđeno da njihovi koeficijenti zadržavanja zavise od pH. Sa porastom pH rastvora, rastu i koeficijenti zadržavanja. Vrednosti separacionih faktora na $\text{pH}=8,5$ imaju vrednost blisku 1 što znači da koeficijenti zadržavanja odgovarajućih metala imaju visoke i bliske vrednosti. Ovo takođe ukazuje da se u tim uslovima ne može postići selektivno razdvajanje. Ipak, sa slike 49 može se uočiti da je na nižim pH vrednost S veća, tako da se izborom optimalnog pH može uticati na razdvajanje jona metala.

Uticaj koncentracije kompleksirajućeg agensa na koeficijent zadržavanja i separacione faktore ispitivan je tako što je rađeno sa rastvorom kadmijum-hlorida, cink-hlorida i olovo-nitrata koncentracije $50,0 \text{ mg/dm}^3$, sa rastvorima karboksimetil celuloze (opseg koncentracija od $35,0$ do $110,0 \text{ mg/dm}^3$) i pH vrednost podešena na željenu vrednost ($3,5$; $6,3$ i $8,3$). Izmerene vrednosti su prikazane u tabeli 28.

Tabela 28. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od koncentracije kompleksirajućeg agensa (p=100 kPa, CA=0,45 µm)

$c_{\text{Na-KMC}}, \text{mg/dm}^3$	pH	$c_p, \text{mg/dm}^3$	R, %	t, s	J, $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$
Pb(NO₃)₂					
35,0	3,5	31,50	37,0	11,56	4648,04
75,0		32,75	34,5	17,20	3123,92
110,0		22,50	55,0	158,26	339,51
35,0	6,3	21,50	57,0	10,15	5293,73
75,0		9,75	80,5	1466,11	36,65
110,0		6,50	87,0	4246,67	12,65
35,0	8,3	19,25	61,5	11,39	4717,41
75,0		4,50	91,0	67,48	796,26
110,0		15,25	69,5	105,90	507,38
CdCl₂					
35,0	3,5	23,00	54,0	11,56	4648,04
75,0		20,25	59,5	17,20	3123,92
110,0		22,50	55,0	158,26	339,51
35,0	6,3	22,00	56,0	10,15	5293,73
75,0		14,75	70,5	1466,11	36,65
110,0		14,25	71,5	4246,67	12,65
35,0	8,3	18,75	62,5	11,39	4717,41
75,0		16,50	67,0	67,48	796,26
110,0		21,75	56,5	105,90	507,38
ZnCl₂					
35,0	3,5	25,25	49,5	11,56	4648,04
75,0		18,25	63,5	17,20	3123,92
110,0		20,25	59,5	158,26	339,51
35,0	6,3	17,00	66,0	10,15	5293,73
75,0		16,00	68,0	1466,11	36,65
110,0		14,75	70,5	4246,67	12,65
35,0	8,3	24,00	52,0	11,39	4717,41
75,0		16,25	67,5	67,48	796,26
110,0		17,00	66,0	105,90	507,38

Opisani postupak je ponovljen sa rastvorima kadmijum-acetata, cink-acetata i olovo-acetata. Rezultati ovih ispitivanja su prikazani u tabeli 29.

Tabela 29. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od koncentracije kompleksirajućeg agensa (p=100 kPa, CA=0,45 μm)

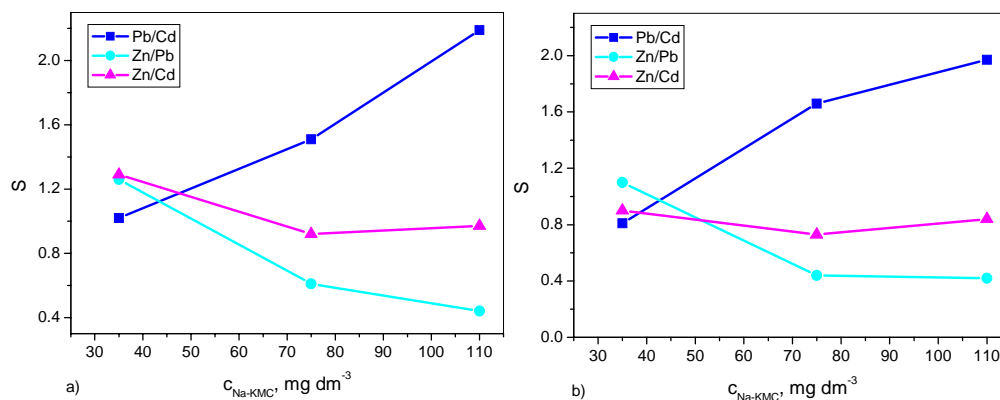
$c_{\text{Na-KMC}}, \text{mg/dm}^3$	pH	$c_p, \text{mg/dm}^3$	R, %	t, s	J, $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$
Pb(CH₃COO)₂					
35,0	3,5	28,75	42,5	15,11	3556,01
75,0		22,00	56,0	1160,42	46,30
110,0		21,75	56,5	487,01	110,33
35,0	6,3	20,25	59,5	10,10	5319,93
75,0		7,25	85,5	2051,72	26,19
110,0		7,75	84,5	4179,49	12,86
35,0	8,3	19,25	61,5	20,66	2600,74
75,0		19,25	61,5	365,25	147,11
110,0		17,00	66,0	79,04	679,80
Cd(CH₃COO)₂					
35,0	3,5	21,25	57,5	15,11	3556,01
75,0		26,25	47,5	1160,42	46,30
110,0		22,50	55,0	487,01	110,33
35,0	6,3	16,50	67,0	10,10	5319,93
75,0		12,00	76,0	2051,72	26,19
110,0		15,25	69,5	4179,49	12,86
35,0	8,3	18,25	63,5	20,66	2600,74
75,0		17,00	66,0	365,25	147,11
110,0		19,00	62,0	79,04	679,80
Zn(CH₃COO)₂					
35,0	3,5	23,00	54,0	15,11	3556,01
75,0		35,50	29,0	1160,42	46,30
110,0		23,00	54,0	487,01	110,33
35,0	6,3	18,40	63,2	10,10	5319,93
75,0		16,50	67,0	2051,72	26,19
110,0		18,25	63,5	4179,49	12,86
35,0	8,3	18,00	64,0	20,66	2600,74
75,0		15,65	68,7	365,25	147,11
110,0		16,15	67,7	79,04	679,80

Uticaj koncentracije kompleksirajućeg agensa na separaciju cinka, olova i kadmijuma iz trokomponentnog rastvora je ispitan na pH vrednosti 6,0 i opsegu koncentracija Na-KMC od 35,0 do 110,0 mg/dm³. Na osnovu podataka iz Tabele određeni su separacioni faktori za parove metala i rezultati prikazani u tabeli 30.

Tabela 30. Zavisnost separacionih faktora parova metala od pH rastvora i koncentracije kompleksirajućeg agensa (p=100 kPa, CA=0,45 μm)

$c_{\text{Na-KMC}}, \text{mg/dm}^3$	pH	$S_{\text{Cd/Pb}}$	$S_{\text{Pb/Cd}}$	$S_{\text{Zn/Cd}}$	$S_{\text{Cd/Zn}}$	$S_{\text{Zn/Pb}}$	$S_{\text{Pb/Zn}}$
Pb(NO₃)₂, CdCl₂, ZnCl₂							
35,0	3,5	1,37	0,73	0,91	1,10	1,25	0,80
75,0		1,62	0,62	1,11	0,90	1,79	0,56
110,0		1,00	1,00	1,11	0,90	1,11	0,90
35,0	6,3	0,98	1,02	1,29	0,77	1,26	0,79
75,0		0,66	1,51	0,92	1,08	0,61	1,64
110,0		0,46	2,19	0,97	1,04	0,44	2,27
35,0	8,3	1,03	0,97	0,78	1,28	0,80	1,25
75,0		0,27	3,67	1,02	0,98	0,28	3,61
110,0		0,70	1,43	1,28	0,78	0,90	1,11
Pb(CH₃COO)₂, Cd(CH₃COO)₂, Zn(CH₃COO)₂							
35,0	3,5	1,35	0,74	0,92	1,08	1,25	0,80
75,0		0,84	1,19	0,74	1,35	0,62	1,61
110,0		0,97	1,03	0,98	1,02	0,95	1,06
35,0	6,3	1,23	0,81	0,90	1,12	1,10	0,91
75,0		0,60	1,66	0,73	1,38	0,44	2,28
110,0		0,51	1,97	0,84	1,20	0,42	2,35
35,0	8,3	1,05	0,95	1,01	0,99	1,07	0,94
75,0		1,13	0,88	1,09	0,92	1,23	0,81
110,0		0,89	1,12	1,18	0,85	1,05	0,95

Na slici 50 prikazana je grafička zavisnost separacionih faktora od koncentracije kompleksirajućeg agensa na pH=6,3.



Slika 50. Zavisnost separacionih faktora parova metala od koncentracije kompleksirajućeg agensa i prisutnog anjona a) anjoni jakih kiselina, b) acetati (p=100 kPa, CA=0,45 μm)

Uticaj koncentracije Na-KMC na separacioni faktor je najizraženije za par Pb/Cd, gde sa porastom koncentracije raste i vrednost faktora. Sa povećanjem koncentracije kompleksirajućeg agensa povećava se i broj pozicija za kompleksiranje metala. Kako olovo pokazuje najveći afinitet za interakciju sa ovim lokacijama, prvi se vezuje, a za preostala mesta se nadmeću cink i kadmijum. Na osnovu podataka iz Tabele 30 može se zaključiti da se povećanjem pH ovaj proces dodatno stimuliše.

Uticaj membrana na koeficijente zadržavanja i separacione faktore

Za ispitivanje uticaja mikrofiltracionih membrana na efikasnost procesa separacije izabrane su tri membrane od različitih materijala – celulozno-acetatna (CA), celulozno-nitratna (CN) i poliakrilna (PA) membrana. Pored materijala od kojeg su izrađene, ove membrane se razlikuju i po veličini pora.

Rađeno je sa rastvorima kadmijum-hlorida, cink-hlorida i olovo-nitrata početne koncentracije 50,0 mg/dm³, sa rastvorom natrijum-karboksimetil celuloze koncentracije 75,0 mg/dm³ i pH vrednost je podešena na 6,3. Ista procedura je ponovljena sa rastvorima kadmijum-acetata, cink-acetata i olovo-acetata.

Rezultati ispitivanja uticaja materijala su prikazani u tabeli 31.

Tabela 31. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od vrste membrane ($c_{Na-KMC}=75,0$ mg/dm³, p=100 kPa, pH=6,3)

	Pb(NO ₃) ₂	CdCl ₂	ZnCl ₂	Pb(CH ₃ COO) ₂	Cd(CH ₃ COO) ₂	Zn(CH ₃ COO) ₂
CA (0,45 μm)						
c_p , mg/dm ³	23,50	22,00	17,00	25,25	16,50	18,40
R , %	53,0	56,0	66,0	49,5	67,0	63,2
t , s	10,15	10,15	10,15	10,1	10,1	10,1
J , dm ³ /m ² h	5293,73	5293,73	5293,73	5293,73	5293,73	5293,73
CN (0,45 μm)						
c_p , mg/dm ³	22,50	28,50	28,50	7,75	19,75	21,25
R , %	55,0	43,0	43,0	84,5	60,5	57,5
t , s	20,08	20,08	20,08	59,5	59,5	59,5
J , dm ³ /m ² h	2675,86	2675,86	2675,86	903,05	903,05	903,05
PA (0,80 μm)						
c_p , mg/dm ³	20,25	27,00	24,25	26,75	22,50	20,75
R , %	59,5	46,0	51,5	46,5	55,0	58,5
t , s	7,08	7,08	7,08	8,23	8,23	8,23
J , dm ³ /m ² h	7589,17	7589,17	7589,17	6528,72	6528,72	6528,72

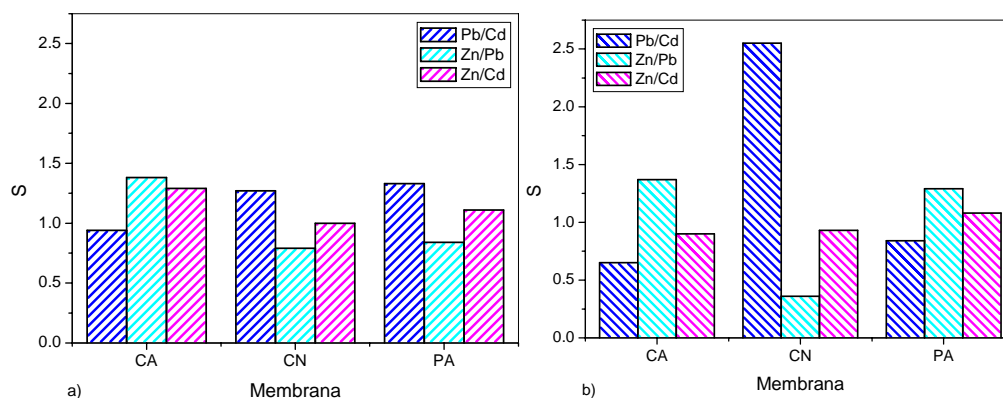
Uticaj veličine pora na koeficijent zadržavanja ispitan je na poliakrilnim membranama sa različitim veličinama pora. Vrednosti separacionih faktora parova metala prikazane su u tabeli 32.

Tabela 32. Zavisnost separacionih faktora od tipa mikrofiltracionih membrana ($c_{Na-KMC}=75,0$ mg/dm³, p=100 kPa, pH=6,3)

Membrane	$S_{Cd/Pb}$	$S_{Pb/Cd}$	$S_{Zn/Cd}$	$S_{Cd/Zn}$	$S_{Zn/Pb}$	$S_{Pb/Zn}$
Pb(NO₃)₂, CdCl₂, ZnCl₂						
CA	1,07	0,94	1,29	0,77	1,38	0,72
PA	0,75	1,33	1,11	0,90	0,84	1,20
CN	0,79	1,27	1,00	1,00	0,79	1,27

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$						
CA	1,53	0,65	0,90	1,12	1,37	0,73
PA	1,19	0,84	1,08	0,92	1,29	0,78
CN	0,39	2,55	0,93	1,08	0,36	2,74

Na osnovu grafičkog prikaza zavisnosti separacionih faktora od korišćenih membrana za mikrofiltraciju (slika 51) može se zaključiti da faktori mnogo više zavise od prisustva anjona u rastvoru nego od materijala od kojih su izrađene membrane.



Slika 51. Zavisnost separacionih faktora od tipa mikrofiltracionih membrana i prisutnog anjona
a) anjoni jakih kiselina, b) acetati ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$, $\text{pH}=6,3$)

U slučaju rastvora koji sadrže anjone jakih kiselina (sl. 51 a) primećuju se male varijacije u vrednostima separacionih faktora za različite parove metala, ali su vrednosti niske a membrane ne pokazuju selektivnost prema nekom paru. U slučaju rastvora koji sadrže acetate (sl. 51 b), celulozno-nitratna membrana pokazuje izuzetnu selektivnost prema paru Pb/Cd, a veoma malu prema paru Zn/Pb, što ukazuje da se olovo može razdvojiti od kadmijuma, a ne može od cinka pri datim uslovima.

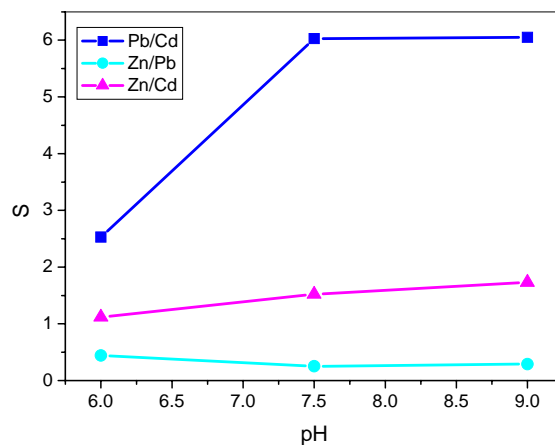
Uticaj pH rastvora na separacione faktore u prisustvu DEAE

Da bi se uporedila selektivnost dva derivata celuloze u procesu uklanjanja teških metala iz smeše, urađena je serija eksperimenata na različitim pH vrednostima sa DEAE kao kompleksirajućim agensom. Rezultati ispitivanja su prikazani u tabeli 33.

Tabela 33. Zavisnost separacionih faktora parova metala od pH vrednosti ($c_{\text{DEAE}}=75,0$ mg/dm^3 , $p=300$ kPa, $PA=0,2$ μm , $pH=9,0$)

pH	$S_{\text{Cd/Pb}}$	$S_{\text{Pb/Cd}}$	$S_{\text{Zn/Cd}}$	$S_{\text{Cd/Zn}}$	$S_{\text{Zn/Pb}}$	$S_{\text{Pb/Zn}}$
6,0	0,39	2,53	1,12	0,89	0,44	2,27
7,5	0,17	6,03	1,52	0,66	0,25	3,97
9,0	0,17	6,05	1,73	0,58	0,29	3,50
pH	$S_{i,\text{Cd/Pb}}$	$S_{i,\text{Pb/Cd}}$	$S_{i,\text{Zn/Cd}}$	$S_{i,\text{Cd/Zn}}$	$S_{i,\text{Zn/Pb}}$	$S_{i,\text{Pb/Zn}}$
6,0	0,09	11,00	0,61	1,64	0,06	18,00
7,5	0,09	11,00	0,79	1,27	0,07	14,00
9,0	0,11	9,50	0,79	1,26	0,08	12,00

Na osnovu izgleda krive zavisnosti separacionih faktora od pH (slika 52) u prisustvu DEAE, evidentno je da se olovo može razdvojiti jako dobro od kadmijuma i cinka već na $pH=7,5$, dok se cink i kadmijum ne mogu razdvojiti na ovaj način što pokazuje separacioni faktor čija je vrednost oko 1 u ispitivanom opsegu pH.

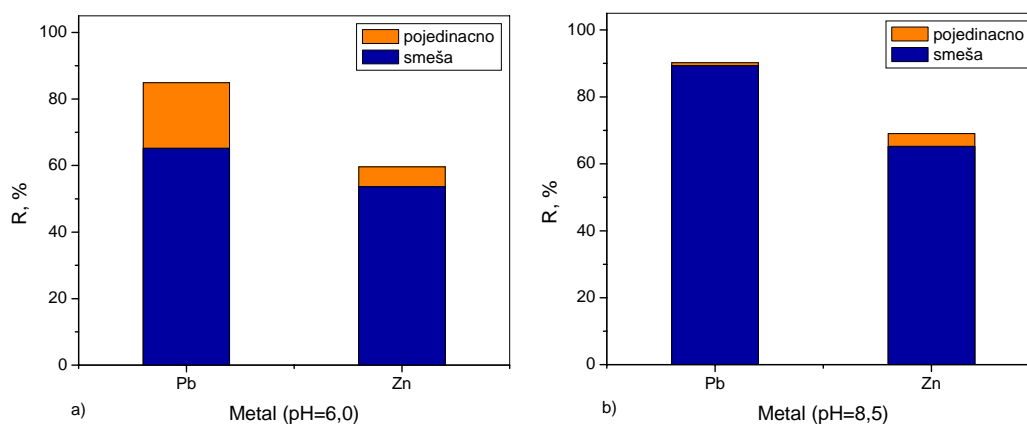


Slika 52. Zavisnost separacionih faktora parova metala od pH vrednosti ($c_{\text{DEAE}}=75,0$ mg/dm^3 , $p=300$ kPa, $PA=0,2$ μm , $pH=9,0$)

Ukoliko se ovi rezultati uporede sa separacionim faktorima postignutim sa Na-KMC, može se zaključiti da DEAE pokazuje veći afinitet prema ispitivanim jonima i da je efikasnija u procesu separacije jona olova od ostalih metala.

Iz navedenih rezultata može se zaključiti da proces sorpcije postaje komplikovaniji u binarnim i trokomponentnim rastvorima. U cilju nalaženja veze između uklanjanja metalnog jona i osobina jona metala, nekoliko parametara treba uzeti u obzir. Faktori kao (i) elektronegativnost metalnog jona (ii) elektrostatičko privlačenje zbog odnosa naelektrisanja i poluprečnika (iii) sposobnost formiranja hidroksokompleksa i (iv) adsorpcije na željenoj poziciji na adsorbentu, su odgovorni za favorizovanu adsorpciju jednog metalnog jona u odnosu na drugi. Metali sa većom elektronegativnošću se lakše adsorbuju. S obzirom na elektronegativnost metalnih jona Pb^{2+} (2,33) > Cd^{2+} (1,69) > Zn^{2+} (1,65), za očekivati je isti raspored selektivnosti sorpcije jona metala u ovom eksperimentu. Takođe, sa povećanjem veličine jona, apsolutna vrednost entalpije hidratacije se smanjuje. Shodno redosledu entalpije hidratacije, Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} , ovim redom joni imaju pristup sorpcionim pozicijama [111].

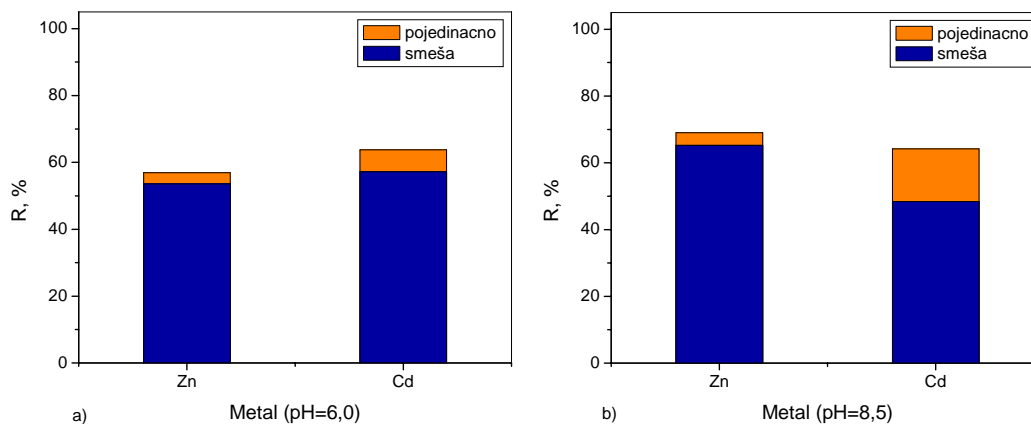
Međusobni uticaj metala na sorpciju se može najbolje sumirati poređenjem vrednosti koeficijenta zadržavanja metala u jednokomponentnom i dvokomponentnom (slike 53 i 54) odnosno trokomponentnom rastvoru (slike 55 i 56).



Slika 53. Poređenje koeficijenta zadržavanja metala u jednokomponentnom i dvokomponentnom rastvoru olova i cinka ($c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$)

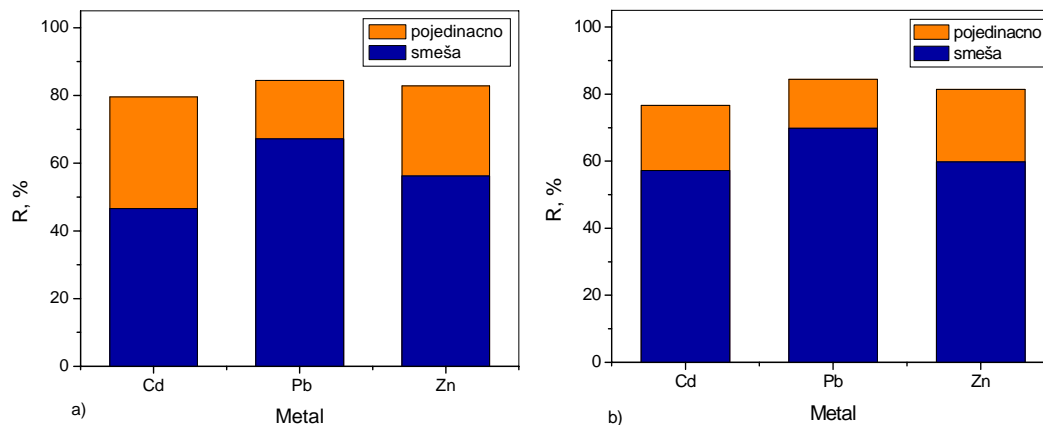
Na slici 53 je prikazano poređenje koeficijenata zadržavanja olova i cinka u pojedinačnim rastvorima i kad su prisutni zajedno u rastvoru, na različitim pH vrednostima. Može se primetiti da su koeficijenti zadržavanja oba metala u smeši dosta visoki, što ukazuje da ovi joni ne utiču međusobno na sorpciju. Ovo se može objasniti činjenicom da pripadaju istoj klasi Luisovih kiselina i da oba jona imaju izražen afinitet

prema O. Kako je elektronegativnost olova veća, ovaj jon se prvi vezuje sa Na-KMC, pogotovo na višim pH vrednostima. Ovi rezultati ukazuju da je Na-KMC veoma efikasan kompleksirajući agens za uklanjanje olova i cinka, ali da se na ispitivanim pH vrednostima ne postiže selektivno razdvajanje.



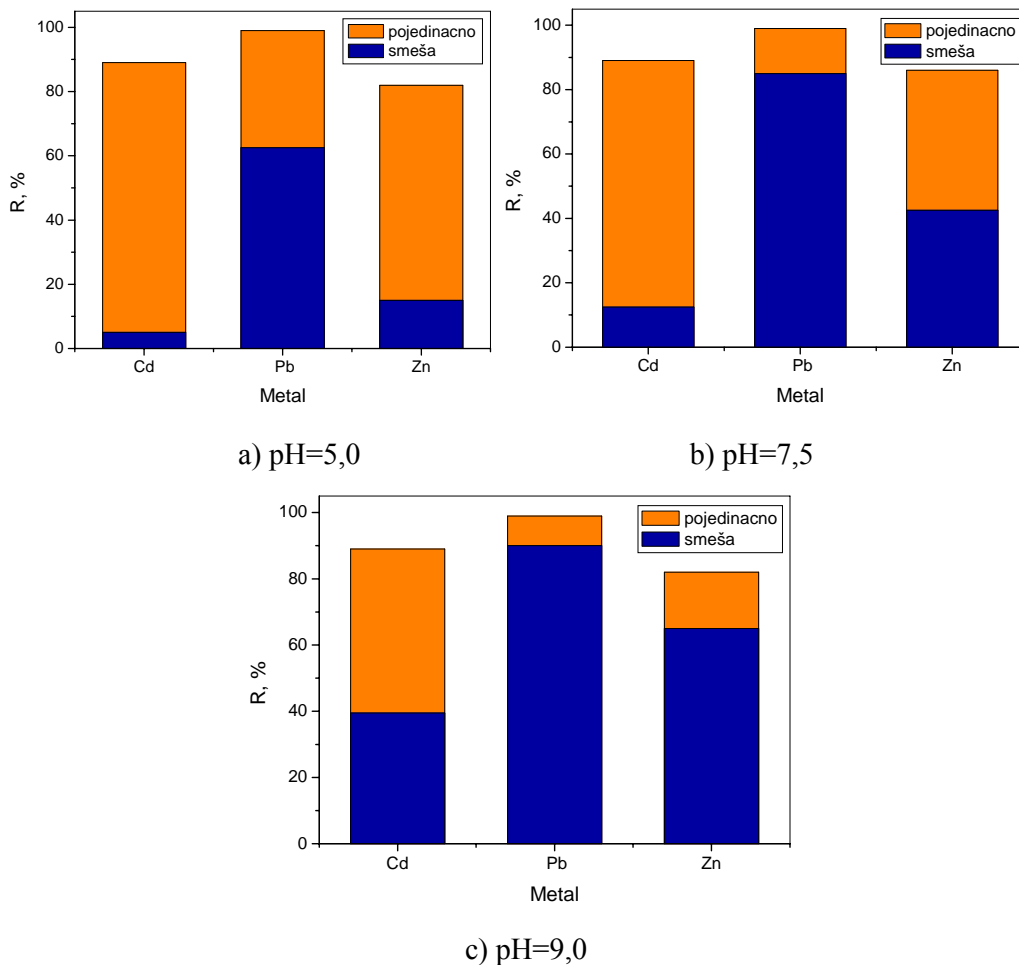
Slika 54. Poređenje koeficijenta zadržavanja metala u jednokomponentnom i dvokomponentnom rastvoru kadmijuma i cinka ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$)

Kada se uporede koeficijenti zadržavanja kadmijuma i cinka u pojedinačnim rastvorima i u smeši, uočava se da kadmijum nema uticaja na sorpciju cinka, dok je uticaj cinka na sorpciju kadmijuma primetan kao što se može videti na slici 54. Cink i kadmijum ne pripadaju istoj klasi Luisovih kiselina i kadmijum ima manje izražen afinitet prema O. Kako su vrednosti elektronegativnosti za oba metala bliske, ovaj parametar nema značajnog uticaja na povećano konkurentno vezivanje jednog jona u odnosu na drugi. Sa porastom pH, raste koeficijent zadržavanja za cink i u pojedinačnom rastvoru i u smeši. Kod kadmijuma je situacija drugačija. Vrednost R_{Cd} u pojedinačnom rastvoru se skoro ne menja sa povećanjem pH, dok vrednost u smeši opada i evidentan je uticaj cinka, koji se prvi vezuje za slobodne pozicije na Na-KMC i zauzima većinu, a zatim se na preostala mesta vezuje kadmijum. U ovom slučaju, povećanjem pH može se uticati na selektivno razdvajanje ova dva jona metala.



Slika 55. Poređenje koeficijenta zadržavanja metala u jednokomponentnom i trokomponentnom rastvoru olova, kadmijuma i cinka u prisustvu Na-KMC ($c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100 \text{ kPa}$)

Kada su sva tri metala prisutna u rastvoru postoji kompeticija za ograničen broj raspoloživih mesta za vezivanje sa kompleksirajućim agensom (slika 55). Na osnovu svojih karakteristika kao što su elektronegativnost, atomska težina, jonski poluprečnik, hidratizirani poluprečnik o kojima je bilo reči, olovo pokazuje najveći afinitet i prvo se vezuje sa agensom. Manji uticaj Zn i Cd na adsorpciju Pb može biti posledica veće atomske težine i elektronegativnosti [183]. Uočeno smanjenje sorpcije Zn i Cd u prisustvu Pb može se pripisati razlici u njihovoj klasi ponašanja na osnovu njihovih kovalentnih indeksa (3,29 za Pb^{2+} , 2,71 za Cd^{2+} i 2,13 za Zn^{2+}). Sa smanjenjem koncentracije slobodnih jona olova, počinje vezivanje jona kadmijuma i cinka. Iako postoji kompeticija između ova dva jona, nijedan nema izrazitu prednost pri vezivanju. Elektronegativnost dva metala je skoro ista (1,69 za Cd i 1,65 za Zn), hidratizirani poluprečnici su jednaki (426 za Cd i 430 za Zn), nešto veći jonski poluprečnik kadmijuma (0,097 naspram 0,074 nm za cink), ali i veći afinitet cinka za vezivanje sa kiseoničnim ligandima nego kadmijuma su razlozi za ravnomerno vezivanje ovih jona. Podela na tvrde, meke i granične tipove ima veze sa konkurencijom između jona i ne kaže ništa o jačini donora ili akceptora [184]. Cd je klasifikovan kao klasa B jona, dok Pb i Zn su klasifikovani kao granični joni. Na osnovu ovog argumenta, moguće je da se jasno objasni uticaj konkurencije uočene u ovom eksperimentu. Pošto Cd pripada drugoj klasi jona [185, 186], on ne utiče na sorpciju Pb i Zn.



Slika 56. Poređenje koeficijenta zadržavanja metala u jednokomponentnom i trokomponentnom rastvoru olova, kadmijuma i cinka u prisustvu DEAE na različitim pH vrednostima ($c_{\text{DEAE}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=300 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$.)

Poređenje koeficijenata zadržavanja metala kompleksiranih sa DEAE u zavisnosti od pH prikazano je na slici 56. Evidentno je da prisustvo drugih jona ima zanemarljiv uticaj na sorpciju olova pri svakom pH. Sa porastom pH vrednosti, rastu i vrednosti koeficijenata zadržavanja za cink i kadmijum. Zadržavanje kadmijuma je pod velikim uticajem prisustva drugih jona kao i pH vrednosti. Na osnovu prikazanih rezultata, izborom optimalnog pH može se izvršiti separacija jona olova od cinka i kadmijuma (pri nižim pH) i separacija jona olova i cinka od kadmijuma (pri višim pH). Takođe, može se reći da je DEAE selektivniji agens prema jonima Pb, Cd i Zn od Na-KMC.

7.3.4. Ispitivanje permeacionih i selektivnih karakteristika različitih mikrofiltracionih membrana

Procesi membranske filtracije za proizvodnju vode za piće ili prečišćavanje vode se ubrzano razvijaju tokom protekle decenije. Pri svom radu membrane podležu začepeljivanju i onečišćenju, što zavisi od kvaliteta ulazne vode. Nijedna membrana nije pošteđena začepeljivanja, ali neke mogu da rade mnogo godina bez čišćenja, dok se kod drugih čišćenje sprovodi nedeljno ili čak dnevno. Budući da kod nekih membranskih procesa začepeljivanje membrana dovodi u pitanje samu upotrebu i isplativost tehnologije, ovom problemu treba posvetiti posebnu pažnju. Onečišćenje membrana može biti glavna prepreka komercijalnoj upotrebi membranskih procesa, zbog povećanja troškova energije, rada i održavanja. Onečišćenje se formira zbog blokiranja pora i formiranja filtracionog kolača. Zbog toga je velika pažnja posvećena istraživanju mehanizama [64, 73, 75, 76, 187-190] koji dovode do pada fluksa [67, 68, 69, 128, 191, 192], koncentracione polarizacije [64] i onečišćenja [64, 73-81, 87, 187, 188, 193-196], kao i procesima čišćenja membrana [81, 87, 197, 198].

Pod pojmom zaprljanosti ili onečišćenja podrazumeva se spontano povećanje pritiska pri filtraciji, ili smanjenje fluksa permeata. Do onečišćenja može doći zbog više razloga, od kojih su najvažniji:

- adsorpcija organskih makromolekula i koloida,
- rast mikroorganizama po površini membrane,
- taloženje neorganskih molekula,
- starenje membrane (menjanje strukture, polimerizacija).

Onečišćenje membrane se definiše kao akumulacija rastvorka ili čestice na površini membrane ili u porama membrane što izaziva pogoršanje karakteristika tih membrana. U konvencionalnom režimu filtracije pri konstantnom pritisku, onečišćenje membrana može izazvati ozbiljno opadanje fluksa i utiče na kvalitet proizvedene vode, dok u režimu stalnog fluksa, onečišćenje izaziva povećanje transmembranskog pritiska. Smanjenje fluksa filtracije ili povećanje transmembranskog pritiska ne samo da povećavaju operativne troškove, već i smanjuju radni vek membrane.

Faktori koji mogu uticati na zaprljanost membrane su:

1. *Karakteristike membrana* kao što su veličina pora, hidrofobnost i raspodela veličina pora i materijal membrane.
2. *Svojstva rastvora* kao što su koncentracija, priroda komponenti i raspodele veličina čestica.
3. *Radni uslovi* kao što su pH, temperatura, protok i pritisak

Ispitivanje permeacionih i selektivnih karakteristika mikrofiltracionih membrana i nastajanja onečišćenja vršeno je u nekoliko faza.

Membrane su izložene sukcesivnom propuštanju rastvora cink-hlorida i cink-acetata pripremljenih na način opisan u prethodnom poglavlju. Nakon svake četvrte probe, membrane su isprane sa ultračistom vodom. Za svaku ispitivanu membranu rađena su četiri ciklusa propuštanja (jedan ciklus se sastoji od četiri probe i jednog ispiranja). Nakon toga, membrane su podvrgnute čišćenju na tri načina: sa ultračistom vodom, sa razblaženom hlorovodoničnom kiselinom i sa smešom azotne kiseline, natrijum-hidroksida i natrijum-hipohlorita povratnim pranjem. Na kraju su očišćene membrane podvrgnute propuštanju novog ciklusa rastvora da bi se utvrdila efikasnost čišćenja kao i tip onečišćenja.

Uticaj pH vrednosti na permeacione karakteristike membrane

Uticaj pH vrednosti na permeacione karakteristike membrane ispitan je tako što je rađeno sa rastvorima cink-hlorida i cink-acetata koncentracije $50,0 \text{ mg Zn/dm}^3$. Joni cinka su kompleksirani sa rastvorom Na-KMC koncentracije $75,0 \text{ mg/dm}^3$ u opsegu pH od 3,0 do 8,5. Korišćena je celulozno-acetatna (CA) membrana, dimenzija pora $0,45 \text{ }\mu\text{m}$. Rezultati merenja za rastvore cink-hlorida na različitim pH vrednostima prikazani su u tabeli 34, a za rastvor cink-acetata u tabeli 35.

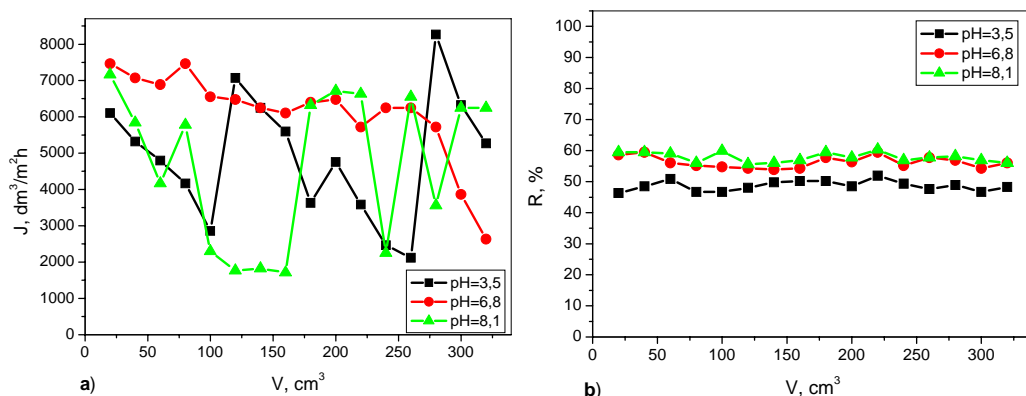
Tabela 34. Zavisnost fluksa i koeficijenta zadržavanja rastvora cink-hlorida od zapremine permeata pri različitim pH vrednostima ($c_{Zn}=50,0$ mg/dm³, $c_{Na-KMC}=75,0$ mg/dm³, $p=50$ kPa, $CA=0,45$ μm)

V, cm ³	c_p , mg/dm ³	R, %	t, s	J, dm ³ /m ² h	c_p , mg/dm ³	R, %	t, s	J, dm ³ /m ² h	c_p , mg/dm ³	R, %	t, s	J, dm ³ /m ² h
pH=3,50				pH=6,80				pH=8,10				
20	26,85	46,3	8,8	6105,83	24,35	51,30	8,8	6105,83	24,35	51,30	8,8	6105,83
40	25,77	48,46	11,2	5319,93	23,27	53,46	11,2	5319,93	23,27	53,46	11,2	5319,93
60	24,56	50,88	10,1	4797,44	23,06	55,88	10,1	4797,44	23,06	55,88	10,1	4797,44
80	26,64	46,72	12,9	4165,22	24,14	51,72	12,9	4165,22	24,14	51,72	12,9	4165,22
100	26,64	46,72	18,8	2858,05	24,14	51,72	18,8	2858,05	24,14	51,72	18,8	2858,05
120	25,99	48,02	7,6	7069,91	23,49	53,02	7,6	7069,91	23,49	53,02	7,6	7069,91
140	25,13	49,74	8,6	6247,83	22,63	54,74	8,6	6247,83	22,63	54,74	8,6	6247,83
160	24,91	50,18	9,6	5597,01	22,41	55,18	9,6	5597,01	22,41	55,18	9,6	5597,01
180	24,91	50,18	14,8	3630,49	22,41	55,18	14,8	3630,49	22,41	55,18	14,8	3630,49
200	25,77	48,46	11,3	4754,98	23,27	53,46	11,3	4754,98	23,27	53,46	11,3	4754,98
220	24,05	51,9	15,0	3582,09	21,55	56,90	15,0	3582,09	21,55	56,90	15,0	3582,09
240	25,34	49,32	21,8	2464,74	22,84	54,32	21,8	2464,74	22,84	54,32	21,8	2464,74
260	26,2	47,6	25,4	2115,41	23,70	52,60	25,4	2115,41	23,70	52,60	25,4	2115,41
280	25,56	48,88	6,5	8266,36	23,06	53,88	6,5	8266,36	23,06	53,88	6,5	8266,36
300	26,64	46,72	8,5	6321,33	24,14	51,72	8,5	6321,33	24,14	51,72	8,5	6321,33
320	25,85	48,3	10,2	5267,78	24,35	53,30	10,2	5267,78	24,35	53,30	10,2	5267,78

Tabela 35. Zavisnost fluksa i koeficijenta zadržavanja rastvora cink-acetata od zapremine permeata pri različitim pH vrednostima ($c_{Zn}=50,0$ mg/dm³, $c_{Na-KMC}=75,0$ mg/dm³, $p=50$ kPa, $CA=0,45$ μm)

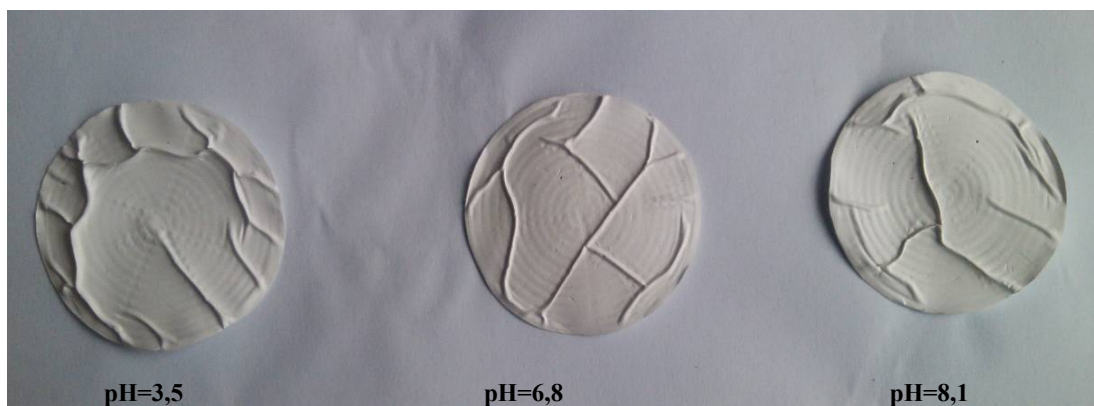
V, cm ³	c_p , mg/dm ³	R, %	t, s	J, dm ³ /m ² h	c_p , mg/dm ³	R, %	t, s	J, dm ³ /m ² h	c_p , mg/dm ³	R, %	t, s	J, dm ³ /m ² h
pH=3,50				pH=6,80				pH=8,10				
20	27,15	53,46	13,6	3950,83	25,43	49,14	59,4	904,57	11,85	76,3	1942,8	27,663
40	27,15	45,7	17,4	3088,01	24,35	51,3	249,6	182,38	15,30	69,4	3919,8	13,712
60	26,72	46,56	12,4	4333,17	21,98	56,04	1453,2	36,975	19,83	60,34	7884,0	6,575
80	23,27	53,46	27,4	1960,99	22,80	54,32	2880,6	12,653	16,38	67,24	8172,0	6,8152
100	23,27	53,46	13,0	4133,18	20,69	58,62	2523,6	21,292	10,78	68,44	9554,4	5,6237
120	22,41	55,18	21,5	2499,13	19,83	60,34	4653,6	11,546	9,48	71,04	12508,2	4,2956
140	21,55	56,69	53,2	1009,98	19,39	61,22	3540,0	15,178	9,91	70,18	10412,4	5,1603
160	21,33	57,34	199,2	269,74	18,96	62,08	5052,6	10,634	21,55	66,9	8,3	6176,02
180	21,98	56,04	809,4	66,384	21,12	57,76	11,3	4754,98	20,69	68,62	7,4	7260,99
200	24,57	50,86	2068,2	25,979	22,19	55,62	13,4	4009,8	21,98	60,04	7,6	7069,91
220	22,63	54,74	3633,6	14,787	23,70	52,6	14,2	3783,89	22,63	64,74	8,2	6552,6
240	22,41	55,18	5551,8	9,6781	22,84	54,32	15,2	3534,95	22,84	64,32	8,7	6176,02
260	24,99	50,02	4042,2	13,2926	20,26	59,48	15,2	3534,96	23,27	63,46	8,3	6473,66
280	25,86	48,28	6753,6	7,9559	22,41	55,18	14,9	3606,13	22,63	64,74	8,7	6176,02
300	22,84	54,32	34,9	1539,58	21,12	57,76	16,2	3316,75	21,12	67,76	9,0	5970,15
320	24,35	51,3	43,7	1229,55	21,55	56,9	15,9	3379,33	21,33	67,34	9,7	5539,31

Zavisnost fluksa permeata i koeficijenta zadržavanja od zapremine permeata na različitim pH vrednostima za rastvor cink-hlorida na celulozno-acetatnoj membrani prikazana je na slici 57. Fluks se očekivano smanjuje sa brojem ciklusa. Sa slike 57 a se može videti da su prisutne oscilacije u vrednosti fluksa za sve tri pH vrednosti. U jako kiseljoj sredini, u drugom i četvtom ciklusu dolazi do naglog skoka fluksa. Najverovatnije je došlo do promena na samoj membrani što je uzrokovalo povećanje vrednosti fluksa. U baznoj sredini, najveće oscilacije se javljaju u vrednostima fluksa u trećem i četvtom ciklusu. Ove oscilacije su posledica postojanja interakcije prisutnih komponenata sa membranom. Na slici 57 b prikazana je promena koeficijenta zadržavanja u zavisnosti od zapremine propuštenog permeata tokom filtracije četiri ciklusa rastvora cink-hlorida različite pH vrednosti. U sva tri slučaja, se može videti da koeficijent zadržavanja blago opada tokom ciklusa, pri čemu nije primećena značajna razlika u vrednosti koeficijenta zadržavanja za različite pH vrednosti.



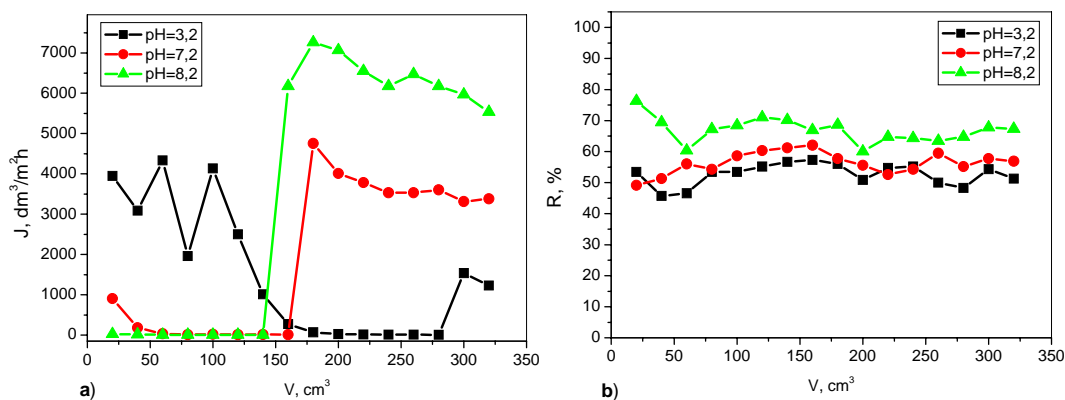
Slika 57. Zavisnost a) fluksa i b) koeficijenta zadržavanja cink-hlorida od zapremine permeata
($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Na slici 58 prikazana je fotografija CA membrana nakon završenih eksperimenata, na kojoj se vidi da je došlo do bubrenja i nabiranja membrana, čime je povećana njena efektivna površina. Inače, nabrane membrane stvaraju turbulenciju napojnog rastvora usled čega dolazi do sporadičnog povećanja fluksa permeata.



Slika 58. Izgled korišćenih membrana za filtraciju rastvora cink-hlorida ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Sa slike 59 a se vidi da su vrednosti fluksa za prva dva ciklusa za sve tri pH oblasti izuzetno niske. Osim što je prisutna u radnom rastvoru kao anjon, acetatna grupa se nalazi i u strukturi kompleksirajućeg reagensa (Na-KMC) i same membrane. Prilikom filtracije dolazi do velikih interakcija između dva istorodna anjona, što uzrokuje elektrostatička odbijanja pa samim tim dolazi i do usporavanja procesa mikrofiltracije. Veliki skok vrednosti fluksa nakon drugog ciklusa najviše je izražen za pH vrednost 8,2.



Slika 59. Zavisnost a) fluksa i b) koeficijenta zadržavanja cink-acetata od zapremine permeata ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Tokom filtracije rastvora cink-acetata dolazi do značajnijih promena na membrani tj. do njenog bubrenja i nabiranja što je praćeno porastom vrednosti fluksa. Ovakva pojava je prisutna u svim pH oblastima, ali najveći uticaj na deformaciju membrane ima bazna sredina, što se jasno može uočiti na slici 60.

Zavisnost koeficijenta zadržavanja od zapremine permeata na različitim pH vrednostima za rastvor cink-acetata prikazana je na slici 59 b. Uticaj pH je mnogo izraženiji u baznoj oblasti (pH=8,2). Ovo se može objasniti time da u baznoj sredini dolazi do formiranja stabilnijeg kompleksa, a otuda i veća vrednost koeficijenta zadržavanja. Karboksilna grupa, sa svoja dva elektronska para na kiseoniku, ostvaruje međumolekulske veze sa celulozom, čime se kompleks stabilizuje. Ovi rezultati su u saglasnosti sa razmatranjima iznetim u poglavlju 6.3.3.



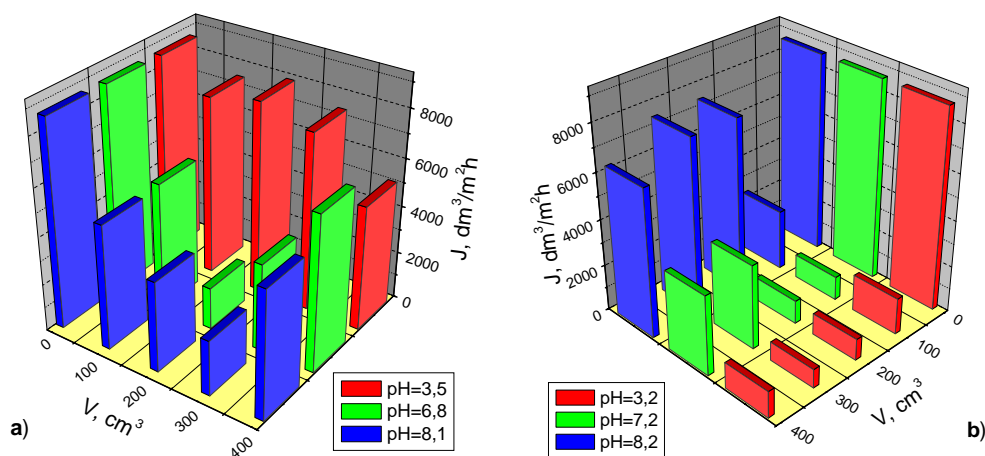
Slika 60. Izgled korišćenih membrana za filtraciju rastvora cink-acetata ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Najbolji pokazatelj dešavanja na membrani i pojave onečišćenja membrane je praćenje fluksa ultračiste vode. Nakon filtracije svakog ciklusa od četiri probe, kroz membranu je propuštena ultračista voda. Rezultati određivanja fluksa ultračiste vode pre i posle filtracije ciklusa cink-hlorida i cink-acetata date su u tabeli 36.

Tabela 36. Zavisnost fluksa vode od zapremine permeata na različitim pH vrednostima ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

V, cm ³	ZnCl ₂			Zn(CH ₃ COO) ₂		
	pH=3,50			pH=3,20		
	c _p , mg/dm ³	t,s	J, dm ³ /m ² h	c _p , mg/dm ³	t,s	J, dm ³ /m ² h
0	-	6,2	8666,34	-	6,20	8666,34
100	0,48	10,3	5216,63	1,88	33,97	1581,51
200	0,23	9,3	3777,56	1,39	58,21	923,01
300	0,69	20,1	2316,01	1,8	66,11	812,74
400	0,35	10,1	5319,93	0,64	47,30	1135,97
	pH=6,80			pH=7,20		
100	0,48	7,1	7567,79	1,42	52,56	1022,27
200	0,39	6,7	8019,6	18,96	53,16	1010,82
300	0,48	7,2	7462,69	0,96	14,80	3630,49
400	0,48	10,3	5216,64	0,585	15,60	3444,34
	pH=8,10			pH=8,20		
100	0,50	7,3	5360,46	2,01	26,70	2012,07
200	0,48	30,4	1767,48	0,52	6,53	8528,78
300	0,36	14,7	3655,19	0,64	7,10	7567,79
400	0,44	8,3	6473,66	0,695	8,40	6396,59

Na slici 61 prikazane su vrednosti fluksa za ultračistu vodu pri radu sa cink-hloridom (a) i cink-acetatom (b).



Slika 61. Promene vrednosti fluksa ultračiste vode pre i posle filtracije ciklusa rastvora a) cink-hlorida i b) cink-acetata pri različitim pH vrednostima ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

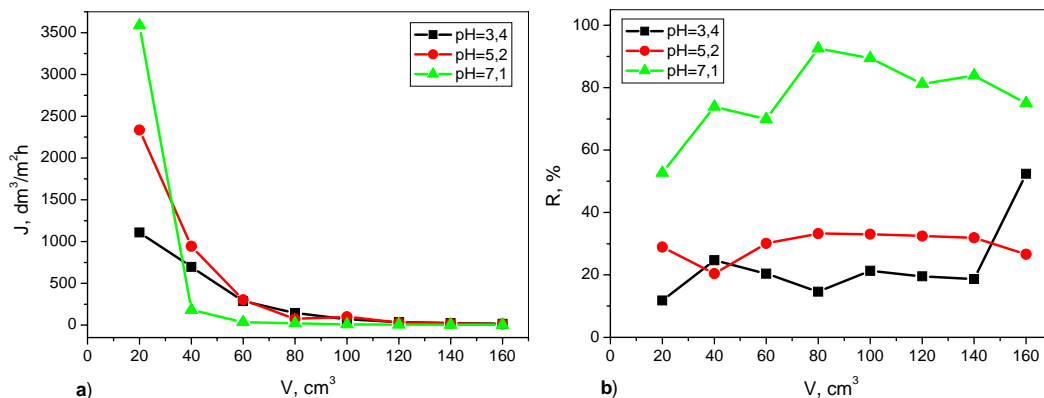
Prilikom propuštanja vode posle ciklusa cink-hlorida primetno je smanjenje fluksa. Ovo smanjenje se povećava sa porastom zapremine permeata kao i sa povećanjem pH vrednosti. Smanjenje fluksa ultračiste vode ukazuje da je došlo do promena u permeacionim karakteristikama membrane, što je posledica nekog vida zaprljanosti membrane. Prilikom propuštanja vode posle filtracije rastvora ciklusa cink-acetata smanjenje fluksa je izraženije (slika 61 b). Niže vrednosti fluksa posledica su onečišćenja membrane. Na niskim pH vrednostima, molekuli Na-KMC mogu formirati unakrsne veze kroz reakciju koja se dešava između karboksilne grupe i slobodnih hidroksilnih grupa unutar samog molekula. Zbog toga dolazi do bržeg onečišćenja membrane a time i većeg smanjenja fluksa ultračiste vode.

Rezultati ispitivanja uticaja pH na permeacione karakteristike celulozno-nitratne (CN) membrane, dimenzija pora 0,45 μm , prikazani su u tabeli 37.

Tabela 37. Zavisnost fluksa i koeficijenta zadržavanja rastvora bez mešanja od zapremine permeata pri različitim pH vrednostima ($c_{Zn}=50,0$ mg/dm³, $c_{Na-KMC}=75,0$ mg/dm³, $p=50$ kPa, $CN=0,45$ μm)

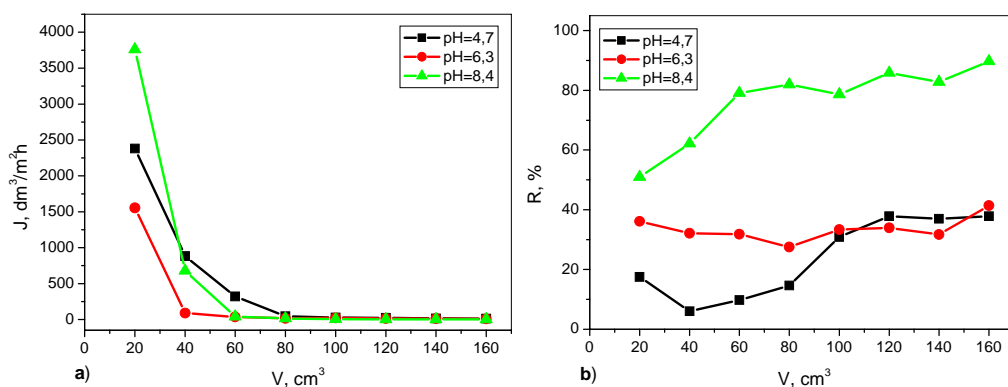
V, cm ³	c_p , mg/dm ³	R, %	t, s	J, dm ³ /m ² h	c_p , mg/dm ³	R, %	t, s	J, dm ³ /m ² h	c_p , mg/dm ³	R, %	t, s	J, dm ³ /m ² h
ZnCl₂	pH=3,44				pH=5,22				pH=7,14			
20	44,11	11,78	48,49	1108,09	35,51	28,96	23,01	2335,13	23,65	52,69	14,98	3586,87
40	37,66	24,67	77,18	696,18	39,81	20,37	56,99	942,82	13,03	73,93	296,19	181,40
60	39,81	20,37	188,09	285,66	34,94	30,11	178,29	301,37	15,05	69,90	1580,44	33,99
80	42,67	14,64	369,55	145,39	33,36	33,26	735,79	73,02	3,72	92,55	2489,67	21,58
100	39,35	21,29	768,13	69,95	33,47	33,04	547,38	98,16	5,28	89,43	8017,21	6,70
120	40,23	19,53	1542,2	34,84	33,77	32,45	1763,23	30,47	9,39	81,20	11000,25	4,88
140	40,67	18,65	2371,06	22,66	34,06	31,86	2998,48	17,92	8,07	83,84	16918,28	3,17
160	23,78	52,42	3799,69	14,14	36,71	26,58	4231,51	12,69	12,48	75,04	21047,64	2,55
Zn(CH₃COO)₂	pH=4,73				pH=6,35				pH=8,43			
20	41,24	17,51	22,57	2380,65	31,93	36,13	34,58	1553,82	24,49	51,02	14,28	3761,99
40	46,97	6,05	60,84	883,16	33,94	32,12	603,78	88,99	18,90	62,20	79,11	679,20
60	45,11	9,77	167,71	320,38	34,08	31,84	1517,79	35,40	10,45	79,10	1334,07	40,28
80	42,68	14,64	1164,56	46,14	36,23	27,53	3203,74	16,77	9,02	81,96	3427,83	15,67
100	34,55	30,90	1960,23	27,41	33,30	33,39	2331,64	23,04	10,68	78,63	11839,75	4,53
120	31,08	37,83	2404,23	22,35	33,02	33,95	3362,88	15,98	7,09	85,85	17126,61	3,14
140	31,50	37,00	3482,47	15,43	34,15	31,69	4236,27	12,68	8,60	82,80	19659,74	2,73
160	31,08	37,84	4180,07	12,85	29,27	41,44	5696,07	9,43	5,13	89,73	19549,92	2,75

Zavisnost fluksa permeata od zapremine permeata na različitim pH vrednostima za rastvore cink-hlorida i cink-acetata na celulozno-nitratnoj membrani prikazana je na slikama 62 a i 63 a, respektivno.



Slika 62. Zavisnost a) fluksa i b) koeficijenta zadržavanja cink-hlorida od zapremine permeata ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Sa porastom zapremine permeata dolazi do smanjenja fluksa. Početno brzo smanjenje fluksa se dešava zbog koncentracione polarizacije i neke vrste zaprljanosti pora (tj. suženja pora ili blokiranja pora). Zahvaljujući svom odbijanju između susednih jonizovanih grupa Na-KMC, lanac polimera postaje slabiji i takav molekul stiče presavijenu konfiguraciju. Ovo može olakšati njegov prodor u pore membrane i rezultovati većim smanjenjem fluksa membrane.



Slika 63. Zavisnost a) fluksa i b) koeficijenta zadržavanja cink-acetata od zapremine permeata ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Tom prilikom dolazi do formiranja selektivnog dinamičkog gel sloja čije postojanje izaziva promenu mehanizma permeacije, pa molekulska difuzija kroz koncentrisani gel postaje dominantna. Otuda su izmerene veoma niske vrednosti fluksa tokom dalje mikrofiltracije, što se može videti na slikama 62 a i 63 a. Joni metala koji nisu kompleksirani pre mikrofiltracije sada mogu da se kompleksiraju tokom prolaska kroz koncentrisani gel sloj. Ovo može biti objašnjenje blagog porasta koeficijenta zadržavanja metala koji se može primetiti na slikama 62 b i 63 b.

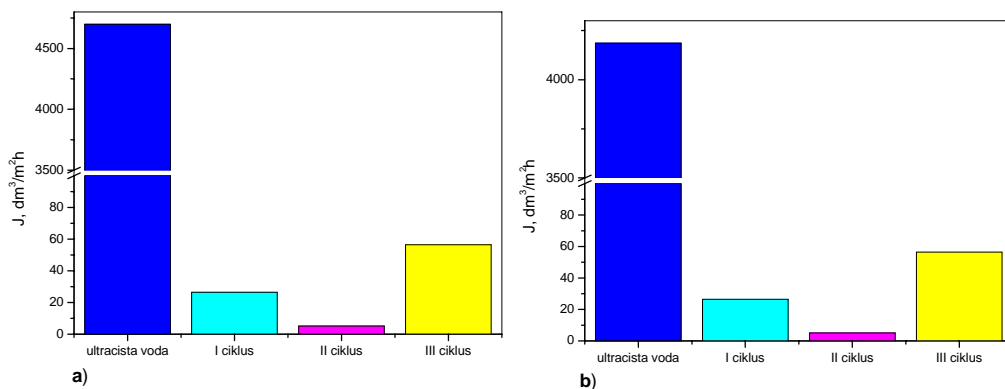
Nakon filtracije svakog ciklusa od četiri probe, kroz membranu je propuštena ultračista voda. Rezultati određivanja fluksa ultračiste vode pre i posle filtracije ciklusa cink-hlorida i cink-acetata u zavisnosti od zapremine permeata na celulozno-nitratnoj membrani prikazani su u tabeli 38.

Tabela 38. Zavisnost fluksa vode od zapremine permeata na različitim pH vrednostima ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ } \mu\text{m}$)

V, cm ³	ZnCl ₂			Zn(CH ₃ COO) ₂		
	pH=3,50			pH=3,20		
	c _p , mg/dm ³	t,s	J, dm ³ /m ² h	c _p , mg/dm ³	t,s	J, dm ³ /m ² h
0	-	11,4	4700,00	-	12,8	4186,00
100	1,89	842,73	63,75	0,58	1549,62	34,67
200	1,69	3755,16	14,31	1,50	4014,94	13,38
300	0,57	390,97	137,43	1,93	1339,56	40,11
	pH=6,80			pH=7,20		
100	1,61	868,08	61,89	1,90	3432,00	15,66
200	1,84	4184,92	12,84	1,49	5455,88	9,85
300	0,60	1220,62	44,02	1,55	640,81	83,85
	pH=8,10			pH=8,20		
100	0,08	2033,28	26,43	1,42	1664,51	32,28
200	1,62	10408,77	5,16	1,67	5139,06	10,45
300	0,92	952,01	56,44	1,30	1435,56	37,43

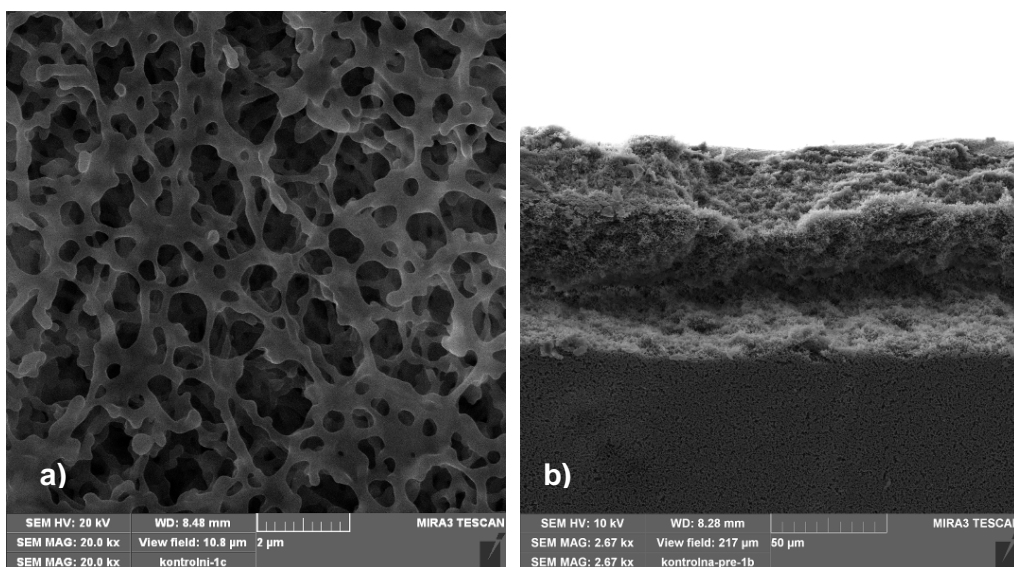
Veliki stepen onečišćenja membrana do koga dolazi pri filtraciji tri ciklusa rastvora cink-hlorida i cink-acetata može se potvrditi i na osnovu niskih vrednosti fluksa ultračiste vode.

Fluks opada sa povećanjem propuštene zapremine permeata kao što je prikazano za cink-hlorid (slika 64 a) i za cink-acetat (slika 64 b) u baznoj sredini.

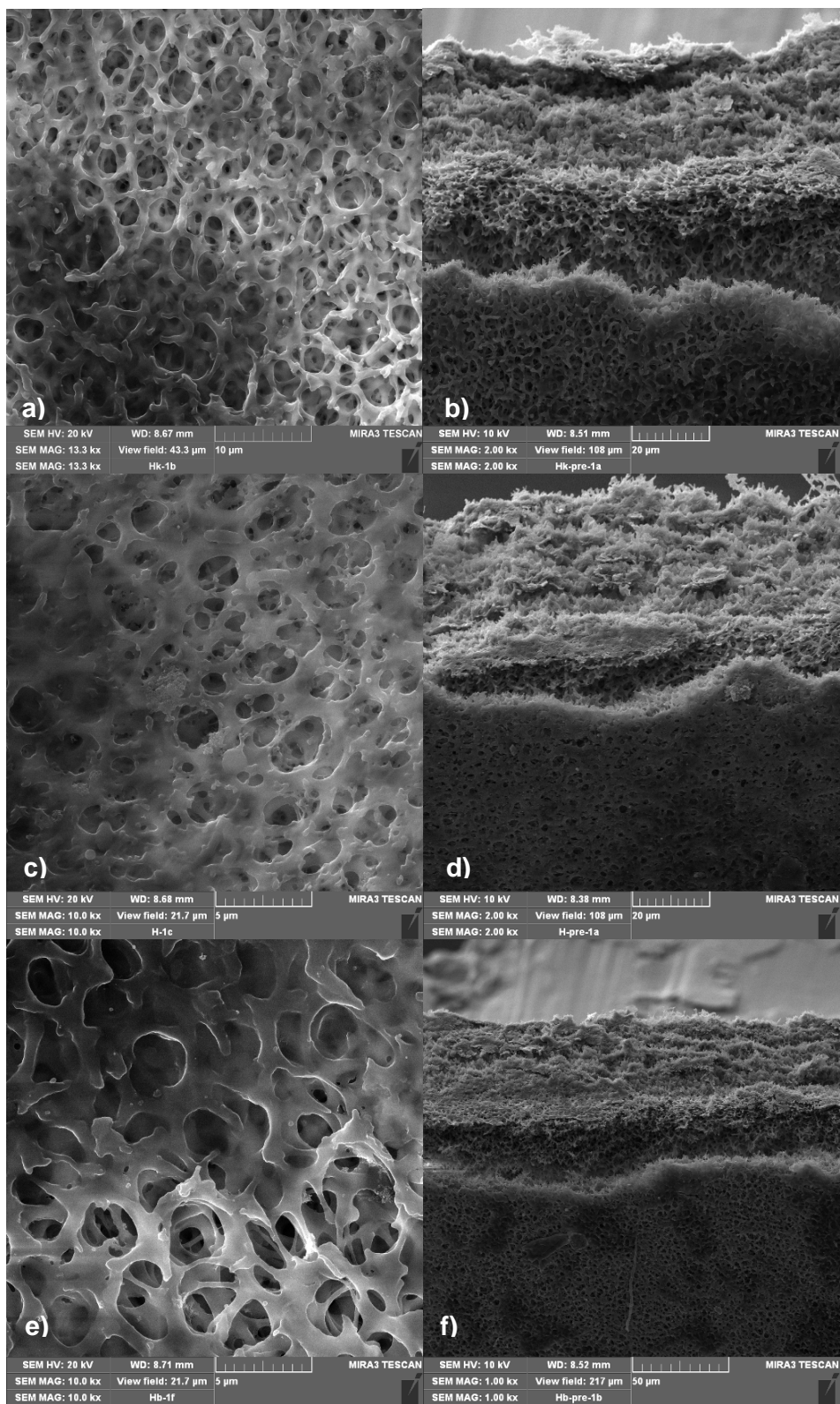


Slika 64. Promene vrednosti fluksa ultračiste vode pre i posle filtracije ciklusa a) cink-hlorida i b) cink-acetata ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $\text{CN}=0,45 \text{ }\mu\text{m}$, $\text{pH}\sim 8$)

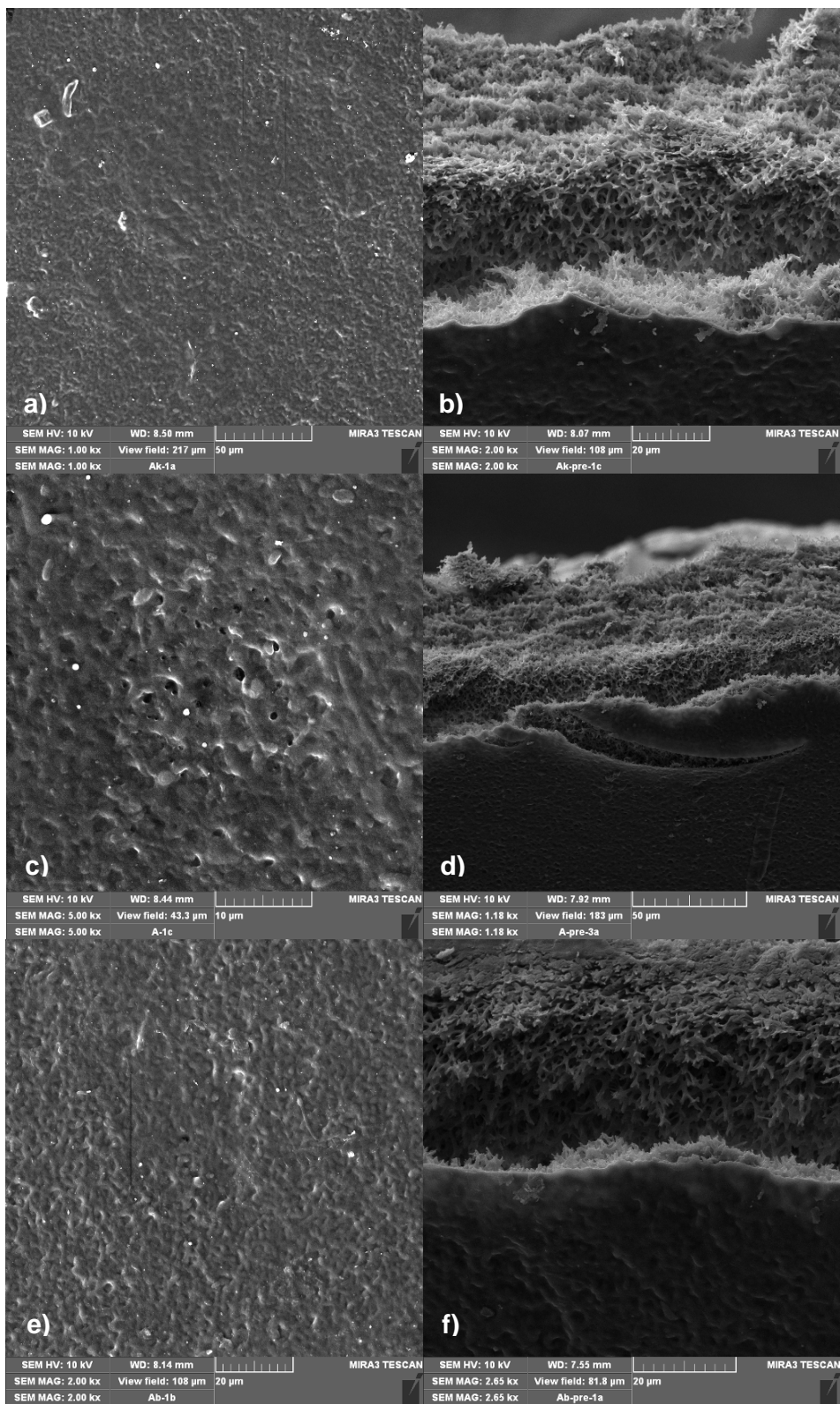
Da bi se sagledao problem onečišćenja, membrane su snimljene pomoću skenirajuće emisije spektroskopije. Na slikama 65-67 su prikazane SEM fotografije novih i korišćenih CN membrana.



Slika 65. Nekorišćena celulozno-nitratna membrana a) površina i b) presek



Slika 66. Celulozno-nitratne membrane korišćene za rastvore cink-hlorida kompleksirane sa Na-KMC bez mešanja: a) površina i b) presek na pH=3,44; c) površina i d) presek na pH=5,22; e) površina i f) presek na pH=7,14



Slika 67. Celulozno-nitratne membrane korišćene za rastvore cink-acetata kompleksirane sa Na-KMC bez mešanja: a) površina i b) presek na pH=4,73; c) površina i d) presek na pH=6,35; e) površina i f) presek na pH=8,43

U svim slučajevima, sloj naslaga se formira na površini membrane. Debljina sloja zavisi od pH sredine, kao i prisutnog anjona.

Sloj onečišćenja na celulozno-nitratnim membranama koje su korišćene za filtraciju rastvora cink-hlorida izgleda kao koloidna naslaga i relativno je porozna. Evidentno je da dolazi do prodiranja ovog sloja u unutrašnost pora i delimičnog blokiranja istih (slika 66 a, c i e). Sa porastom pH vrednosti početnih rastvora povećava se gustina ovog sloja i dolazi do delimičnog deponovanja i zadržavanja naslaga na površini membrane što se najbolje može videti na slici 66 f. Takođe, na osnovu slike preseka može se primetiti da se prodiranje u pore odvija u gornjim slojevima membrane, dok se u donjim slojevima ne primećuju nikakve promene (66 b, d i f).

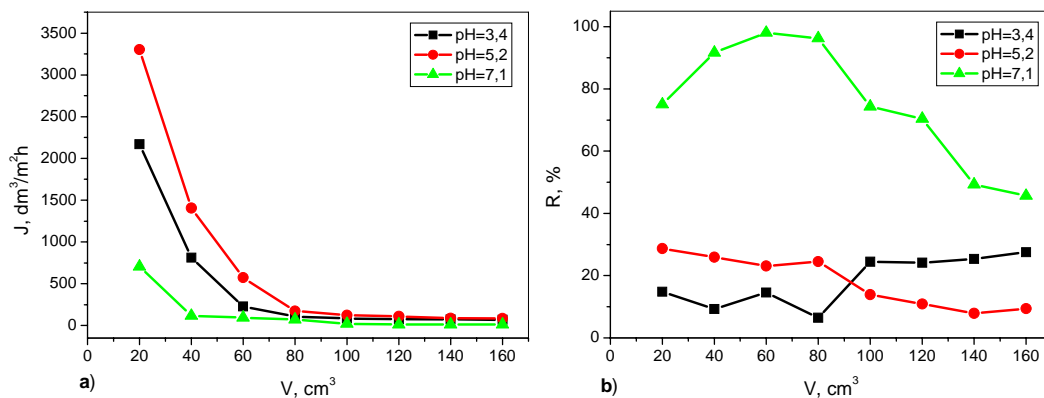
Onečišćenje na celulozno-nitratnim membranama koje su korišćene za filtraciju rastvora cink-acetata izgleda kao relativno gusti sloj naslaga, "kao gel". Deponovane komponente na membrani predstavljaju tanak sloj organske materije a poroznost površine gotovo da nije više vidljiva (sl. 67 a, c i e). Gusta struktura gela koji se formira na membrani proizvodi mnogo veći hidraulični otpor i dolazi do velikog smanjenja fluksa, što potvrđuje zaključak da molekulska difuzija postaje dominantan mehanizam filtracije.

Rezultati merenja za rastvore cink-hlorida i cink-acetata sa mešanjem (300 opm) su prikazani u tabeli 39.

Tabela 39. Zavisnost fluksa i koeficijenta zadržavanja rastvora sa mešanjem od zapremine permeata pri različitim pH vrednostima

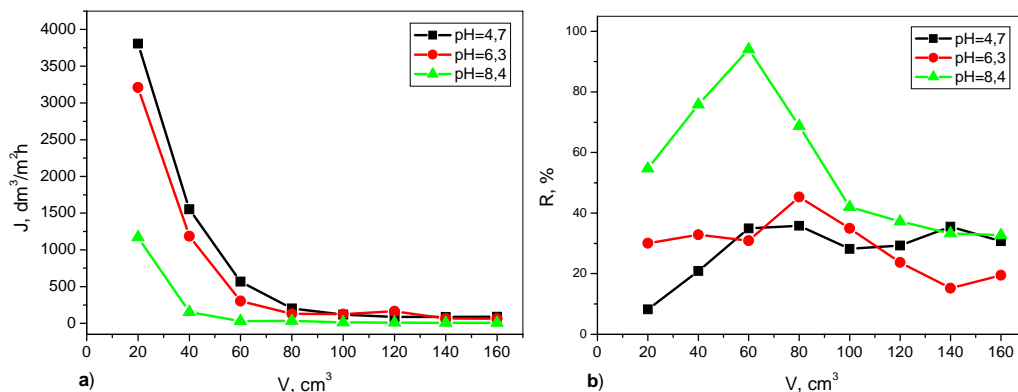
(c_{Zn}=50,0 mg/dm³, c_{Na-KMC}=75,0 mg/dm³, p=50 kPa, CN=0,45 μm)

V, cm ³	c _p , mg/dm ³	R, %	t, s	J, dm ³ /m ² h	c _p , mg/dm ³	R, %	t, s	J, dm ³ /m ² h	c _p , mg/dm ³	R, %	t, s	J, dm ³ /m ² h
ZnCl₂	pH=3,44				pH=5,22				pH=7,14			
20	42,59	14,80	24,75	2170,96	35,66	28,67	16,27	3302,48	12,48	75,02	76,21	705,04
40	45,37	9,25	66,00	814,11	37,05	25,90	38,18	1407,31	4,16	91,67	456,49	117,71
60	42,74	14,53	235,38	228,27	38,43	23,13	93,72	573,32	0,97	98,05	573,73	93,65
80	46,76	6,47	499,52	107,56	37,74	24,52	307,17	174,92	1,86	96,26	744,92	72,13
100	37,76	24,47	630,95	85,15	43,04	13,91	435,01	123,52	12,84	74,32	435,01	21,08
120	37,91	24,17	708,64	75,82	44,55	10,88	489,25	109,82	14,81	70,39	489,25	12,31
140	37,30	25,38	732,78	73,32	46,06	7,86	622,70	86,28	25,38	49,25	622,70	12,18
160	36,25	27,50	786,04	68,35	45,31	9,37	627,51	85,62	27,19	45,62	627,51	11,29
Zn(CH₃COO)₂	pH=4,73				pH=6,35				pH=8,43			
20	45,88	8,22	14,11	3808,03	34,97	30,06	16,74	3209,76	22,67	54,67	45,94	1169,59
40	39,56	20,89	34,60	1552,93	33,58	32,85	45,34	1185,08	12,10	75,79	348,70	154,09
60	32,52	34,96	94,71	567,32	34,55	30,90	176,53	304,37	2,95	94,09	1826,84	29,41
80	32,10	35,80	263,41	203,98	27,33	45,33	420,51	127,78	15,62	68,75	1612,08	33,33
100	35,90	28,21	460,32	116,73	32,52	34,96	430,42	124,84	29,00	42,00	4355,43	12,34
120	35,33	29,33	609,80	88,11	38,15	23,69	329,81	162,92	31,39	37,21	5952,71	9,03
140	32,24	35,53	614,19	87,48	42,37	15,25	823,33	65,26	33,36	33,28	6912,70	7,77
160	34,63	30,74	601,98	89,26	40,26	19,47	828,00	64,89	33,65	32,71	7800,52	6,89



Slika 68. Zavisnost a) fluksa i b) koeficijenta zadržavanja cink-hlorida od zapremine permeata ($c_{Zn}=50,0$ mg/dm³, $c_{Na-KMC}=75,0$ mg/dm³, $p=50$ kPa, $CN=0,45$ μ m)

Zavisnost fluksa permeata od propuštene zapremine permeata tokom mikrofiltracije sa mešanjem pokazuje isti trend opadanja kao u slučaju bez mešanja. Ipak, uticaj mešanja je primetan zbog sporijeg opadanja vrednosti fluksa koje je povezano sa brzinom formiranja gel sloja.



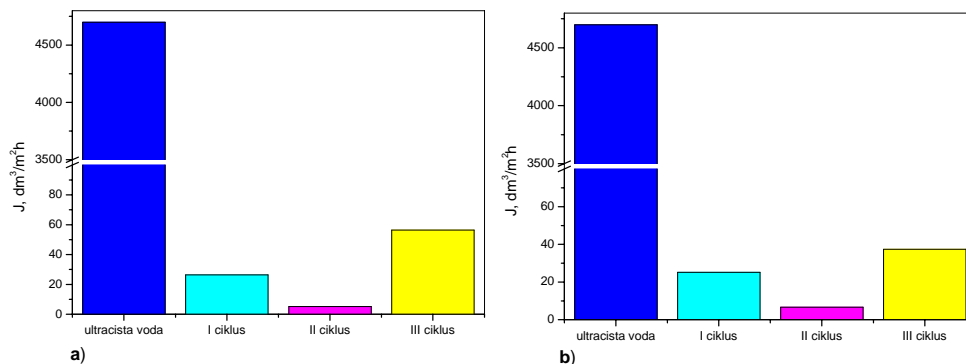
Slika 69. Zavisnost a) fluksa i b) koeficijenta zadržavanja cink-acetata od zapremine permeata ($c_{Zn}=50,0$ mg/dm³, $c_{Na-KMC}=75,0$ mg/dm³, $p=50$ kPa, $CN=0,45$ μ m)

Nakon filtracije svakog ciklusa od četiri probe, kroz membranu je propuštena ultračista voda. Rezultati određivanja fluksa ultračiste vode pre i posle filtracije ciklusa cink-hlorida i cink-acetata u zavisnosti od zapremine permeata na celulozno-nitratnoj membrani prikazani su u tabeli 40.

Tabela 40. Zavisnost fluksa vode od zapremine permeata na različitim pH vrednostima ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ } \mu\text{m}$)

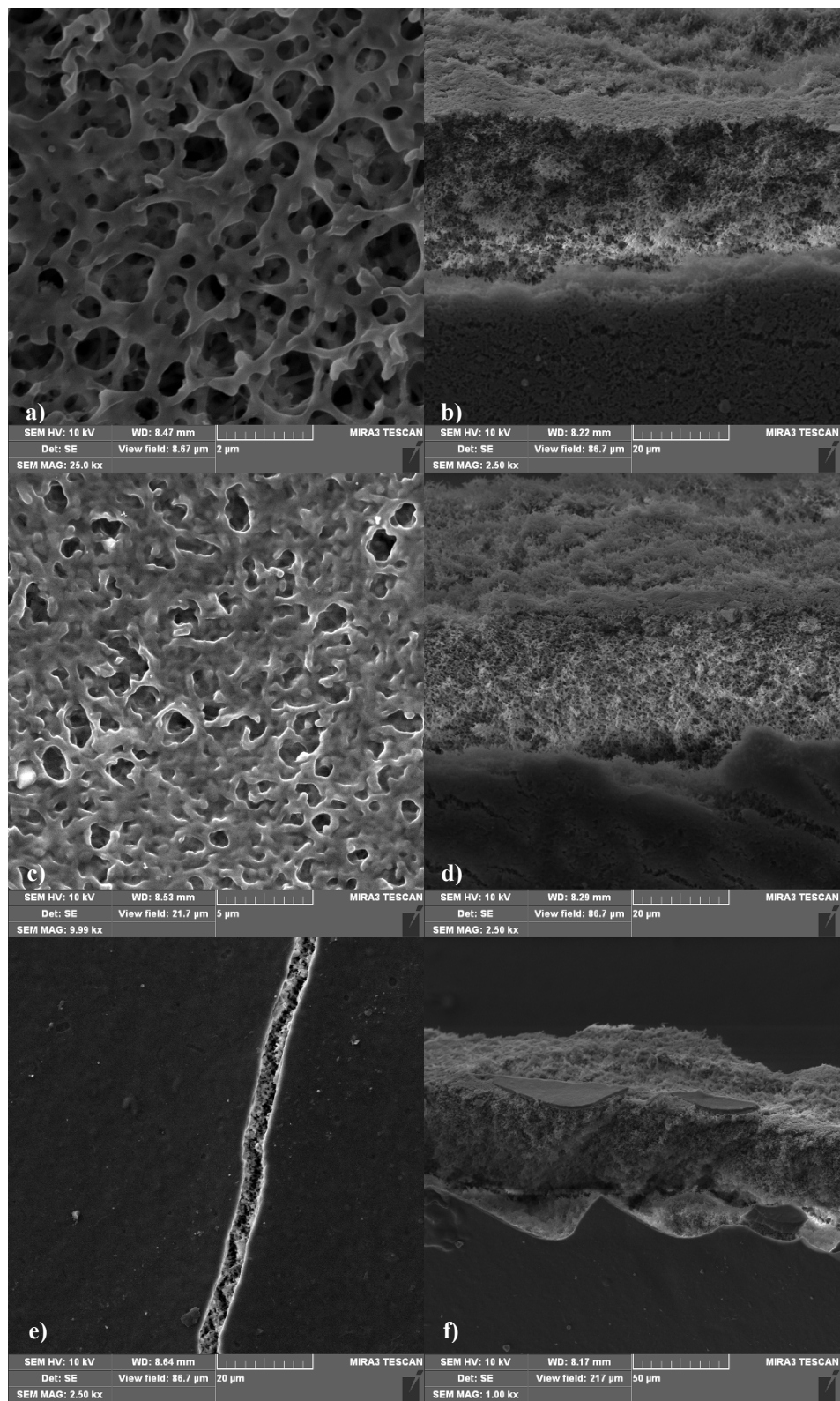
V, cm ³	ZnCl ₂			Zn(CH ₃ COO) ₂		
	pH=3,44			pH=4,73		
	c _p , mg/dm ³	t,s	J, dm ³ /m ² h	c _p , mg/dm ³	t,s	J, dm ³ /m ² h
0	-	10,80	4976,21	-	10,80	4976,21
100	1,76	702,14	76,52	1,78	261,57	205,42
200	1,80	785,06	68,44	1,49	583,88	92,02
300	0,95	390,97	137,43	1,81	275,24	195,21
	pH=5,22			pH=6,35		
100	1,76	289,00	185,92	1,33	312,4	172,00
200	1,97	686,23	78,29	1,73	704,12	76,31
300	1,04	411,36	130,62	1,56	341,01	157,57
	pH=7,14			pH=8,43		
100	0,03	754,26	71,24	1,56	2138,93	25,12
200	1,97	686,23	78,29	1,78	8110,63	6,62
300	1,16	952,01	56,44	1,44	988,43	54,36

Na osnovu niskih vrednosti fluksa ultračiste vode može se potvrditi veliki stepen onečišćenja membrana do koga dolazi propuštanjem tri ciklusa rastvora cink-hlorida i cink-acetata. Fluks drastično opada sa povećanjem propuštene zapremine permeata kao što je prikazano za cink-hlorid (sl. 70 a) i za cink-acetat (sl. 70 b) u baznoj sredini.

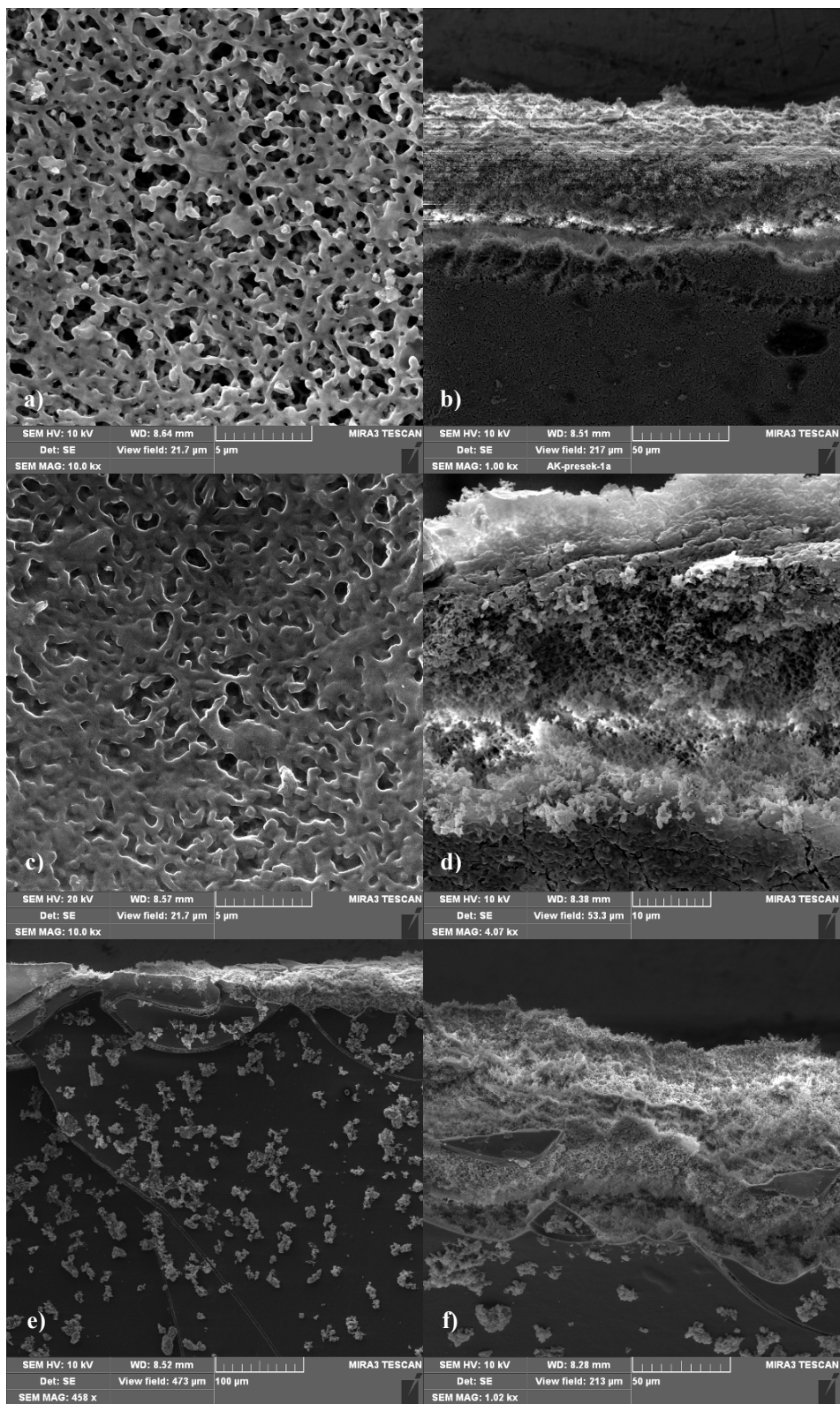


Slika 70. Promene vrednosti fluksa ultračiste vode pre i posle filtracije ciklusa sa mešanjem rastvora a) cink-hlorida i b) cink-acetata ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ } \mu\text{m}$, $\text{pH}\sim 8$)

Poređenjem vrednosti fluksa vode dobijenih u sistemu sa mešanjem sa rezultatima sistema bez mešanja, može se zaključiti da mešanje doprinosi usporavanju zaprljanosti membrana ali je intezitet onečišćenja i dalje izuzetno veliki.



Slika 71. Celulozno-nitratna membrana korišćena za rastvore cink-hlorida kompleksirane sa Na-KMC sa mešanjem: a) površina i b) presek na pH=3,44; c) površina i d) presek na pH=5,22; e) površina i f) presek na pH=7,14



Slika 72. Celulozno-nitratna membrana korišćena za rastvore cink-acetata kompleksirane sa Na-KMC sa mešanjem: a) površina i b) presek na pH=4,73; c) površina i d) presek na pH=6,35; e) površina i f) presek na pH=8,43

Kada se posmatraju membrane korišćene za filtraciju rastvora cink-hlorida uz mešanje, primećuju se razlike u izgledu onečišćenja. U kiseloj sredini naslage prodiru u pore dok se manji deo zadržava na ulasku u pore i na površini membrane (sl. 71 a). Sa porastom pH vrednosti rastvora dolazi do deponovanja naslaga na površinu pora, delimičnog blokiranja pora (sl. 71 c) i na kraju nastanka sloja kolača i potpunog blokiranja pora (sl. 71 e). U gel sloju tokom sušenja pri pripremi uzorka za SEM su formirane neke pukotine. Sloj gela (slika 71 e i f) napukao je tokom sušenja po gornjoj površini i po ivicama, otkrivajući podsloj gel sloja. Uočava se da je sloj gela veoma kompaktan, kao i da u unutrašnjosti membrane onečišćenje nije izraženo.

Slično ponašanje je primećeno u slučaju rastvora cink-acetata. Sa porastom pH, dolazi do većeg deponovanja na površinu membrane (sl. 72 a, c i e). U baznoj sredini dolazi do formiranja kompaktnog sloja, na kome se dodatno izdvajaju komponente rastvora. Tokom sušenja, ovaj sloj puca i ovakva membrana ne može biti podvrgnuta čišćenju i ne može se više koristiti. Na osnovu snimaka preseka membrana (sl. 72 b, d i f) može se zaključiti da su kompleksi i komponente rastvora uglavnom adsorbovani i/ili se deponuju na površini membrane bez penetracije unutar membrana, a sloj kolača je formiran na površini.

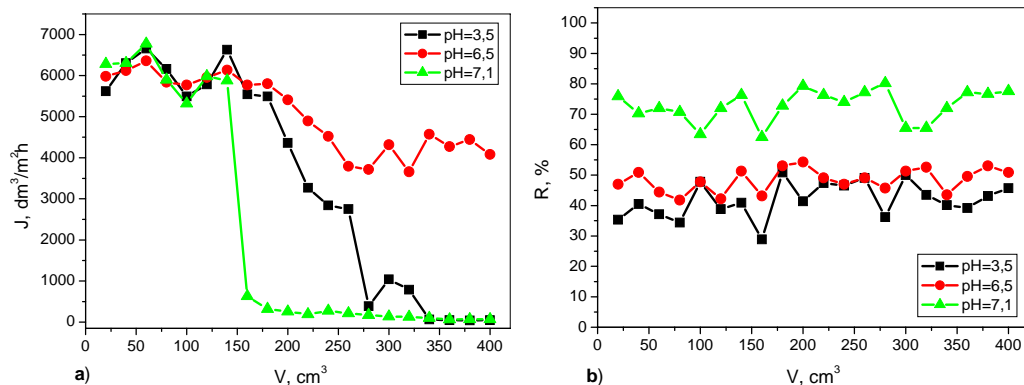
Rezultati ispitivanja permeacionih karakteristika CN membrana tokom mikrofiltracije rastvora cink-hlorida i cink-acetata kompleksiranih sa rastvorom DEAE koncentracije $75,0 \text{ mg/dm}^3$, prikazani su u Tabelama 41 i 42, respektivno.

Tabela 41. Zavisnost fluksa i koeficijenta zadržavanja od zapremine permeata pri različitim pH vrednostima ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

V, cm ³	c_p , mg/dm ³	R, %	t, s	J, dm ³ /m ² h	c_p , mg/dm ³	R, %	t, s	J, dm ³ /m ² h	c_p , mg/dm ³	R, %	t, s	J, dm ³ /m ² h
pH=3,50				pH=6,80				pH=8,10				
20	32,35	35,3	9,56	5620,43	26,5	47,0	8,98	5983,45	12,05	75,9	8,55	6284,37
40	29,75	40,5	8,52	6306,50	24,55	50,9	8,78	6119,74	14,85	70,3	8,52	6306,50
60	31,45	37,1	8,07	6658,16	27,8	44,4	8,45	6358,74	14,0	72,0	7,93	6775,70
80	32,8	34,4	8,72	6161,85	29,1	41,8	9,20	5840,36	14,65	70,7	9,11	5898,06
100	26,1	47,8	9,78	5494,00	26,1	47,8	9,31	5771,36	18,3	63,4	10,10	5319,93
120	30,6	38,8	9,29	5783,78	28,9	42,2	9,02	5956,91	13,6	72,0	8,98	5983,45
140	29,55	40,9	8,1	6633,50	24,35	51,3	8,76	6133,71	11,85	76,3	9,14	5878,70
160	35,55	28,9	9,69	5545,03	28,45	43,1	9,31	5771,36	18,75	62,5	85,73	626,75
180	24,55	50,9	9,78	5494,00	23,5	53,0	9,26	5802,52	13,6	72,8	167,60	320,59
200	29,3	41,4	12,32	4361,31	22,85	54,3	9,93	5411,01	10,35	79,3	207,12	259,42
220	26,3	47,4	16,43	3270,32	25,45	49,1	10,98	4893,56	11,85	76,3	283,85	189,29
240	26,7	46,6	18,91	2841,42	26,5	47,0	11,88	4522,84	11,2	74,0	196,69	273,18
260	25,45	49,1	19,54	2749,81	25,45	49,1	14,17	3791,91	11,4	77,2	254,34	211,26
280	31,9	36,2	139,51	385,14	27,15	45,7	14,46	3715,86	9,8	80,2	315,59	170,26
300	25,0	50,0	51,54	1042,52	24,35	51,3	12,44	4319,24	17,25	65,5	399,42	134,52
320	28,25	43,5	68,03	789,82	23,7	52,6	14,68	3660,17	17,25	65,5	417,94	128,56
340	29,95	40,1	856,2	62,76	28,25	43,5	11,75	4572,88	14,0	72,0	539,35	99,62
360	30,4	39,2	1191,18	45,11	25,2	49,6	12,58	4271,17	11,4	77,2	806,58	66,62
380	28,45	43,1	1308,07	41,08	23,5	53,0	12,09	4444,28	11,65	76,7	755,62	71,11
400	27,15	45,7	1175,98	45,69	24,55	50,9	13,17	4079,83	11,2	77,6	770,94	69,70

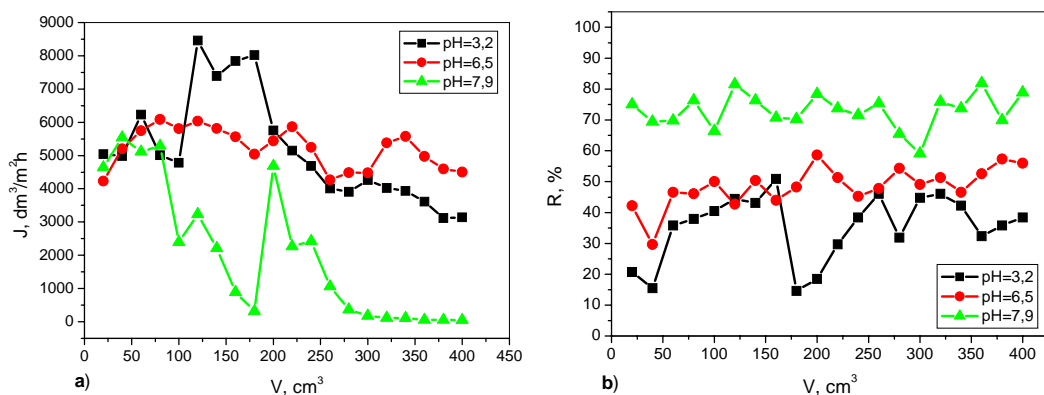
Tabela 42. Zavisnost fluksa i koeficijenta zadržavanja od zapremine permeata pri različitim pH vrednostima ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

V, cm ³	c _p , mg/dm ³	R, %	t, s	J, dm ³ /m ² h	c _p , mg/dm ³	R, %	t, s	J, dm ³ /m ² h	c _p , mg/dm ³	R, %	t, s	J, dm ³ /m ² h
pH=3,50				pH=6,80				pH=8,10				
20	39,65	20,7	11,58	4640,01	28,9	42,2	10,66	5040,46	12,5	75,0	12,70	4230,81
40	42,25	15,5	9,69	5545,03	35,15	29,7	10,78	4984,35	15,3	69,4	10,33	5201,48
60	32,1	35,8	10,51	5112,40	26,7	46,6	8,62	6233,33	15,1	69,8	9,35	5746,67
80	31,05	37,9	10,15	5293,73	26,95	46,1	10,73	5007,58	11,85	76,3	8,83	6085,09
100	29,75	40,5	22,42	2396,58	25,0	50,0	11,24	4780,37	16,8	66,4	9,25	5808,79
120	27,8	44,4	16,60	3236,83	28,65	42,7	6,35	8461,63	9,25	81,5	8,90	6037,23
140	28,45	43,1	24,27	2213,90	24,8	50,4	7,27	7390,83	11,85	76,3	9,24	5815,08
160	24,55	50,9	60,40	889,59	28,0	44,0	6,85	7843,99	14,65	70,7	9,66	5562,25
180	42,7	14,6	167,60	320,59	25,85	48,3	6,70	8019,60	14,85	70,3	10,66	5040,46
200	40,75	18,5	11,47	4684,51	20,7	58,6	9,34	5752,82	10,8	78,4	9,87	5443,90
220	35,15	29,7	23,69	2268,10	24,35	51,3	10,44	5146,68	13,15	73,7	9,16	5865,87
240	30,8	38,4	22,19	2421,42	27,35	45,3	11,47	4684,51	14,2	71,6	10,24	5247,20
260	26,95	46,1	50,68	1060,21	26,1	47,8	13,41	4006,81	12,3	75,4	12,58	4271,17
280	34,05	31,9	145,83	368,45	22,85	54,3	13,74	3910,58	17,25	65,5	11,98	4485,09
300	27,6	44,8	298,09	180,25	25,45	49,1	12,60	4264,39	20,45	59,1	11,99	4481,35
320	26,95	46,1	463,31	115,97	24,35	51,3	13,35	4024,82	12,05	75,9	9,98	5383,90
340	28,9	42,2	473,25	113,54	26,7	46,6	13,65	3936,36	13,15	73,7	9,64	5573,79
360	33,85	32,3	934,45	57,50	23,7	52,6	14,88	3610,98	9,05	81,9	10,80	4975,12
380	32,1	35,8	967,42	55,54	21,35	57,3	17,24	3116,67	15,05	69,9	11,69	4596,35
400	30,8	38,4	1025,84	52,38	22,0	56,0	17,11	3140,35	10,55	78,9	11,93	4503,88



Slika 73. Zavisnost a) fluksa i b) koeficijenta zadržavanja cink-hlorida od zapremine permeata ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$, $c_{\text{DEAE}}=75,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $\text{CN}=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

pH vrednost je veoma važan faktor u većini slučajeva vezivanja sa polimerom jer bilo protoni ili hidroksilni anjoni mogu da se takmiče sa jonom metala u vezivanju sa polimerom. Na primer, prisustvo protona utiče na ravnotežu procesa jonske razmene a takođe i ravnotežu kompleksa. U slučaju vezivanja metala sa polibazama, na nižim pH vrednostima, elektron-donorske grupe postaju pozitivno naelektrisane zbog protonovanja pa tako nisu u stanju da formiraju helate sa katjonima



Slika 74. Zavisnost a) fluksa i b) koeficijenta zadržavanja cink-acetata od zapremine permeata ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$, $c_{\text{DEAE}}=75,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $\text{CN}=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Što je veća pH vrednost, manja je količina protonovanih grupa, što daje manje elektrostatičko odbijanje između lanaca DEAE povećavajući agregaciju polimera. Zahvaljujući protonaciji amino grupa, nastavak povećanja pH vrednosti do 7,0 može izazvati da se "fleksibilniji" agregati stisnu (proguraju) u pore ili da deponovani kolač

bude više komprimovan (stišljiv), što rezultira nižim fluksom. Konformacione promene polimernih liganada u zavisnosti od pH vrednosti mogu izmeniti ne samo koeficijent zadržavanja rastvorenih komponenti, već i pojavu i mehanizam onečišćenja membrane.

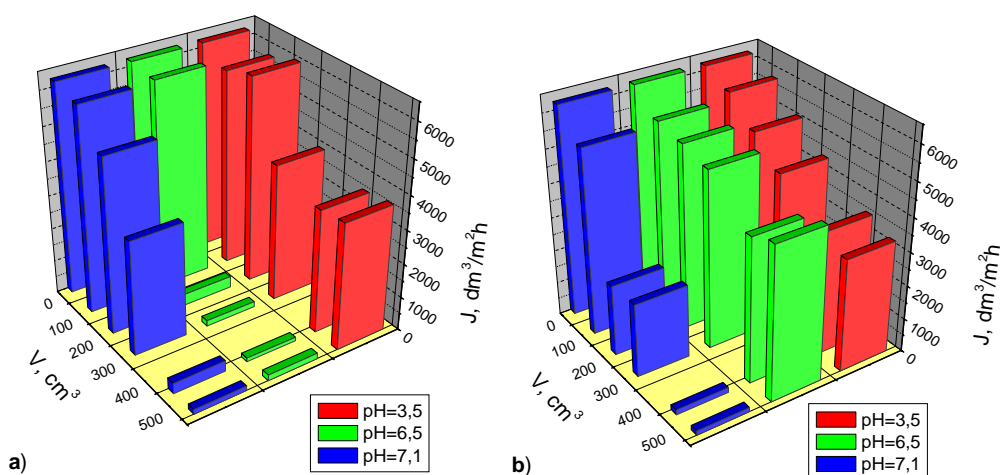
Prisustvo karboksilnog anjona u rastvoru utiče na konformaciju polimera, pa ne dolazi do blokiranja pora već je dominantno stvaranje gel sloja koje se odvija sporije tako da je i pad fluksa manji u odnosu na rastvor cink-hlorida.

Nakon filtracije svakog ciklusa od četiri probe, kroz membranu je propuštena ultračista voda. Rezultati određivanja fluksa ultračiste vode pre i posle filtracije ciklusa cink-hlorida i cink-acetata u zavisnosti od zapremine permeata na celulozno-nitratnoj membrani prikazani su u tabeli 43.

Tabela 43. Zavisnost fluksa vode od zapremine permeata na različitim pH vrednostima ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

V, cm ³	ZnCl ₂			Zn(CH ₃ COO) ₂		
	pH=3,46			pH=3,18		
	c _p , mg/dm ³	t,s	J, dm ³ /m ² h	c _p , mg/dm ³	t,s	J, dm ³ /m ² h
0	/	8,63	6226,11	/	8,63	6226,11
100	17,73	8,87	6057,65	11,59	9,75	5510,91
200	14,61	10,43	5151,61	14,90	255,46	210,33
300	13,71	15,92	3375,08	14,48	24,63	2181,54
400	5,91	170,44	315,25	2,76	358,38	149,93
	pH=6,45			pH=6,49		
100	15,00	9,20	5840,36	8,30	10,35	5191,43
200	12,76	8,80	6105,83	2,84	9,13	5885,14
300	10,78	13,21	4067,47	12,47	12,0	4477,61
400	7,50	14,73	3647,75	5,03	14,74	3645,27
	pH=7,04			pH=7,88		
100	13,71	8,76	6133,71	13,55	9,54	5632,22
200	11,82	160,3	335,19	14,24	9,82	5471,62
300	18,50	328,38	163,63	15,09	10,24	5247,20
400	16,20	498,32	107,82	13,50	12,59	4267,78

Kako se moglo očekivati na osnovu ponašanja fluksa permeata na različitim pH vrednostima, sa porastom pH vrednosti napojnog rastvora i zapremine permeata dolazi do smanjenja fluksa ultračiste vode.



Slika 75. Promene vrednosti fluksa ultračiste vode pre i posle filtracije ciklusa rastvora a) cink-hlorida i b) cink-acetata pri različitim pH vrednostima ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$, $c_{\text{DEAE}}=75,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $\text{CN}=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

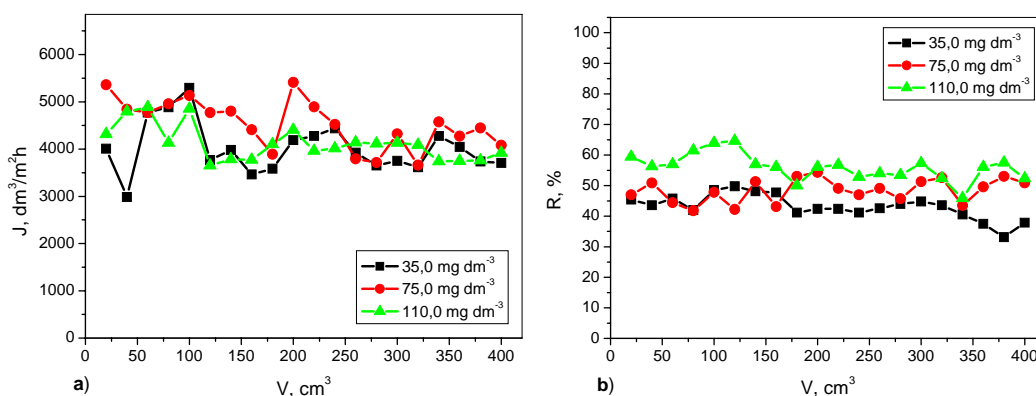
Uticaj koncentracije kompleksirajućeg agensa na permeacione karakteristike membrane

Uticaj koncentracije jona metala na permeacione karakteristike membrane ispitivan je tako što je rađeno sa rastvorima cink-hlorida koncentracije $50,0 \text{ mg Zn}/\text{dm}^3$. Joni cinka su kompleksirani sa DEAE koncentracije u opsegu od $35,0$ do $110,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$ i pri pH vrednosti rastvora 6,7. Mikrofiltracija je vršena na celulozno-nitratnim membranama sa veličinom pora $0,45 \text{ }\mu\text{m}$. Rezultati merenja su prikazani u tabeli 44.

Tabela 44. Zavisnost fluksa i koeficijenta zadržavanja cink-hlorida od zapremine permeata ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ } \mu\text{m}$, $pH=6,7$)

V, cm ³	c_p , mg/dm ³	R, %	t, s	J, dm ³ /m ² h	c_p , mg/dm ³	R, %	t, s	J, dm ³ /m ² h	c_p , mg/dm ³	R, %	t, s	J, dm ³ /m ² h
$c_{DEAE}=35,0 \text{ mg/dm}^3$				$c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$				$c_{DEAE}=110,0 \text{ mg/dm}^3$				
20	27,31	45,38	13,40	4009,80	26,5	47,0	10,03	5358,74	20,30	59,40	12,45	4315,77
40	28,21	43,58	18,00	2985,07	24,55	50,9	11,10	4840,36	21,87	56,26	11,21	4793,16
60	27,11	45,78	11,26	4771,88	27,8	44,4	11,26	4771,36	21,52	56,96	11,00	4884,67
80	29,01	41,98	11,00	4884,67	29,1	41,8	10,84	4956,91	19,26	61,49	13,00	4133,18
100	25,73	48,54	10,15	5293,73	26,1	47,8	10,47	5133,71	18,03	63,94	11,07	4853,78
120	25,11	49,77	14,26	3767,98	28,9	42,2	11,26	4771,36	17,67	64,66	14,71	3652,71
140	25,94	48,13	13,50	3980,10	24,35	51,3	11,19	4802,52	21,52	56,97	14,20	3783,90
160	26,14	47,72	15,52	3462,07	28,45	43,1	12,18	4411,01	21,96	56,07	14,25	3770,62
180	29,43	41,15	14,99	3584,48	23,50	53,0	13,80	3893,56	25,00	49,99	13,11	4098,50
200	28,81	42,38	12,83	4187,95	22,85	54,3	9,93	5411,01	21,96	56,07	12,20	4404,21
220	28,81	42,38	12,56	4277,97	25,45	49,1	10,98	4893,56	21,61	56,79	13,55	3965,41
240	29,43	41,15	12,11	4436,94	26,50	47,0	11,88	4522,84	23,57	52,85	13,39	4012,80
260	28,71	42,58	13,69	3924,86	25,45	49,1	14,17	3791,91	23,00	54,00	12,98	4139,55
280	28,01	43,98	14,72	3650,23	27,15	45,7	14,46	3715,86	23,26	53,48	13,05	4117,34
300	27,61	44,78	14,32	3752,19	24,35	51,3	12,44	4319,24	21,35	57,31	13,00	4133,18
320	28,21	43,58	14,86	3615,84	23,70	52,6	14,68	3660,17	23,78	52,43	13,14	4089,14
340	29,73	40,53	12,56	4277,97	28,25	43,5	11,75	4572,88	27,06	45,88	14,37	3739,13
360	31,27	37,45	13,29	4042,99	25,20	49,6	12,58	4271,17	21,96	56,07	14,34	3746,96
380	33,43	33,14	14,38	3736,53	23,50	53,0	12,09	4444,28	21,25	57,50	14,29	3760,07
400	31,07	37,86	14,49	3708,17	24,55	50,9	13,17	4079,83	23,84	52,32	13,70	3922,00

Povećanjem koncentracije polimera, koeficijent zadržavanja prvo opada, zbog formiranja selektivnog dinamičkog sloja (usled koncentracione polarizacije) koji poboljšava separaciju (sl. 76 a). Ovo izaziva mali pad fluksa permeata, zbog povećanja otpora prenosu mase. Inspekcija membrane na kraju svakog propuštanja je potvrdila formiranje kolača: u stvari, svaka korišćena membrana imala je tanki sloj na svojoj površini posle filtriranja. Povećanjem koncentracije kompleksirajućeg agensa povećava se viskoznost rastvora, što utiče takođe na fluks permeata u pravcu njegovog smanjenja (sl. 76 b). Nasuprot tome, koeficijent zadržavanja pokazuje trend porasta što je očekivano s obzirom na povećanje pozicija za vezivanje jona metala iz rastvora.



Slika 76. Zavisnost a) fluksa i b) koeficijenta zadržavanja cink-hlorida od zapremine permeata pri različitim početnim koncentracijama kompleksirajućeg agensa

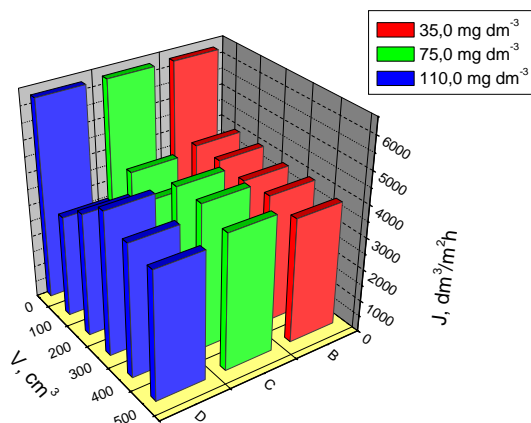
$$(c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3, p=50 \text{ kPa}, CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}, pH=6,7)$$

Nakon filtracije svakog ciklusa od četiri probe, kroz membranu je propuštena ultračista voda. Rezultati određivanja fluksa ultračiste vode pre i posle filtracije ciklusa cink-hlorida i cink-acetata u zavisnosti od koncentracije kompleksirajućeg agensa na celulozno-nitratnoj membrani prikazani su u tabeli 45.

Tabela 45. Zavisnost fluksa vode od zapremine permeata pri različitim početnim koncentracijama kompleksirajućeg agensa ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}$, $pH=6,7$)

V, cm ³	t,s	J, dm ³ /m ² h	t,s	J, dm ³ /m ² h	t,s	J, dm ³ /m ² h
ZnCl ₂	$c_{DEAE}=35,0 \text{ mg/dm}^3$	$c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$	$c_{DEAE}=110,0 \text{ mg/dm}^3$			
0	8,63	6226,11	8,63	6226,11	8,63	6226,11
100	13,24	4058,26	13,89	3868,35	17,00	3160,67
200	13,20	4070,56	15,12	3553,66	14,10	3810,73
300	13,60	3950,83	12,05	4459,03	12,05	4459,03
400	13,39	4012,80	11,94	4500,11	13,07	4111,04
500	13,87	3873,93	12,75	4214,22	13,56	3962,49

Formirani kolač na površini membrane nije izazvao veliki intenzitet zaprljanosti. Fluks dobijen u operativnim uslovima je manji od početnog fluksa vode ali ima konstantnu vrednost nakon svakog ciklusa (slika 77).



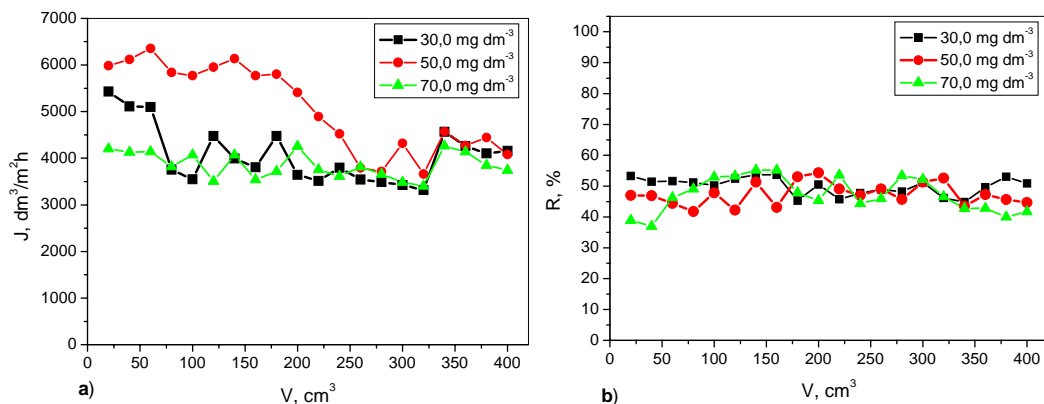
Slika 77. Promene vrednosti fluksa ultračiste vode pre i posle filtracije ciklusa rastvora cink-hlorida pri različitim početnim koncentracijama kompleksirajućeg agensa ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}$, $pH=6,7$)

Uticaj početne koncentracije metala na permeacione karakteristike membrane

Uticaj početne koncentracije jona metala na različitim pH vrednostima ispitivan je u opsegu koncentracija od $30,0$ do $70,0 \text{ mg Zn/dm}^3$. Joni cinka su kompleksirani sa DEAE koncentracije $75,0 \text{ mg/dm}^3$ na pH rastvora $6,7$. Korišćene su CN membrane sa veličinom pora $0,45 \text{ }\mu\text{m}$. Rezultati merenja su prikazani u tabeli 46.

Tabela 46. Zavisnost fluksa i koeficijenta zadržavanja cink-hlorida od zapremine permeata pri različitim početnim koncentracijama metala ($c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ } \mu\text{m}$, $pH=6,7$)

V, cm ³	c_p , mg/dm ³	R, %	t, s	J, dm ³ /m ² h	c_p , mg/dm ³	R, %	t, s	J, dm ³ /m ² h	c_p , mg/dm ³	R, %	t, s	J, dm ³ /m ² h
	$c=30,00 \text{ mg/dm}^3$				$c=50,00 \text{ mg/dm}^3$				$c=70,00 \text{ mg/dm}^3$			
20	26,55	46,90	15,93	5432,90	26,50	47,0	10,03	5358,74	25,88	48,25	36,22	4204,33
40	31,52	36,97	18,91	5112,40	24,55	50,9	11,10	4840,36	24,28	51,44	33,99	4126,83
60	26,86	46,28	16,11	5097,85	27,80	44,4	11,26	4771,36	24,21	51,58	33,90	4139,55
80	25,46	49,08	15,28	3757,44	29,10	41,8	10,84	4956,91	24,41	51,18	34,18	3816,15
100	20,01	59,98	12,01	3546,62	26,10	47,8	10,47	5133,71	24,90	50,21	34,85	4070,56
120	23,36	53,29	14,01	4477,61	28,90	42,2	11,26	4771,36	23,81	52,39	33,32	3507,27
140	22,40	55,20	13,44	3991,93	24,35	51,3	11,19	4802,52	23,12	53,76	32,37	4070,56
160	22,40	55,20	13,44	3805,34	28,45	43,1	12,18	4411,01	23,19	53,62	32,46	3539,61
180	26,07	47,87	15,64	4477,61	23,50	53,0	13,80	3893,56	27,36	45,29	38,30	3718,43
200	27,34	45,32	16,40	3645,27	22,85	54,3	9,93	5411,01	24,76	50,48	34,66	4257,63
220	23,20	53,60	13,92	3514,15	25,45	49,1	10,98	4893,56	27,15	45,70	38,01	3757,44
240	27,82	44,36	16,69	3797,27	26,50	47,0	11,88	4522,84	26,13	47,75	36,57	3613,41
260	27,02	45,97	16,21	3544,28	25,45	49,1	14,17	3791,91	25,54	48,92	35,76	3813,44
280	23,29	53,42	13,97	3491,32	27,15	45,7	14,46	3715,86	25,88	48,25	36,22	3657,68
300	23,91	52,18	14,35	3424,56	24,35	51,3	12,44	4319,24	24,41	51,18	34,18	3484,52
320	26,71	46,59	16,02	3316,75	23,70	52,6	14,68	3660,17	26,94	46,12	37,71	3402,87
340	28,62	42,77	17,17	4565,11	28,25	43,5	11,75	4572,88	27,56	44,88	38,58	4264,39
360	26,39	47,23	15,83	4261,01	25,20	49,6	12,58	4271,17	28,59	42,83	40,02	4136,36
380	27,18	45,64	16,31	4104,76	23,50	53,0	12,09	4444,28	30,02	39,97	42,02	3851,71
400	27,66	44,68	16,60	4158,77	24,55	50,9	13,17	4079,83	29,13	41,74	40,78	3741,74



Slika 78. Zavisnost a) fluksa i b) koeficijenta zadržavanja cink-hlorida od zapremine permeata pri različitim početnim koncentracijama metala ($c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}$, $pH=6,7$)

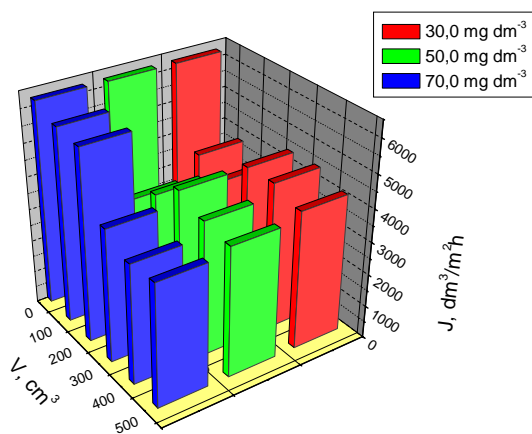
S obzirom na malu veličinu jona metala, povećanje početne koncentracije radnog rastvora ne utiče značajnije na pad fluksa tokom vremena. Dobijeni rezultati, prikazani na slici 78 b, pokazuju da se povećanjem koncentracije metala efikasnost razdvajanja ($R\%$) smanjuje, što dovodi do povećanja koncentracija metala i polimera u permeatu i malog smanjenja fluksa permeata (slika 78 a). Sa povećanjem početne koncentracije napojnog rastvora raste količina jona metala koje treba kompleksirati. Kako je broj pozicija za njihovo vezivanje isti, nije dovoljan za vezivanje svih jona prisutnih u rastvoru. Sa povećanjem zapremine permeata vrednosti koeficijenta zadržavanja blago variraju (slika 78 b), ali nije primećeno značajnije smanjenje ili povećanje vrednosti, što se može pripisati blagom stepenu onečišćenja membrana tokom korišćenja.

Nakon filtracije svakog ciklusa od četiri probe, kroz membranu je propuštena ultračista voda. Rezultati određivanja fluksa ultračiste vode pre i posle filtracije ciklusa cink-hlorida i cink-acetata u zavisnosti od početne koncentracije metala na celulozno-nitratnoj membrani prikazani su u tabeli 47.

Tabela 47. Zavisnost fluksa vode od zapremine permeata pri različitim početnim koncentracijama metala ($c_{\text{DEAE}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $\text{CN}=0,45 \text{ }\mu\text{m}$, $\text{pH}=6,7$)

V, cm ³	t,s	J, dm ³ /m ² h	t,s	J, dm ³ /m ² h	t,s	J, dm ³ /m ² h
ZnCl ₂	c=30,00 mg/dm ³		c=50,00 mg/dm ³		c=70,00 mg/dm ³	
0	8,63	6226,11	8,63	6226,11	8,63	6226,11
100	13,21	4067,47	13,89	3868,35	13,13	4092,26
200	13,34	4027,84	15,12	3553,66	14,13	3802,64
300	11,15	4818,95	12,05	4459,03	12,78	4204,33
400	15,31	3509,56	11,94	4500,11	13,96	3848,95
500	12,55	4281,38	12,75	4214,22	14,02	3832,48

Mali intezitet zaprljanosti membrana koji je pretpostavljen na osnovu ponašanja fluksa permeata tokom višestruke mikrofiltracije, može se potvrditi određivanjem fluksa ultračiste vode na korišćenim membranama. Vrednosti fluksa vode nakon filtracije ciklusa cink-hlorida upoređene su sa početnim fluksom ultračiste vode na novoj membrani, što je prikazano na slici 79.



Slika 79. Promene vrednosti fluksa ultračiste vode pre i posle filtracije ciklusa rastvora cink-hlorida pri različitim početnim koncentracijama metala ($c_{\text{DEAE}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $\text{CN}=0,45 \text{ }\mu\text{m}$, $\text{pH}=6,7$)

Fluks vode se smanjio u odnosu na početni, ali nakon pada ova vrednost ostaje konstantna, što znači da se nakon početne zaprljanosti membrane ne javlja dalje onečišćenje iste.

7.3.5. Ispitivanja efekata čišćenja membrana

Uticaj pH na efekte čišćenja membrane

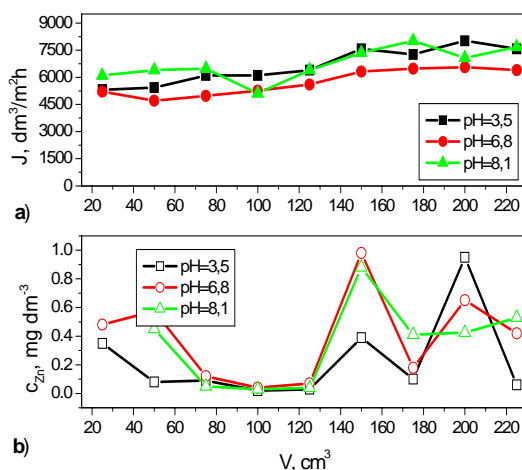
Nakon mikrofiltracije četiri ciklusa cink-hlorida i cink-acetata, korišćene membrane su ispirane ultračistom vodom i hlorovodoničnom kiselinom u ciklusima od po četiri probe. U tabeli 48 su prikazani rezultati merenja na različitim pH vrednostima.

Tabela 48. Vrednosti fluksa sredstava za ispiranje pri različitim pH vrednostima ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ } \mu\text{m}$)

Sred. za isp.	ZnCl ₂								
	c _p , mg/dm ³	t, s	J, dm ³ /m ² h	c _p , mg/dm ³	t, s	J, dm ³ /m ² h	c _p , mg/dm ³	t, s	J, dm ³ /m ² h
	pH=3,5			pH=6,8			pH=8,1		
v-1	0,08	9,9	5427,41	0,56	11,4	4713,28	0,45	6,4	8395,52
v-2	0,09	8,8	6105,83	0,12	10,8	4975,12	0,05	8,3	6473,66
v-3	0,02	8,5	6321,33	0,04	10,2	5267,78	0,03	8,8	6105,83
v-4	0,03	8,6	6247,83	0,07	9,6	5597,01	0,04	8,4	6396,59
k -1	0,39	7,1	7567,79	0,98	8,5	6321,33	0,88	7,3	7360,46
k -2	0,10	7,4	7260,99	0,18	8,3	6473,66	0,41	6,7	8019,60
k -3	0,95	6,7	8019,60	0,65	8,2	6552,60	0,42	7,6	7069,91
k -4	0,06	7,1	7567,79	0,42	8,4	6396,59	0,53	7,0	7675,91
	Zn(CH ₃ COO) ₂								
	pH=3,2			pH=7,2			pH=8,2		
	c _p , mg/dm ³	t, s	J, dm ³ /m ² h	c _p , mg/dm ³	t, s	J, dm ³ /m ² h	c _p , mg/dm ³	t, s	J, dm ³ /m ² h
v-1	0,04	35,5	1513,56	0,36	6,6	8141,11	0,135	6,9	7787,15
v-2	0,03	41,1	1307,33	0,18	6,5	8266,36	0,15	6,5	8266,36
v-3	0,02	37,1	1448,28	0,07	6,8	7901,67	0,08	6,8	7901,67
v-4	0,06	40,8	1316,94	0,05	6,7	8019,60	0,02	6,5	8266,36
k -1	0,56	38,0	1413,98	1,73	6,8	7901,67	2,61	6,3	8528,78
k -2	0,125	36,6	1468,07	0,82	6,6	8141,11	2,67	6,9	7787,15
k -3	0,08	36,1	1488,40	0,19	6,9	7787,15	2,38	6,6	8141,11
k -4	1,16	36,8	1460,09	0,19	6,3	8528,78	1,62	7,0	7675,91

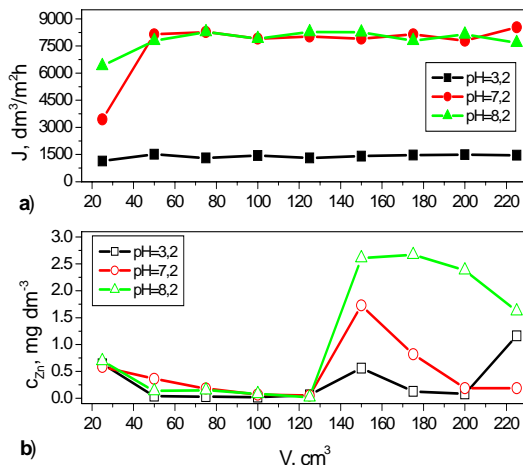
Na slici 80 prikazana je promena fluksa nakon čišćenja membrana. Na početku ispiranja, sa vodom se samo fizički uklanjaju nečistoće koje su se zadržale na samoj membrani.

Pad fluksa pri baznoj pH oblasti je uzrokovan promenama na membrani i pojačanim interakcijama sa celulozom. Formirani sloj nečistoća predstavlja na neki način dodatnu membranu koja izaziva smanjenje fluksa vode. S obzirom na porast tokom daljeg propuštanja može se zaključiti da je sloj dinamički i nije vezan za membranu. Dodatno ispiranje rastvorom hlorovodonične kiseline dovodi do uklanjanja hemijski vezanih molekula ili do raskidanja slabih veza između membrane i rastvornih vrsta što je praćeno porastom fluksa za sve tri pH vrednosti (sl. 80 a).



Slika 80. Zavisnost a) fluksa i b) koncentracije cinka u permeatu od zapremine sredstva za ispiranje (ZnCl_2 , $c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Na slici 80 b je prikazana zavisnost koncentracije metala ispranog sa membrane tokom čišćenja. Prilikom propuštanja vode, najveća koncentracija zabeležena je na početku. Svakim narednim ispiranjem vrednost koncentracije opada. Objašnjenje ovakve pojave jeste činjenica da dolazi samo do fizičkog uklanjanja metala sa površine ili unutar pora membrane. Joni metala koji su hemijskim putem vezani za celulozu ne mogu se na ovaj način ukloniti. Prilikom ispiranja kiselinom, dolazi i do fizičkog i do hemijskog uklanjanja jona metala, pa je došlo do dodatnog čišćenja membrane, odnosno porasta koncentracije metala u permeatu. Hlorovodonična kiselina raskida formirane međumolekulske veze metala sa celulozom i na taj način čisti membranu.



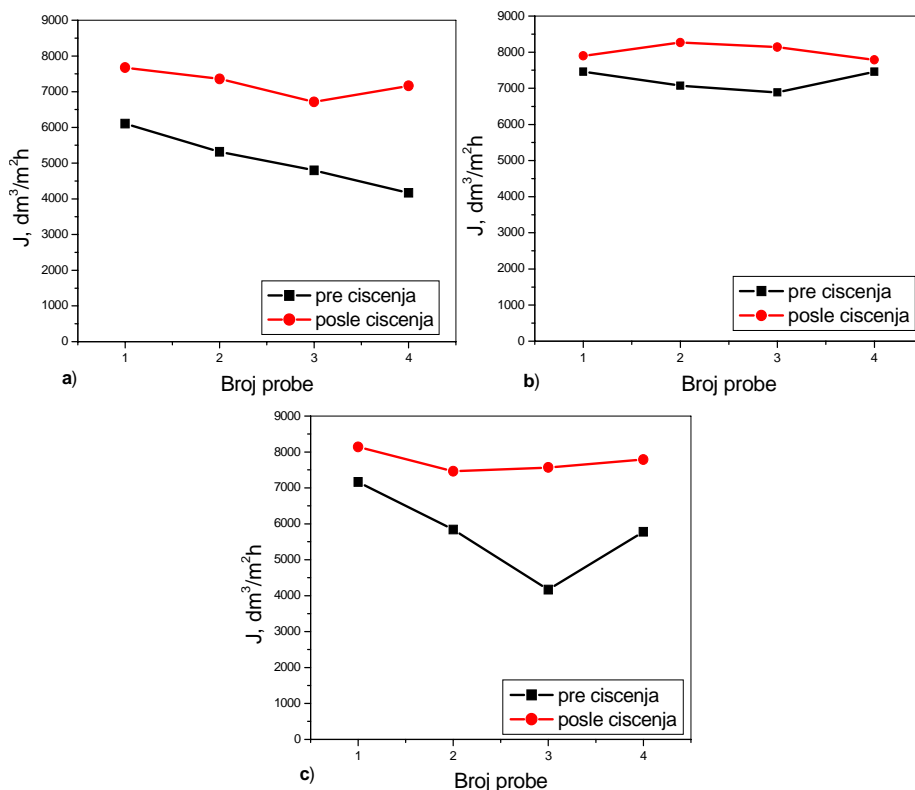
Slika 81. Zavisnost a) fluksa i b) koncentracije cinka u permeatu od zapremine sredstva za ispiranje ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Pri čišćenju membrana koje su korišćene u neutralnoj i baznoj sredini za filtraciju kompleksiranih rastvora cink-acetata došlo je do porasta vrednosti fluksa permeata (sl. 81 a). U slučaju membrana korišćenih u kiseloj sredini, na osnovu izrazito niske vrednosti fluksa koji se ne menja tokom čišćenja vodom i rastvorom kiseline, može da se zaključi da je došlo do nepovratnog onečišćenja ove membrane i da se ona ne može regenerisati i ponovo koristiti. Do ovoga dolazi jer kiseline pospešuju hidrolizu glikozidne veze. Celuloza hidrolizuje u kiselom rastvoru, nasumičnim cepanjem glikozidnih veza uz stvaranje kraćih lanaca. Drugi razlog je uticaja istorodnih anjona prisutnih u rastvoru i na samoj membrani. Na slici 81 b prikazana je zavisnost koncentracije ispranog metala u permeatu nakon čišćenja membrane. Mala koncentracija metala zabeležena prilikom propuštanja vode ukazuje da su joni metala jače vezani hemijskim vezama sa kompleksirajućim sredstvom nego u slučaju rastvora cink-hlorida i da se fizički ne mogu ukloniti sa membrane. Kada se čišćenje vrši rastvorom kiseline, dolazi do porasta vrednosti koncentracije metala u permeatu što ukazuje na raskidanje postojećih međumolekulskih veza metala sa celulozom.

Efikasnost procesa čišćenja membrana je testirana ponovnim korišćenjem ovih membrana u kompleksirajuće-mikrofiltracionom procesu. Dobijeni rezultati novog ciklusa mikrofiltracije (Tabela 49) su upoređeni sa prvim ciklusom koji je propušten kroz nove, nekorišćene membrane.

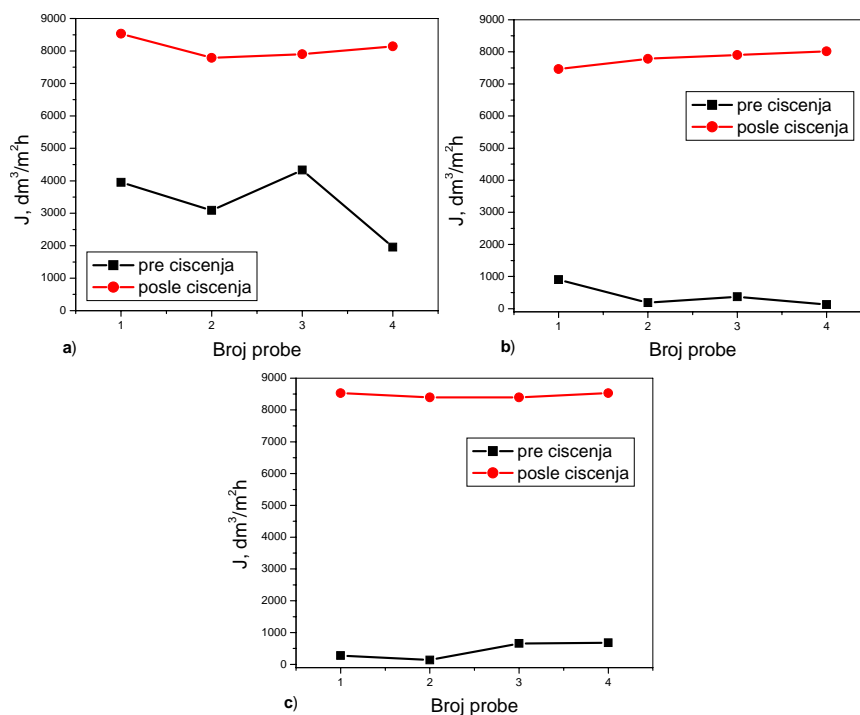
Tabela 49. Vrednosti fluksa ciklusa cink-hlorida i cink-acetata tokom filtracije kroz očišćene membrane ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Broj probe	ZnCl ₂								
	pH=3,5			pH=6,8			pH=8,1		
	c_p , mg/dm ³	t, s	J, dm ³ /m ² h	c_p , mg/dm ³	t, s	J, dm ³ /m ² h	c_p , mg/dm ³	t, s	J, dm ³ /m ² h
1	23,27	7,0	7675,91	22,84	6,7	8019,60	21,12	6,6	8141,11
2	18,96	7,3	7360,46	18,96	6,5	8266,36	17,24	7,2	7462,69
3	13,36	8,0	6716,42	18,10	6,6	8141,11	17,67	7,1	7567,79
4	21,12	7,5	7164,18	19,83	6,9	7787,15	17,24	6,9	7787,15
	Zn(CH ₃ COO) ₂								
	pH=3,2			pH=7,2			pH=8,2		
	c_p , mg/dm ³	t, s	J, dm ³ /m ² h	c_p , mg/dm ³	t, s	J, dm ³ /m ² h	c_p , mg/dm ³	t, s	J, dm ³ /m ² h
1	21,34	6,3	8528,78	17,67	7,4	7260,99	17,67	6,3	8528,78
2	25,34	6,9	7787,15	19,39	6,9	7787,15	18,96	6,4	8395,52
3	24,57	6,8	7901,67	18,96	6,8	7901,67	19,39	6,4	8395,52
4	22,84	6,6	8141,11	21,55	6,6	8141,11	18,94	6,3	8528,78



Slika 82. Poređenje fluksa permeata tokom filtracije ciklusa cink-hlorida pre i posle čišćenja membrana na a) pH=3,5, b) pH=6,8 i c) pH=8,1 ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

U poređenju sa prvim ciklusom na početku eksperimenta, uočava se da prilikom propuštanja napojnog rastvora kroz očišćenu membranu dolazi do povećanja vrednosti fluksa što ukazuje na značajne promene na membrani (slike 82 i 83). Na osnovu ovoga može se utvrditi da zbog velikih promena u permeacionim karakteristikama membrane nije preporučljivo njeno ponovno korišćenje.



Slika 83. Poređenje fluksa permeata tokom filtracije ciklusa cink-acetata pre i posle čišćenja membrana na a) pH=3,2, b) pH=7,2 i c) pH=8,2 ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

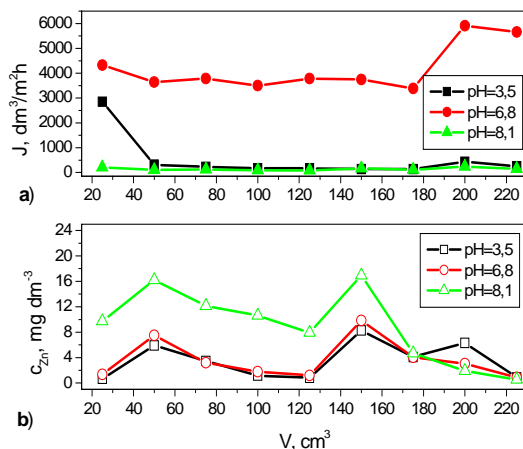
Razlika između vrednosti fluksa prvog ciklusa i ciklusa filtriranog posle čišćenja membrane je naročito izražena u slučaju rastvora cink-acetata (slika 83). Drastičan porast vrednosti fluksa nakon tretmana membrana, ukazuje da dolazi do promena u permeacionim karakteristikama ispitivanih membrana, posebno u baznoj sredini.

Membrane korišćene za mikrofiltraciju rastvora cink-hlorida i cink-acetata kompleksiranih sa DEAE celulozom na različitim pH vrednostima podvrgnute su čišćenju. Upotrebljene membrane su ispirane ultračistom vodom u ciklusu od osam proba i hlorovodoničnom kiselinom u ciklusu od četiri probe. U tabeli 50 su prikazani rezultati merenja.

Tabela 50. Vrednosti fluksa sredstava za ispiranje pri različitim pH vrednostima
($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

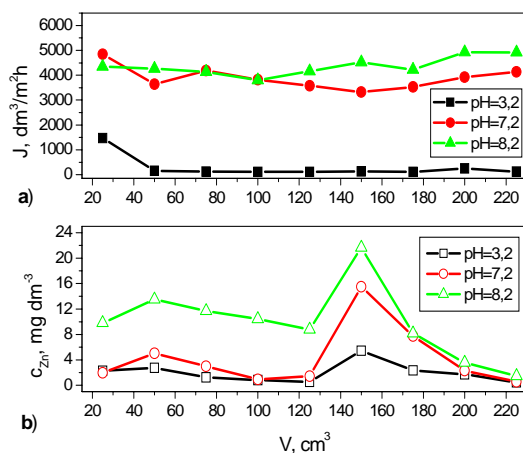
Sred. za isp.	ZnCl ₂								
	c_p , mg/dm ³	t,s	J, dm ³ /m ² h	c_p , mg/dm ³	t,s	J, dm ³ /m ² h	c_p , mg/dm ³	t,s	J, dm ³ /m ² h
	pH=3,46			pH=6,45			pH=7,04		
u.č. v.	14,61	10,42	5155,38	12,76	8,77	6128,77	11,82	160,26	335,28
v-1	13,71	16,03	3352,80	10,78	13,19	4073,83	18,5	331,20	162,23
v-2	1,59	16,94	3172,54	4,39	12,52	4290,14	10,18	363,52	147,81
v-3	0,99	17,13	3136,49	2,11	12,22	4398,30	5,90	382,16	140,60
v-4	0,65	18,87	2848,08	1,34	12,42	4326,19	9,74	256,96	209,10
v-5	5,91	171,31	313,65	7,50	14,76	3641,21	16,20	496,82	108,15
v-6	3,45	236,57	227,13	3,19	14,19	3785,42	12,15	451,64	118,97
v-7	1,15	310,50	173,05	1,78	15,36	3497,01	10,60	621,03	86,52
v-8	0,81	310,50	173,05	1,19	14,19	3785,42	7,94	647,99	82,92
k-1	8,27	382,16	140,60	9,82	14,33	3749,37	16,95	317,11	169,44
k-2	4,09	392,20	137,00	4,05	15,86	3388,85	4,69	465,73	115,37
k-3	6,29	124,20	432,62	3,02	9,09	5912,46	1,89	225,82	237,94
k-4	0,86	216,00	248,76	0,86	9,49	5660,10	0,52	363,52	147,81
	Zn(CH ₃ COO) ₂								
	pH=3,18			pH=6,49			pH=7,88		
u.č. v.	14,90	255,46	210,33	14,90	255,46	210,33	14,90	255,46	210,33
v-1	14,48	24,63	2181,54	14,48	24,63	2181,54	14,48	24,63	2181,54
v-2	3,75	30,06	1787,47	3,75	30,06	1787,47	3,75	30,06	1787,47
v-3	1,81	38,57	1393,09	1,81	38,57	1393,09	1,81	38,57	1393,09
v-4	2,28	36,61	1467,67	2,28	36,61	1467,67	2,28	36,61	1467,67
v-5	2,76	358,38	149,93	2,76	358,38	149,93	2,76	358,38	149,93
v-6	1,25	429,06	125,23	1,25	429,06	125,23	1,25	429,06	125,23
v-7	0,82	481,46	111,60	0,82	481,46	111,60	0,82	481,46	111,60
v-8	0,53	481,74	111,54	0,53	481,74	111,54	0,53	481,74	111,54
k-1	5,43	410,40	130,92	5,43	410,40	130,92	5,43	410,40	130,92
k-2	2,33	472,96	113,61	2,33	472,96	113,61	2,33	472,96	113,61
k-3	1,72	218,14	246,32	1,72	218,14	246,32	1,72	218,14	246,32
k-4	0,47	445,0	120,74	0,47	445,0	120,74	0,47	445,0	120,74

Zavisnost fluksa sredstava za ispiranje i koncentracije metala u permeatu, na različitim pH vrednostima su grafički prikazani na slikama 84 (ZnCl₂) i 85 (Zn(CH₃COO)₂).



Slika 84. Zavisnost a) fluksa i b) koncentracije cinka u permeatu od zapremine sredstva za ispiranje (ZnCl_2 , $c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{DEAE}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \mu\text{m}$)

Može se primetiti da se vrednost fluksa permeata ne menja značajno sa propuštanjem sredstva za čišćenje i da ne dolazi do smanjenja onečišćenja membrane. Evidentno je da se na osnovu izrazito niske vrednosti fluksa koji se ne menja, u slučaju membrana korišćenih u kiseloj sredini (sl. 85 b) može zaključiti da je došlo do nepovratnog onečišćenja ovih membrana i da se one ne mogu regenerisati i ponovo koristiti. Isto ponašanje je primećeno za membranu korišćenu za mikrofiltraciju kompleksiranog rastvora cink-hlorida u baznoj sredini (sl. 84 b).



Slika 85. Zavisnost a) fluksa i b) koncentracije cinka u permeatu od zapremine sredstva za ispiranje ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{DEAE}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \mu\text{m}$)

Koncentracija metala koji se ispira je veća nego u slučaju sa Na-KMC, što znači da su veze između metala i celuloze DEAE slabije i lakše se raskidaju (sl. 84 a i 85 a). Ovaj podatak može da posluži kao osnova za dekompleksiranje i regeneraciju kompleksirajućeg sredstva u daljim istraživanjima.

Uticaj koncentracije kompleksirajućeg agensa na efekte čišćenja membrane

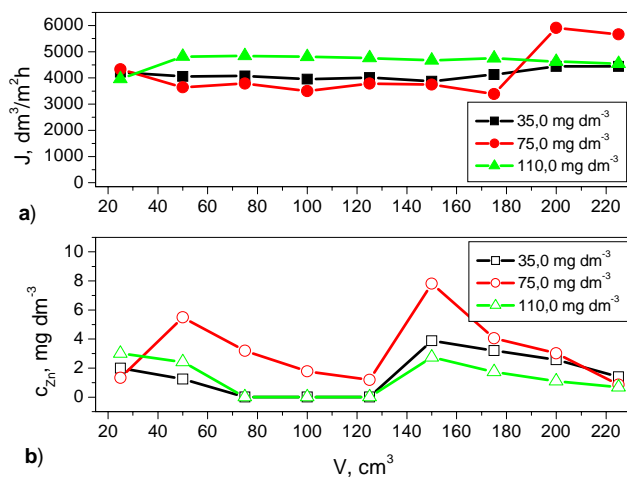
Membrane korišćene za mikrofiltraciju rastvora cink-hlorida kompleksiranih sa DEAE celulozom različite koncentracije su podvrgnute čišćenju. Membrane su ispirane ultračistom vodom i hlorovodoničnom kiselinom u ciklusima od po četiri probe. U tabeli 51 su prikazani rezultati merenja..

Tabela 51. Zavisnost fluksa i koncentracije cinka u permeatu od zapremine sredstva za ispiranje ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ } \mu\text{m}$, $pH=6,7$)

Sred. za isp.	c_p , mg/dm^3	t ,s	J , $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$	c_p , mg/dm^3	t ,s	J , $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$	c_p , mg/dm^3	t ,s	J , $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$
	$c_{\text{DEAE}}=35,0 \text{ mg/dm}^3$			$c_{\text{DEAE}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$			$c_{\text{DEAE}}=110,0 \text{ mg/dm}^3$		
u.č. v.	/	8,63	6226,11	/	8,63	6226,11	/	8,63	6226,11
v-1	1,25	13,24	4058,26	5,50	14,76	3641,21	2,43	11,16	4814,64
v-2	0,01	13,20	4070,56	3,19	14,19	3785,42	0,01	11,10	4840,66
v-3	0,01	13,60	3950,83	1,78	15,36	3497,01	0,01	11,18	4806,02
v-4	0,01	13,39	4012,80	1,19	14,19	3785,42	0,01	11,28	4763,42
k -1	3,88	13,87	3873,93	7,82	14,33	3749,37	2,75	11,51	4668,23
k -2	3,20	13,02	4126,83	4,05	15,86	3388,85	1,73	11,30	4754,99
k -3	2,57	12,10	4440,61	3,02	9,09	5912,46	1,10	11,62	4624,04
k -4	1,41	12,11	4436,94	0,86	9,49	5660,1	0,69	11,82	4545,80

Vrednosti fluksa permeata ukazale su na formiranje dinamičkog gel sloja koji dovodi do smanjenja fluksa na početku mikrofiltracije i čija se vrednost ne smanjuje sa daljim korišćenjem membrane. Ovo ukazuje da se javlja onečišćenje na površini membrane.

U toku procesa čišćenja membrane, dolazi do zanemarljivog porasta fluksa, pa se može konstatovati da izabrana kombinacija sredstava za čišćenje nije efikasna za uklanjanje onečišćenja sa membrana korišćenih u ovim ispitivanjima (slika 86 a).



Slika 86. Zavisnost a) fluksa i b) koncentracije cinka u permeatu od zapremine sredstva za ispiranje i koncentracije kompleksirajućeg agensa ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ } \mu\text{m}$, $pH=6,7$)

Trend fizičkog i hemijskog uklanjanja jona metala tokom ispiranja je prisutan i u ovom slučaju. Sa dijagrama na slici 86 b može se uočiti da sa porastom koncentracije kompleksirajućeg sredstva raste i stabilnost kompleksa. Sa porastom raspoloživih pozicija na polimeru joni metali se čvršće vezuju i kompleksiraju i zbog toga teže ispiraju iz gel sloja i sa membrane.

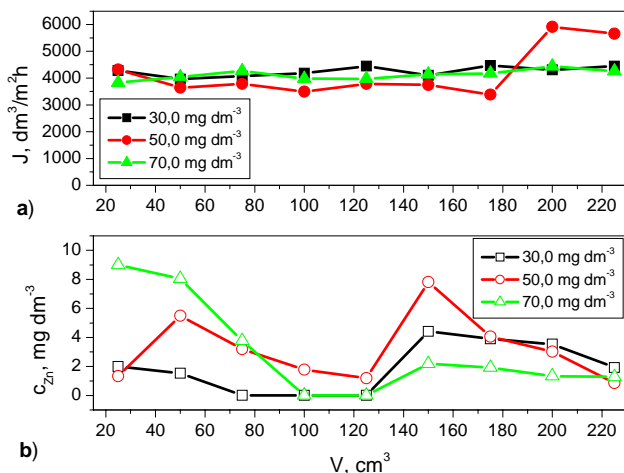
Uticaj početne koncentracije metala na efekte čišćenja membrane

Nakon mikrofiltracije rastvora cink-hlorida kompleksiranih sa DEAE celulozom, membrane su podvrgnute čišćenju. Ispiranje membrana je vršeno ultračistom vodom i hlorovodoničnom kiselinom u ciklusima od po četiri probe. U tabeli 52 su prikazani rezultati merenja za različite početne koncentracije metala u rastvoru.

Tabela 52. Vrednosti fluksa sredstava za ispiranje pri različitim pH vrednostima ($c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ } \mu\text{m}$, $pH=6,7$)

Sred. za isp.	c_p , mg/dm^3	t,s	J, $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$	c_p , mg/dm^3	t,s	J, $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$	c_p , mg/dm^3	t,s	J, $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$
	$c_f=30,00 \text{ mg/dm}^3$			$c_f=50,00 \text{ mg/dm}^3$			$c_f=70,00 \text{ mg/dm}^3$		
u.č. v.	/	8,63	6226,11	/	8,63	6226,11	/	8,63	6226,11
v-1	1,53	13,56	3962,49	5,50	14,76	3641,21	8,04	13,30	4039,95
v-2	0,01	13,20	4070,56	3,19	14,19	3785,42	3,77	12,58	4271,17
v-3	0,01	12,84	4184,68	1,78	15,36	3497,01	0,01	13,50	3980,10
v-4	0,01	12,08	4447,96	1,19	14,19	3785,42	0,01	13,53	3971,27
k -1	4,42	13,08	4107,90	7,82	14,33	3749,37	2,18	12,96	4145,94
k -2	3,90	12,02	4470,16	4,05	15,86	3388,85	1,93	12,87	4174,93
k -3	3,54	12,48	4305,40	3,02	9,09	5912,46	1,34	12,10	4440,61
k -4	1,93	12,08	4447,96	0,86	9,49	5660,10	1,28	12,60	4264,39

Sa slike 87 na osnovu zavisnosti fluksa od propuštene zapremine može se zaključiti da sa povećanjem koncentracije metala dolazi do male promene fluksa. Sa povećanjem početne koncentracije napojnog rastvora raste količina jona metala koje treba kompleksirati. Broj pozicija na DEAE nije dovoljan za vezivanje svih jona prisutnih u rastvoru. Zbog toga, u rastvoru ostaje veći broj slobodnih jona metala, koji lako prolaze kroz membranu i ne utiču na onečišćenje membrane kao ni na fluks.



Slika 87. Zavisnost a) fluksa i b) koncentracije cinka u permeatu od zapremine sredstva za ispiranje i početne koncentracije metala ($c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ } \mu\text{m}$, $pH=6,7$)

Ovo se može potvrditi na osnovu dijagrama zavisnosti koncentracije metala u permeatu tokom čišćenja (slika 87 b). Najveće ispiranje se javlja u slučaju najniže koncentracije metala kada se i najveći deo jona metala iz rastvora vezuje sa kompleksirajućim agensom i biva zadržan na membrani.

Uticao mešanja na fluks permeata i koeficijent zadržavanja

Uticao mešanja na efikasnost procesa čišćenja membrana je testirana ponovnim korišćenjem ovih membrana. Izvršeno je poređenje dobijenih vrednosti fluksa sa prvim ciklusom koji je propušten kroz nove, nekorišćene membrane. Rezultati merenja ciklusa cink-hlorida i cink-acetata bez mešanja su prikazani u tabeli 53, a sa mešanjem u tabeli 54.

Tabela 53. Vrednosti fluksa ciklusa cink-hlorida i cink-acetata bez mešanja tokom filtracije kroz očišćene membrane ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

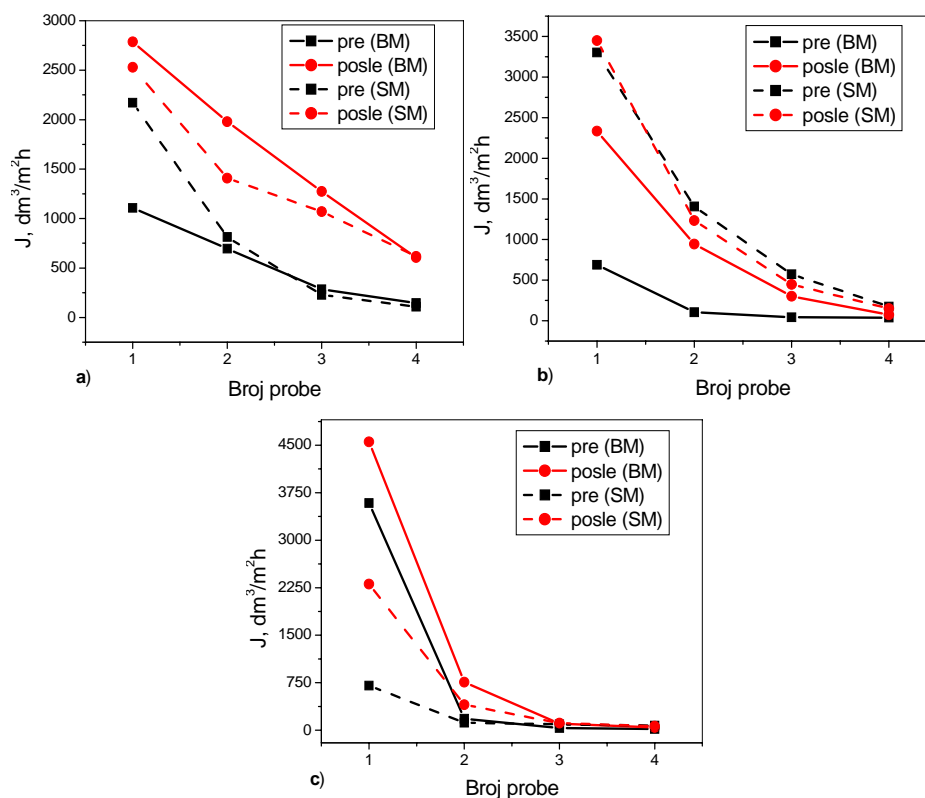
Br.	c_p , mg/dm^3	t , s	J , $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$	c_p , mg/dm^3	t , s	J , $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$	c_p , mg/dm^3	t , s	J , $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$
	ZnCl₂								
pH=3,44			pH=5,22			pH=7,14			
1	41,22	19,29	2785,45	31,97	23,01	2335,13	27,03	11,80	4553,50
2	46,16	27,16	1978,32	28,51	56,99	942,82	35,67	70,82	758,70
3	43,44	42,22	1272,65	31,97	178,29	301,37	18,64	513,05	104,73
4	48,26	88,86	604,67	30,98	735,84	73,02	14,69	1200,70	44,75
Zn(CH₃COO)₂									
pH=4,73			pH=6,35			pH=8,43			
1	44,92	16,64	3229,05	39,62	22,43	2395,51	37,52	10,59	5073,78
2	43,07	48,09	1117,31	42,33	63,29	848,97	36,90	14,31	3754,81
3	44,31	159,36	337,16	48,62	268,95	199,78	15,68	341,50	157,34
4	39,37	872,26	61,60	41,84	1009,99	53,20	14,93	1271,15	42,27

Tabela 54. Vrednosti fluksa ciklusa cink-hlorida i cink-acetata sa mešanjem tokom filtracije kroz očišćene membrane ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Br.	c_p , mg/dm^3	t , s	J , $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$	c_p , mg/dm^3	t , s	J , $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$	c_p , mg/dm^3	t , s	J , $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$
	ZnCl₂								
	pH=3,44			pH=5,22			pH=7,14		
1	40,77	21,24	2529,72	30,00	15,57	3450,95	33,85	23,31	2305,39
2	40,77	38,15	1408,42	30,47	43,50	1235,20	25,70	133,65	402,03
3	40,16	45,88	1171,12	38,47	120,07	447,50	3,85	477,95	112,42
4	41,39	87,08	617,03	36,16	359,60	149,42	18,93	841,39	63,86
	Zn(CH₃COO)₂								
	pH=4,73			pH=6,35			pH=8,43		
	1	36,93	17,01	3158,95	45,39	18,32	2932,93	36,62	11,28
2	35,85	28,65	1875,44	43,85	48,69	1103,54	30,77	46,28	1161,00
3	36,16	69,54	772,67	43,08	204,87	262,27	14,62	510,36	105,28
4	36,00	160,98	333,77	33,08	476,34	112,80	8,46	763,06	70,42

Na slikama 88 i 89 prikazana je promena fluksa tokom filtracije ciklusa cink-hlorida i cink-acetata pre i posle čišćenja membrana, respektivno. Da bi se ispitaio uticaj mešanja na efikasnost procesa, izvršeno je poređenje ciklusa bez mešanja i ciklusa sa mešanjem.

Na osnovu krivih prikazanih na slici 88, primetna je manja razlika u izgledu zavisnosti fluksa permeata tokom filtracije pre i posle čišćenja membrane za slučaj sistema sa mešanjem, posebno za $\text{pH}>5$ (sl. 88 b i c). Ovo ukazuje da u sistemima sa mešanjem dolazi do manjih promena na samoj membrani, kao i da se onečišćenje ravnomerno raspoređuje što olakšava proces njegovog uklanjanja.



Slika 88. Poređenje fluksa permeata tokom filtracije ciklusa cink- hlorida sa i bez mešanja pre i posle čišćenja membrane ($c_{\text{Zn}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Na-KMC}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

U sistemima bez mešanja evidentna je velika razlika u vrednostima flukseva, posebno u kiselj sredini (sl. 88 a). Na osnovu prikazanih vrednosti, vidi se da je membrana korišćena za filtraciju u kiselj oblasti bez mešanja pretrpela velike promene nakon čišćenja i njena dalja upotreba se ne preporučuje.

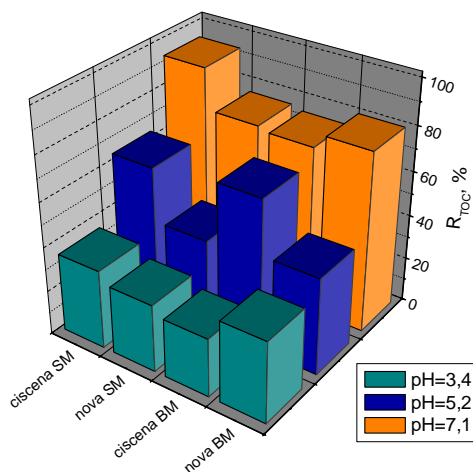
Efikasnost procesa čišćenja je praćena i na osnovu koncentracije organske komponente u rastvoru. Koncentracija u permeatu je merena pomoću TOC analizatora, nakon filtracije ciklusa cink- hlorida sa i bez mešanja, pre i posle čišćenja membrane.

Rezultati merenja su prikazani u tabeli 55.

Tabela 55. Rezultati TOC analize standardnih rastvora i uzoraka cink-hlorida ($c_{Zn}=50,0$ mg/dm³, $c_{Na-KMC}=75,0$ mg/dm³, $p=50$ kPa, $CA=0,45$ μ m)

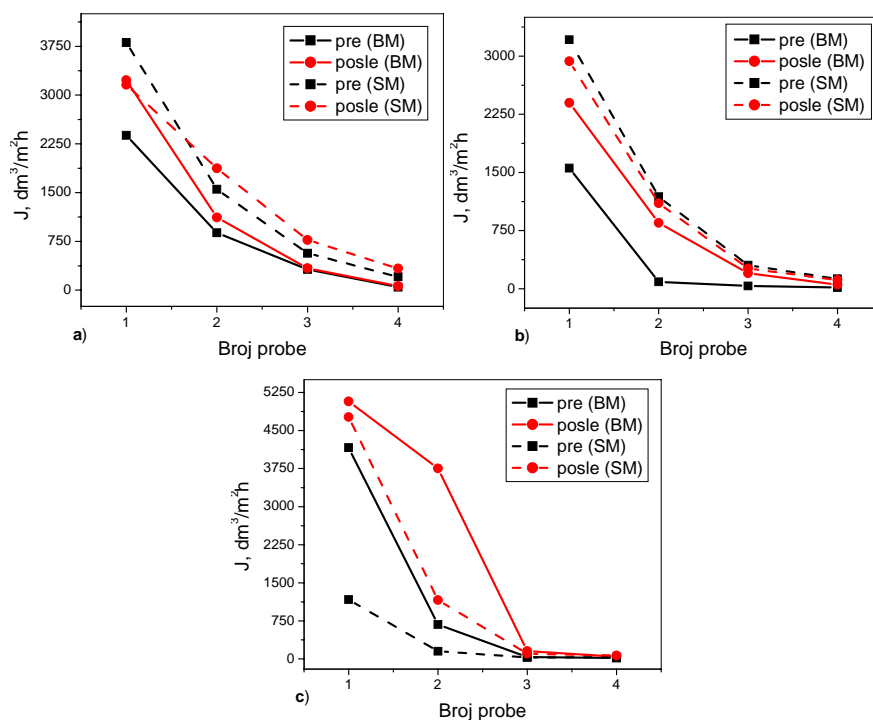
Broj	Uzorak	Neorganski	Organski	Ukupni
1.	Standard-1 ppm	0,90	1,52	2,42
2.	Standard-5 ppm	0,59	4,64	5,23
3.	Standard-10 ppm	2,63	8,11	10,75
4.	početni rastvor pH=3,4	2,80	23,32	26,12
5.	početni rastvor pH=5,2	1,91	25,04	26,95
6.	početni rastvor pH=7,1	4,47	26,51	30,97
7.	bez mešanja pre pranja pH=3,4	1,94	14,80	16,74
8.	bez mešanja pH=5,2	2,22	14,15	16,38
9.	bez mešanja pH=7,1	11,21	2,36	13,57
10.	bez mešanja posle pranja pH=3,4	1,72	17,19	18,91
11.	bez mešanja pH=5,2	2,34	7,98	10,32
12.	bez mešanja pH=7,1	7,09	2,70	9,79
13.	sa mešanjem pH=3,4	0,42	15,06	15,48
14.	sa mešanjem pH=5,2	3,47	8,95	12,42
15.	sa mešanjem pH=7,1	3,48	1,38	4,87

Na osnovu podataka iz tabele 55, određen je koeficijent zadržavanja organske komponente (R_{TOC}) i zavisnost od radnih uslova i pH vrednosti je grafički prikazana na slici 89.



Slika 89. Zavisnost koeficijenta zadržavanja organske komponente na različitim pH vrednostima ($c_{Zn}=50,0$ mg/dm³, $c_{Na-KMC}=75,0$ mg/dm³, $p=50$ kPa, $CA=0,45$ μ m)

TOC analize su pokazale da koeficijent zadržavanja organske komponente kompleksa metala i Na-KMC veoma zavisi od pH korišćenog rastvora. U baznoj sredini kompleksi skoro ne prolaze kroz membranu ($R_{TOC} \approx 98\%$). Male R_{TOC} vrednosti određene u permeatu u kiseljoj sredini potiču od prisustva malih lanaca molekula kompleksa koji prolaze kroz membrane, zbog promena u konformaciji polimera.



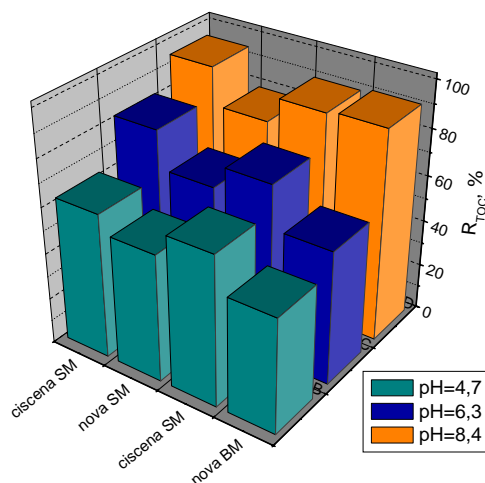
Slika 90. Poređenje fluksa permeata tokom filtracije ciklusa cink- acetata sa i bez mešanja pre i posle čišćenja membrane ($c_{Zn}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50 \text{ kPa}$, $CA=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Kada je kao napojni rastvor korišćen rastvor cink-acetata, sistemi sa mešanjem su se pokazali kao mnogo isplativiji, s obzirom da se membrana posle pranja i čišćenja ponaša kao na samom početku. U baznoj sredini dolazi do malih odstupanja od početnih vrednosti, mada pad fluksa prati isti trend kao na samom početku procesa. Kod sistema bez mešanja, razlika u ponašanju raste sa porastom pH vrednosti i membrana korišćena u baznoj sredini se ne preporučuje za dalje korišćenje.

Rezultati merenja koncentracije organske komponente u permeatu nakon filtracije rastvora cink-acetata su prikazani u tabeli 56.

Tabela 56. Rezultati TOC analize standardnih rastvora i uzoraka cink-acetata ($c_{Zn}=50,0$ mg/dm³, $c_{Na-KMC}=75,0$ mg/dm³, $p=50$ kPa, $CA=0,45$ μ m)

Broj	Uzorak	Neorganski	Organski	Ukupni
1.	Standard-1 ppm	0,90	1,52	2,42
2.	Standard-5 ppm	0,59	4,64	5,23
3.	Standard-10 ppm	2,63	8,11	10,75
4.	početni rastvor pH=4,7	2,19	39,93	42,12
5.	početni rastvor pH=6,3	2,87	43,71	46,59
6.	početni rastvor pH=8,4	4,79	45,71	50,50
7.	bez mešanja pH=4,7	3,60	20,08	23,68
8.	bez mešanja pH=6,3	3,70	25,81	29,51
9.	bez mešanja pH=8,4	32,10	8,92	41,02
10.	bez mešanja posle pranja pH=4,7	4,13	14,04	18,17
11.	bez mešanja pH=6,3	6,11	10,54	16,65
12.	bez mešanja pH=8,4	9,43	16,33	25,76
13.	sa mešanjem pH=4,7	2,17	14,96	17,13
14.	sa mešanjem	8,52	7,86	16,38
15.	sa mešanjem pH=8,4	22,18	2,85	25,04



Slika 91. Zavisnost koeficijenta zadržavanja organske komponente na različitim pH vrednostima ($c_{Zn}=50,0$ mg/dm³, $c_{Na-KMC}=75,0$ mg/dm³, $p=50$ kPa, $CA=0,45$ μ m)

TOC analize su pokazale da koeficijent zadržavanja organske komponente kompleksa metala i Na-KMC veoma zavisi od anjona prisutnog u rastvoru koji učestvuje u izgradnji pomenutih kompleksa (slika 91).

7.4. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA I MODELOVANJE

Cilj rada ove doktorske disertacije je bio da se ispita, analizira i razvije efikasna kombinovana kompleksirajuće-mikrofiltraciona metoda za separaciju jona metala. Ova metoda je zasnovana na principima da polimeri sa velikom molekulskom masom mogu da vezuju jone teških metala formirajući makromolekulske komplekse. Nastali kompleksi velike molekulske mase mogu biti zadržani i koncentrisani na mikrofiltracionim membranama. Na ovaj način metali mogu biti uklonjeni iz npr. otpadnih voda. Velika prednost kompleksirajuće-mikrofiltracione metode je visoka selektivnost separacije jona koja se može postići primenom selektivnog kompleksirajućeg sredstva. Veliki broj istraživanja je usmeren na ispitivanje različitih potencijalnih kompleksirajućih agenasa.

U ovom radu je po prvi put ispitana mogućnost primene dva derivata celuloze (dietilaminoetil celuloze-DEAE i natrijum-karboksimetil celuloze-Na-KMC) za uklanjanje jona teških metala (cinka, kadmijuma i olova). Ova jedinjenja su izabrana zbog svoje velike molekulske mase kao i postojanju donor atoma (-O, -N) na makroligandima preko kojih mogu da se formiraju stabilni asocijati tipa kompleksa.

Na osnovu uvodnih ispitivanja je utvrđeno da ispitivani metali formiraju komplekse sa oba kompleksirajuća agensa. Interakcije između jona metala i rastvornih polimera se odigravaju usled elektrostatičkih sila i formiranja koordinativnih veza. Na osnovu UV spektara kompleksa Na-KMC i jona metala utvrđeno je da efikasnost kompleksiranja i uklanjanja pojedinačnih jona metala iz vode opada u nizu $Pb > Zn > Cd$. Ovakav redosled se mogao očekivati s obzirom da olovo i cink pripadaju graničnoj klasi po Pirsonovoj klasifikaciji i imaju izražen afinitet prema kiseoniku, dok kadmijum ima mali afinitet prema kiseoniku i slabije se vezuje. Pomoću UV spektroskopije potvrđeno je formiranje kompleksa između metala i Na-KMC preko karboksilne grupe. Na osnovu eksperimentalnih rezultata i karakteristika kadmijuma, zaključeno je da je dominantni mehanizam vezivanja ovog jona jonska izmena sa jonima natrijuma. Na osnovu spektara, zaključeno je da anjoni prisutni u rastvoru takođe imaju veliki uticaj na proces kompleksiranja, o čemu će još biti reči u daljem razmatranju. Utvrđeno je da joni metala

formiraju donorske veze sa amino grupama preko slobodnog elektronskog para na azotovom atomu u molekulu DEAE.

Prvi zadatak u okviru osnovnih ispitivanja bio je određivanje optimalnih radnih parametara za uklanjanje pojedinačnih jona metala iz rastvora kompleksirajuće-mikrofiltracionom metodom. Primećen je jak uticaj pH rastvora na koeficijent zadržavanja sva tri metala u kompleksirajuće-mikrofiltracionom procesu. Porast pH dovodi do povećanja koncentracije deprotonovanih karboksilnih grupa, čime se favorizuje formiranje makromolekularnih kompleksa polimer-metal, kao i naknadno povećanje koeficijenta zadržavanja jona metala. Prema pretpostavljenom mehanizmu formiranja kompleksa, vezivanje metala sa DEAE se primarno vrši preko azotovog atoma. Takođe, kompleksiranje se može odvijati i preko –OH grupa celuloznog lanca. Pri niskim pH vrednostima, dolazi do protonovanja funkcionalnih grupa kao i konkurencije između protona i jona metala u rastvoru za vezivanje na aktivna mesta na polimeru. Da bi se postigli visoki koeficijenti zadržavanja a predupredilo taloženje hidroksida metala utvrđen je optimalni opseg pH vrednosti između 6,0 i 8,0.

Niske koncentracije metala $<30,0 \text{ mg/dm}^3$ mogu se efikasno ukloniti u ispitivanom procesu. Za veće koncentracije, broj raspoloživih mesta na odgovarajućem polimeru nije dovoljan i potrebno je povećati koncentraciju polimera. Međutim, povećanje koncentracije polimera dovodi do povećanja viskoznosti rastvora, takođe do pojave koncentracione polarizacije blizu površine membrane i usporavanja procesa mikrofiltracije. Na osnovu eksperimentalnih podataka može se zaključiti da su se veoma zadovoljavajući rezultati ostvarili, posebno za olovo, pri koncentraciji metala od $50,0 \text{ mg/dm}^3$ i koncentraciji kompleksirajućeg sredstva od $75,0 \text{ mg/dm}^3$.

Kao veoma važan činilac u kompleksirajuće-mikrofiltracionom procesu se pokazalo prisustvo anjona. Radni rastvori metala su napravljeni od soli jakih kiselina (hloridi i nitrat) i soli slabih kiselina (acetati). Sva ispitivanja su rađena sa oba radna rastvora. Utvrđeno je da prisustvo acetatnog anjona dodatno stabilise formirani kompleks sa derivatom celuloze, najverovatnije građenjem agregata većih dimenzija.

Utjecaj jonske jačine ispitan je u prisustvu NaNO_3 i KNO_3 . Efikasnost procesa se smanjuje jer povećanje koncentracije dodate soli dovodi do kompresije dvostrukog električnog sloja a time i smanjenja elektrostatičkog privlačenja metala i kompleksirajućeg agensa. Nevezani joni metala lako prolaze kroz membranu i koeficijent zadržavanja se smanjuje, čak i do 60%.

Osnovni separacioni mehanizam na mikrofiltracionim membranama se odvija na osnovu veličine molekula. Međutim, u zavisnosti od membranskog materijala može doći do odbijanja između jona u rastvoru i površinskih grupa sa membrane. Na osnovu ispitivanja poliakrilnih membrana (sa različitom veličinom pora), polisulfonske i celulozno-acetatne membrane utvrđeno je da se poliakrilna membrana sa veličinom pora $0,45 \mu\text{m}$ pokazala kao efikasna i pogodna za primenu.

Drugi zadatak bio je ispitivanje mogućnosti separacije jona metala u smeši, selektivnosti derivata celuloze i utvrđivanje optimalnih radnih parametara. Prilikom separacije jona olova i cinka kompleksiranih sa Na-KMC iz dvokomponentnih rastvora, utvrđeno je da ne dolazi do međusobnog uticaja na sorpciju. S obzirom da pripadaju istoj klasi Luisovih kiselina, imaju izražen afinitet prema kiseoniku. Elektronegativnost olova je veća pa se prvi vezuje sa Na-KMC, a zatim dolazi do vezivanja cinka. Koeficijent zadržavanja je izuzetno velik za oba metala. Cink i kadmijum ne pripadaju istoj klasi Luisovih kiselina, pa tako prisustvo cinka u rastvoru utiče na sorpciju kadmijuma. Sa povećanjem pH vrednosti, koeficijent zadržavanja kadmijuma u prisustvu cinka opada pa se na ovaj način može uticati na razdvajanje ova dva metala. Kada su sva tri metala prisutna u rastvoru, olovo se prvo vezuje. Iako cink ima veći afinitet prema kiseoniku, elektronegativnost cinka i kadmijuma je skoro ista, razlika u jonskim poluprečnicima je mala pa je vezivanje ovih jona ravnomerno.

Ovi rezultati ukazuju da je Na-KMC veoma efikasan kompleksirajući agens za uklanjanje posebno olova i cinka, ali i kadmijuma, kao i da se u ispitivanim uslovima ne postiže selektivno razdvajanje ovih jona. Poređenjem koeficijenata zadržavanja metala u trokomponentnoj smeši kompleksiranih sa DEAE, može se uočiti da prisustvo drugih jona ima zanemarljiv uticaj na zadržavanje olova, a izrazit na zadržavanje kadmijuma.

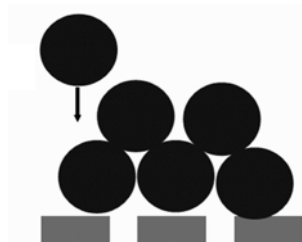
Separacija olova od cinka i kadmijuma može se postići na nižim pH vrednostima odnosno separacija olova i cinka od kadmijuma na višim pH vrednostima.

Glavni ograničavajući faktor efikasnosti membranskih filtracionih procesa je nastajanje nekog tipa zaprljanosti membrane što dovodi do pada fluksa. Zbog toga je treći deo osnovnih ispitivanja bio posvećen ovoj problematici i mogućim rešenjima. Na osnovu prikazanih eksperimentalnih podataka evidentno je da u toku mikrofiltracije kompleksiranih rastvora cink-hlorida i cink-acetata dolazi do onečišćenja membrana. Onečišćenje membrane je proces koji dovodi do gubitka performansi membrane usled taloženja suspendovanih ili rastvorenih materija na njenim spoljnim površinama, na otvorima pora ili u okviru njenih pora. Fenomen može izazvati značajan pad fluksa, kao posledica povećanja otpora membrane, i utiče na kvalitet permeata.

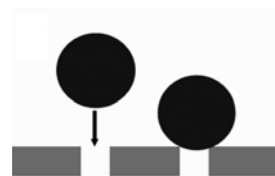
Pokazano je da onečišćenje zavisi od vrste kompleksirajućeg sredstva, tipa membrane, pH vrednosti napojnih rastvora kao i anjona prisutnih u rastvoru. Onečišćenje se pripisuje kompleksiranju dvovalentnih jona sa funkcionalnim grupama korišćenih derivata celuloze, što dovodi do nastanka kompaktnijeg sloja depozita i većeg hidrauličkog otpora permeaciji. Takođe, u prisustvu jona metala kao i zbog uticaja pH, kompleksirajući agensi mogu značajno promeniti svoju konfiguraciju, iz lanaca preći u presavijenu konfiguraciju, što može olakšati njihov prodor u pore membrane i rezultovati većim smanjenjem fluksa membrane. Celulozno-acetatne i celulozno-nitratne membrane spadaju u tzv. dubinske (depth) filtere. Ovakve membrane imaju velike pore na površini tako da čestice prolaze u unutrašnjost membrane. Čestice bivaju zadržane u suženjima u porama ili adsorbovane na zidovima pora. Kako čestice bivaju zadržane u membrani, permeabilnost opada a pritisak potreban za održavanje protoka raste do tačke kada membrana mora biti zamenjena. Kada je veličina molekula manja od veličine pora, oni prolaze kroz pore i mogu se lakše adsorbovati ili deponovati na površini pora i unutar pora. Ovo dovodi do zatvaranja pora i ozbiljnijeg onečišćenja membrane. U slučaju kada dolazi do veće agregacije prisutnih komponenata u rastvoru i nastanka čestica većih od veličine pora, dolazi do brzog deponovanja na površini membrane i formiranja sloja kolača.

Zaprljanost tokom mikrofiltracije se uglavnom opisuje pomoću četiri klasična mehanizma onečišćenja:

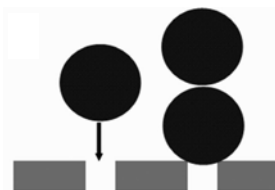
1. Formiranje filtracionog kolača izazvano deponovanjem čestica većih od pora membrane na površini membrane.



2. Potpuno blokiranje pora.



3. Delimično blokiranje pora.



4. Sužavanje zidova: deponovanje čestica manjih od pora membrane na zidovima pora pri čemu dolazi do smanjenja veličine same pore.



Za mikrofiltracione membrane, i formiranje kolača i blokiranje pora su važni mehanizmi onečišćenja. Koji mehanizam će biti najviše izražen, zavisi od tipa membrane i sastava ulazne vode. Delimično zadržavanje organskih makromolekula može dovesti do unutrašnjeg sužavanja pora i spoljne blokade pora, što praktično smanjuje veličinu pora i poroznosti membrane.

Za procenu onečišćenja membrana najčešće se koristi model koji je prvi uveo Hermia [83] i glasi

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \quad (39)$$

gde su t vreme filtracije, V ukupna zapremina permeata a k i n parametri promenljivih vrednosti. Vrednost parametra n je karakteristika određenog mehanizma

mikrofiltracije pa je tako $n=0$ za model formiranja kolača, $n=1$ za delimično blokiranje pora, $n=3/2$ za suženje pora i $n=2$ za totalnu blokadu pora.

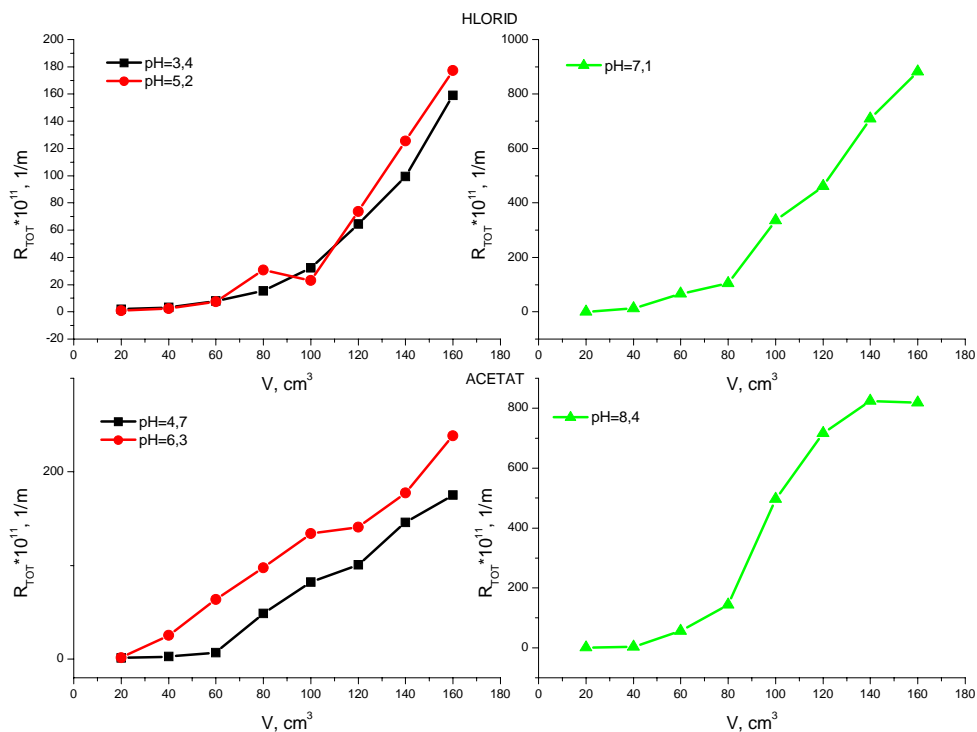
Različite studije onečišćenja membrana proteinima tokom mikrofiltracije su pokazale značajne razlike između eksperimentalnih podataka fluksa filtrata i predviđanja klasičnih modela zasnovanih na jednačini (39) [199-203]. Pokazalo se da nijedan od opisanih filtracionih modela nije podesan za praćenje podataka o padu fluksa tokom celog vremena filtracije. Takođe, mnoge studije su pokazale da dolazi do promene u mehanizmu onečišćenja tokom filtracije procesa. Novi matematički modeli se razvijaju uz pretpostavku da početna zaprljanost nastaje zbog začepljenja pora a naknadna zbog rasta kolača proteina ili depozita nad ovim na početku blokiranim oblastima na membrani. Jedan od ključnih faktora koji regulišu ukupne performanse ovih procesa je nepovratna promena u membrani usled zaprljanosti proteinima.

Vizuelno, eksperimentalni podaci ukazuju na brz početni gubitak fluksa praćen relativno sporim kontinuiranim gubitkom fluksa tokom dužeg vremena. Početni brzi gubitak fluksa može biti rezultat pojave koncentracione polarizacije ili neke vrste zaprljanosti pora (tj. suženja pora ili blokiranja pora). Po modelu otpora u seriji Tracey i Davis-a [205] se na osnovu grafičke zavisnosti ukupnog otpora i izgleda krive može odrediti mehanizam onečišćenja. Ukupni otpor filtraciji deli se na otpor koji pruža sama membrana, otpor nakupljenih materija na površini membrane i otpor zbog koncentracione polarizacije. Otpor membrane je konstanta, zavisna od karakteristika membrane i u idealnom slučaju samo otpor membrane predstavlja ukupni otpor filtraciji. Na nesreću, filtrirana materija stvara dodatni otpor zbog nakupljanja čestica na membrani, koji zavisi od mehanizma filtracije i karakteristika filtrirane materije. Ukupni otpor se može izračunati po jednačini (40):

$$R_{TOT} = \frac{\Delta P}{\mu J} \quad (40)$$

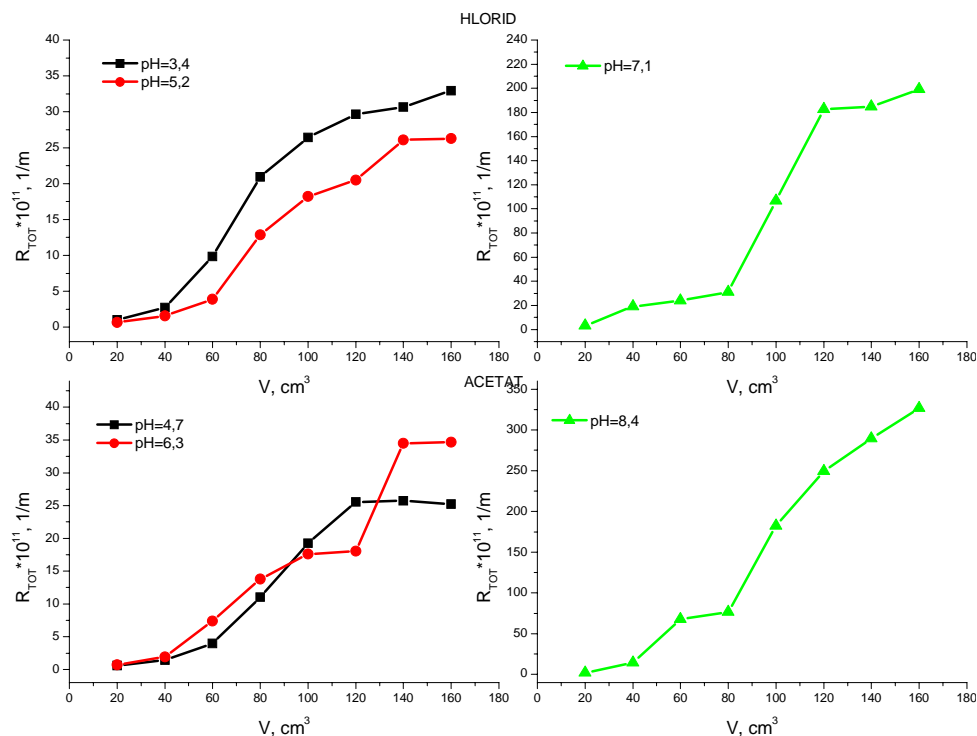
gde je μ viskoznost rastvora, ΔP transmembranski pritisak i J fluks. Po ovom modelu kada je kriva konveksna onečišćenje se odvija po mehanizmu formiranja kolača. Kada je zavisnost konkavnog oblika, mehanizam je blokiranje pora. Ukoliko se javi linearna zavisnost radi se o kombinaciji mehanizama.

Na osnovu eksperimentalnih podataka je izračunat ukupni otpor za rastvore cink-hlorida i cink-acetata kompleksiranih sa Na-KMC, sa i bez mešanja i rezultati su prikazani grafički na slikama 92 i 93.



Slika 92. Zavisnost ukupnog fluksa od propuštene zapremine permeata u rastvorima bez mešanja ($c_{Zn}=50,0$ mg/dm³, $c_{Na-KMC}=75,0$ mg/dm³, $p=50$ kPa, $CA=0,45$ μ m)

Na osnovu oblika krive ukupnog otpora kompleksiranih rastvora cink-hlorida bez mešanja, može se zaključiti da do onečišćenja u kiseloj sredini dolazi isključivo zbog blokade pora i prodiranja komponenata rastvora u pore. Kada se povećava pH vrednost rastvora, početna zaprljanost nastaje zbog začepljenja pora a naknadna zbog rasta kolača ili depozita nad ovim na početku blokiranim oblastima. U baznoj sredini počinje da prevladava mehanizam formiranja kolača. U slučaju rastvora cink-acetata, ponašanje je drugačije. Već u kiseloj sredini se sa povećanjem propuštene zapremine uočava formiranje kolača, dok je u baznoj sredini ovaj mehanizam dominantan. Ova zapažanja su potpuno u saglasnosti sa SEM fotografijama i pretpostavkama iznetim uz njih.



Slika 93. Zavisnost ukupnog fluksa od propuštene zapremine permeata u rastvorima sa mešanjem ($c_{Zn}=50,0$ mg/dm³, $c_{Na-KMC}=75,0$ mg/dm³, $p=50$ kPa, $CA=0,45$ μ m)

Na slici 93 su predstavljene zavisnosti ukupnog otpora kod kompleksiranih rastvora cink-hlorida i cink-acetata sa mešanjem. Pri nižim pH vrednostima za oba rastvora se uočava da proces onečišćenja započinje mehanizmom blokade da bi zatim prešao u formiranje kolača. U baznoj sredini ovaj prelaz je kraći i dominantan je mehanizam formiranja kolača. Sa ovih dijagrama se može zapaziti da su vrednosti ukupnog otpora mnogo manje nego u slučaju bez mešanja. Ovo ukazuje da ovaj početni sloj depozita delimično propušta protok fluida, odnosno, postoji neki mali konačan protok čak i kroz "blokirane" pore i da mešanje utiče na brzinu i količinu onečišćenja.

Sa upoznavanjem mehanizama koji dovode do pojave onečišćenja javila se potreba za razvijanjem odgovarajućih modela [206-208] kojima bi se mogli predvideti [209] i optimizovati [199, 204, 207, 210] parametri koji dovode do pada fluksa i efikasnosti procesa, kao i simulirati procesi [202, 205, 209, 211].

Matematičko modelovanje pada fluksa tokom filtracije pruža bolje razumevanje o zaprljanosti membrane i pruža alatke za predviđanje i za uspešno dimenzionisanje i projektovanje mikrofiltracionih sistema.

Pad fluksa u statičkoj ili dinamičkoj filtraciji može biti posledica nekoliko faktora, uključujući koncentracionu polarizaciju, formiranje kolača, adsorpciju rastvora, kao i začepljenje pora. Sve ovo uvodi dodatne otpore transportu kroz membranu sa strane napojnog rastvora. Otpor u seriji je model koji razmatra otpor membrane, otpor adsorpcije, otpor koncentracione polarizacije i otpor kolača i primenjen je za opisivanje ovog procesa. Ovaj model je posebno primenljiv za analizu fluksa pada u MF rastvora koji sadrže mnoge makromolekule kao što su micelle, proteine, polisaharide i peptide.

Za slučaj idealne membrane i napojnog rastvora sopstveni (unutrašnji) otpor membrane se određuje pomoću čiste vode kao napojnog rastvora:

$$J_{vode} = \frac{P_T}{R_M} \quad (41)$$

U radnim uslovima sa pravim napojnim rastvorom, membranski otpor čini mali deo ukupnog otpora. Ukoliko se javi značajno onečišćenje membrane usled specifičnih interakcija između membrane i rastvorka, unutrašnji membranski otpor se menja. U jednačinu se dodaje otpor usled onečišćenja (R_F):

$$J = \frac{P_T}{R_M + R_F} \quad (42)$$

Ukoliko se uračuna koncentraciona polarizacija i granični sloj jednačina postaje:

$$J = \frac{P_T}{R_M + R_F + R_G} \quad (43)$$

gde je: R_G funkcija radnih uslova i fizičkih karakteristika, tj. funkcija permeabilnosti gela i njegove debljine, što je funkcija primenjenog pritiska ili:

$$R_G = \phi P_T \quad (44)$$

Uzimajući ovo u obzir model otpora postaje:

$$J = \frac{P_T}{R'_M + \phi P_T}, \quad R'_M = R_M + R_F \quad (45)$$

Ovaj model odgovara podacima zavisnosti fluksa od pritiska. Pri niskim pritiscima R_G je manji od R'_M i fluks je funkcija od pritiska. Pri visokim pritiscima R_G postaje

relativno velik. Fluks je manje zavisen od pritiska i približava se graničnoj vrednosti $1/\phi$.

Korišćenjem gornjih jednačina i podataka dobijenih eksperimentalnim putem izračunati su potrebni parametri za model i prikazani su u tabelama 57 i 58.

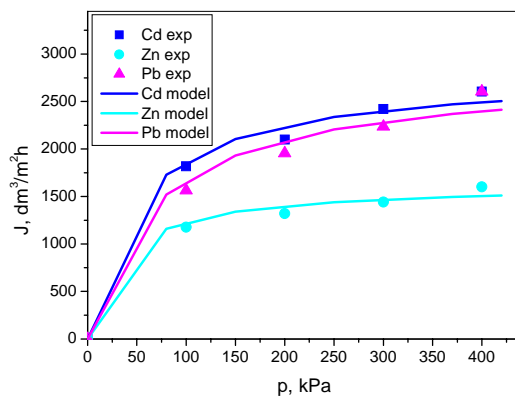
Tabela 57. Vrednosti otpora za jone metala ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100-400 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$)

metal	DEAE			
	$\phi, \text{ m}^2 \text{ h/dm}^3$	$R_M, \text{ kPa m}^2 \text{ h/dm}^3$	$R_M', \text{ kPa m}^2 \text{ h/dm}^3$	$R_G, \text{ kPa m}^2 \text{ h/dm}^3$
Cd	$3,57 \cdot 10^{-4}$	0,0120	0,0177	0,143
Zn	$6,15 \cdot 10^{-4}$	0,0120	0,0198	0,246
Pb	$3,64 \cdot 10^{-4}$	0,0120	0,0225	0,146

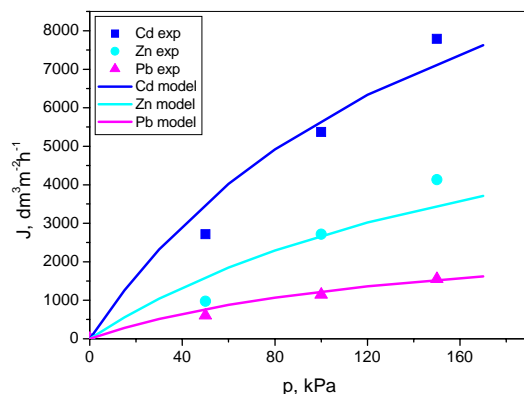
Tabela 58. Vrednosti otpora za jone metala ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50-200 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

metal	Na-KMC			
	$\phi, \text{ m}^2 \text{ h/dm}^3$	$R_M, \text{ kPa m}^2 \text{ h/dm}^3$	$R_M', \text{ kPa m}^2 \text{ h/dm}^3$	$R_G, \text{ kPa m}^2 \text{ h/dm}^3$
Cd	$6,67 \cdot 10^{-5}$	0,0104	0,0109	0,013
Zn	$1,22 \cdot 10^{-4}$	0,0104	0,0251	0,049
Pb	$3,33 \cdot 10^{-4}$	0,0104	0,0481	0,133

Model je potvrđen poređenjem modela predviđanja sa eksperimentalnim podacima o padu fluksa koristeći rastvore cink-hlorida, kadmijum-hlorida i olovo-nitrata kompleksiranih sa DEAE (slika 94) i Na-KMC (slika 95) nakon mikrofiltracije na poliakrilnim i celulozno-nitratnim membranama.



Slika 94. Poređenje izračunatih i eksperimentalno određenih vrednosti fluksa permeata u zavisnosti od pritiska ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=100-400 \text{ kPa}$, $PA=0,2 \text{ }\mu\text{m}$)



Slika 95. Poređenje izračunatih i eksperimentalno određenih vrednosti fluksa permeata u zavisnosti od pritiska ($c_{Me}=50,0 \text{ mg/dm}^3$, $c_{Na-KMC}=75,0 \text{ mg/dm}^3$, $p=50\text{-}200 \text{ kPa}$, $CN=0,45 \text{ }\mu\text{m}$)

Poređenjem vrednosti fluksa izračunatih na osnovu pretpostavljenog modela i eksperimentalno dobijenih vrednosti uočava se veliko slaganje ovih vrednosti. Na ovaj način smo se uverili da ovaj model matematički opisuje ispitivani proces i da se uspešno može koristiti za predviđanje ponašanja ovakvog sistema. Kako je ispitivani sistem kompleksan i fluks zavisi od radnih parametara i sastava rastvora ($J=f\{pH, \mu, c_{Me}, c_{cel}, t...\}$), dalje razvijanje ovog modela bi doprinelo još boljem razumevanju kompleksirajuće-mikrofiltracionog procesa.

Još uvek ne postoji jedinstven model onečišćenja koji se može primeniti na različite sisteme. Kombinacijom postojećih modela postižu se bolja slaganja sa eksperimentalnim rezultatima, ali kako mikrofiltracioni procesi zavise jako i od karakteristika komponenata javljaju se i odstupanja. Zbog toga je važno nastaviti istraživanja u ovom pravcu i time postaviti značajan korak u pravcu primene ove metode.

IV ZAKLJUČAK

Osnovni ciljevi ovog rada su bili da se ispita i karakteriše kombinovana kompleksirajuće-mikrofiltraciona metoda za separaciju jona metala. Na početku eksperimentalnog rada postavljeni su pojedinačni zadaci: da se ispita mogućnost primene ovog procesa za uklanjanje pojedinačnog jona metala, jona metala u smeši i mogućnost regeneracije korišćenih membrana u ovom procesu.

Na osnovu eksperimentalnih podataka i rezultata dobijenih tokom izrade ove disertacije došlo se do sledećih zaključaka:

- Ispitivani derivati celuloze (Na-KMC i DEAE) se uspešno mogu koristiti za uklanjanje pojedinačnih jona teških metala iz vode. Na osnovu krivih apsorpcije, UV spektri rastvora Na-KMC u prisustvu jona olova, cinka ili kadmijuma potvrđuju da dolazi do formiranja kompleksa. Takođe je utvrđeno da prisustvo acetatnog anjona dodatno utiče na proces kompleksiranja u odnosu na hloridne odnosno nitratne anjone. Na primeru cink-hlorida i cink-acetata kompleksiranih sa Na-KMC pokazano je da povećanje pH stimuliše formiranje kompleksa.
- Utvrđen je mehanizam formiranja kompleksa sa derivatima celuloze. Dominantan mehanizam za vezivanje jona olova i cinka sa Na-KMC je preko parova elektrona na atomu kiseonika iz prisutnih funkcionalnih grupa (-OH, -CO, -O- i -COOH). Dominantni mehanizam za vezivanje jona kadmijuma je jonska izmena sa atomima natrijuma. Za vezivanje jona metala sa DEAE celulozom je odgovorna amino grupa, odnosno elektronski par na atomu azota. Takođe, dve -OH grupe na celuloznom kosturu mogu da deluju kao helatni ligandi. Oba mehanizma su favorizovana na višim pH vrednostima.
- Ispitivan je uticaj različitih reakcionih parametara (pritiska, pH, početne koncentracije metala, koncentracije kompleksirajućeg agensa, tipa membrane i jonske jačine) na fluks permeata i koeficijent zadržavanja jona metala. Prilikom uklanjanja pojedinačnih jona metala iz rastvora, najveći uticaj na fluks ima primenjeni pritisak. Koeficijent zadržavanja zavisi od pH vrednosti i jonske jačine rastvora. Da bi se postigli visoki koeficijenti zadržavanja, a predupredilo

taloženje hidroksida metala, utvrđen je optimalni opseg pH vrednosti između 6,0 i 8,0. Povećanje koncentracije NaNO_3 i KNO_3 dovodi do smanjenja vrednosti fluksa i koeficijenta zadržavanja (čak do 60% u slučaju kadmijuma). Efikasnost kompleksiranja i uklanjanja pojedinačnih jona metala iz vode opada u nizu $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$.

- Uklanjanje jona metala iz dvokomponentnih smeša zavisi od pH vrednosti, razdvajanje olova i cinka je povećano, dok se separacioni faktor za cink i kadmijum ne menja. U slučaju trokomponentnih smeša povećanje pH vrednosti dovodi do smanjenja separacionih faktora. Utvrđeno je da je Na-KMC veoma efikasan kompleksirajući agens za uklanjanje olova, cinka i kadmijuma kumulativno, ali se u ispitivanim uslovima ne postiže selektivno razdvajanje jona. DEAE pokazuje selektivnost prema olovu pa je pravilnim podešavanjem pH vrednosti moguće postići separaciju olova od cinka i kadmijuma, odnosno olova i cinka od kadmijuma.
- Onečišćenje membrana zavisi od vrste kompleksirajućeg sredstva, tipa membrane, pH vrednosti napojnih rastvora kao i anjona prisutnih u rastvoru. Onečišćenje je izraženije za rastvore kompleksirane sa Na-KMC, posebno u baznoj sredini. Razlog ovakvog ponašanja je dodatna agregacija prisutnih molekula u rastvoru i formiranje kolača na površini celulozno-nitratne membrane. Tokom rada sa celulozno-acetatnim membranama došlo je do njihovog bubrenja i nabiranja, a time i promena u permeacionim karakteristikama.
- Na osnovu SEM fotografija membrana korišćenih za mikrofiltraciju kompleksiranih rastvora metala na različitim pH vrednostima, utvrđeni su mehanizmi onečišćenja. U kiselj sredini dominantan je mehanizam blokiranja pora, dok je u baznoj sredini dominantan mehanizam formiranja kolača. Ovi mehanizmi su potvrđeni i analizom zavisnosti krive ukupnog otpora od zapremine permeata.
- Tokom čišćenja celulozno-acetatnih i celulozno-nitratnih membrana destilovanom vodom postiže se fizičko uklanjanje metala sa površine

membrane ili unutar pora membrane. Ovakav vid čišćenja nije efikasan. Prilikom čišćenja sa hlorovodoničnom kiselinom postiže se uklanjanje hemijski vezanih jona metala i manjih molekula organske komponente eventualno prisutnih u porama. Iako efikasniji ni ovaj vid čišćenja ne omogućava potpunu regeneraciju membrana. Najbolji rezultati u čišćenju membrana postignuti su povratnim pranjem membrana sa smešom azotna kiselina/natrijum-hidroksid/natrijum-hipohlorit. Očišćene membrane su podvrgnute novom testiranju i pokazale su iste permeacione karakteristike kao na početku procesa.

- Modelovanje procesa uklanjanja jona teških metala kombinovanom kompleksirajuće-mikrofiltracionom metodom i predviđanje fluksa permeata može se izvršiti predloženim modelom zasnovanim na otporima u seriji.

Rezultati predstavljeni u okviru ove doktorske disertacije omogućavaju bolje razumevanje procesa kompleksiranja i mikrofiltracije jona teških metala iz vodenih rastvora. Ovaj proces se uspešno može koristiti za prečišćavanje vode zagađene organskim polutantima i jonima teških metala, pri čemu se membranski proces može modelovati matematičkim modelom predloženim u disertaciji. Prikazani rezultati se mogu primeniti i kao osnova za dalja istraživanja sa ciljem poboljšanja efikasnosti i produktivnosti procesa.

V LITERATURA

1. P.L. Brezonik and W.A. Arnold, *Water Chemistry An Introduction to the Chemistry of Natural and Engineered Aquatic Systems*, Oxford University Press, New York, USA (2011).
2. N.F. Gray, *Water Technology: An Introduction for Environmental Scientists and Engineers*, Butterworth-Heinemann, London, UK (2005).
3. *Coping with Water Scarcity, UN-Water Thematic Initiatives, A strategic issue and priority for system-wide action*, Avgust 2006.
4. <http://www.vma.mod.gov.rs/sr/lekarski-saveti/voda-na-planeti-zemlji>
5. <http://www.ekobalans.net teme/problem-otpadnih-voda.html>
6. *Zakon o vodama, "Službeni glasnik Republike Srbije"*, broj 30/10 od 7.5.2010.
7. <http://webrzs.stat.gov.rs/WebSite/userFiles/file/Zivotna%20sredina/SMET8/SMETO110VKC.pdf>
8. N.P. Cheremisinof, *Handbook Of Water And Wastewater Treatment Technologies*, Butterworth-Heinemann, USA (2002).
9. <http://www.cecra.dh.pmf.uns.ac.rs/pdfww2008/Izvori%20zagadjivanja%20voda.pdf>
10. V.Rekalić, *Analiza zagađivača vazduha i vode*, TMF, Beograd (1989).
11. N.Veljković, D.Vidojević, M.Jovičić, *Zbornik referata međunarodne konferencije "Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad"*, Udruženje za tehnologiju vode i sanitarno inženjerstvo, Subotica (2010).
12. V. Rajaković, Lj. Rajaković, *Hem. Ind.* 57 (2003) 307-317
13. R.D.Letterman, *Water Quality And Treatment*, Mcgraw-Hill Companies, Inc, USA (1999).
14. H.B. Bradl, *Heavy Metals in the Environment*; Elsevier Ltd; London, UK (2005).
15. *Pravilnik o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama njihovog ispitivanja*, "Službeni glasniku RS", br. 23/94.
16. *Pravilnik o kvalitetu otpadnih voda i načinu njihovog ispuštanja u javnu kanalizaciju i prirodni recipijent* "Službeni listu RCG", br. 10/97, 21/97.
17. M.Lippmann. *Environmental Toxicants: Human Exposures and Their Health Effects*, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, USA (2009).
18. B.Sarkar, *Heavy Metals in the Environment*, Marcel Dekker, Inc. New York, USA (2002).
19. H.G.Seiler, A.Sigel, H.Sigel, *Handbook on Metals in Clinical and Analytical Chemistry*, Marcel Dekker, Inc. New York, USA (1994).
20. *Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće*, "Službeni list SRJ", br. 42/98 i 44/99.
21. A.P.Sincero Sr., G.A.Sincero *Physical-chemical treatment of water and wastewater*, CRC Press LLC, Florida, USA (2003).
22. R. Petrović, *Tehnologija vode - skripta*, TMF, Beograd (2010).

23. R.Šećerov Sokolović, S.Sokolović, Inženjerstvo u zaštiti okoline, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad (2002).
24. M.A. Hashim, S. Mukhopadhyay, J.N. Sahu, B. Sengupta, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 2355-2388
25. F.Fu, Q.Wang, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 407-418
26. M.L.Davis *Water and Wastewater Engineering: Design, Principles And Practice* The McGraw-Hill Companies, Inc, USA (2010).
27. Y.Harussi, D.Rom, N.Galil, R.Semiat, *Desalination* 137 (2001) 71-89
28. T.A. Kurniawan, G.Y.S. Chan, W.-H. Lo, S. Babel, *Chem. Eng. J.* 118 (2006) 83-98
29. G.M.Geise, H.-S.Lee, D.J.Miller, B.D.Freeman, J.E.Mcgrath, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 48 (2010) 1685–1718
30. B. Nicolaisen, *Desalination* 153 (2002) 355-360
31. H. Zhou and D.W. Smith, *J. Environ. Eng. Sci.* 1 (2002) 247–264
32. S.M.C. Ritchie, D. Bhattacharyya, *J. Hazard. Mater.* 92 (2002) 21-32
33. R. Kasher, *Bull. Isr. Chem. Soc.* 24 (2009) 10-18
34. L. Defrance, M.Y. Jaffrin, *J. Membr. Sci.* 152 (1999) 203-210
35. C.-H Xing, E Tardieu, Y Qian, X.-H Wen, *J. Membr. Sci.* 177 (2000) 73-82
36. M.-Z. Gao, Z.-B. Chen, N.-Q. Ren, Z.-P. Zhang, *Desalination* 247 (2009) 583-593
37. A. Kavitskaya, *Desalination* 168 (2004) 341-346
38. P.Cañizares, Á.Pérez, R.Camarillo, J.Llanos, M.L.López, *Desalination* 206 (2007) 602–613
39. R.Zhou, V.Palmer, K.E.Geckeler, *Water Res.* 28 (1994) 1257-1260
40. I.Sentana, M.A.De La Rubia, M.Rodríguez, E.Sentana, D.Prats, *Sep. Purif. Technol.* 68 (2009) 305–311
41. R.W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England (2004).
42. S. Stevanović, *Osnovi separacionih procesa - skripta*, TMF, Beograd (2010).
43. M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands (2003).
44. S.Judd, B.Jefferson *Membranes for industrial wastewater recovery and re-use*, Elsevier Ltd., Oxford, UK (2003).
45. D.Murphy, M.Norberta de Pinho, *J. Membr. Sci.* 106 (1995) 245-257
46. T.D.Khokhlova, V.G.Dzyubenko, V.V.Berezkin, A.I.Bon, N.V.Pervov, I.I.Shishova, V.P. Dubyaga, B.V.Mchedlishvili, *Colloid J.* 67 (2005) 760–763
47. S.S. Madaeni, F. Heidary, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 4870–4876
48. A.J.M.Valente, Al.Ya.Polishchuk, H.D.Burrows, V.M.M.Lobo, *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 275–281
49. S.S.Madaeni, T.Akbarzadeh Arbatan, *Iran J. Chem. Chem. Eng.* 29 (2010) 105-111
50. S.M.C.Ritchie, L.G.Bachas, T.Olin, S.K.Sikdar, D.Bhattacharyya, *Langmuir* 15 (1999) 6346-6357

51. D.Bhattacharyya, J.A.Hestekin, P.Brushaber, L.Cullen, L.G.Bachas, S.K.Sikdar, *J. Membr. Sci.* 141 (1998) 121-135
52. S. Rajesh, P. Maheswari, S. Senthilkumar, A. Jayalakshmi, D. Mohan, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 33–44
53. G.Arthanareeswaran, P.Thanikaivelan, N.Jaya, D.Mohan, M.Raajenthiren, *J. Hazard. Mater.* B139 (2007) 44–49
54. G.Arthanareeswaran, P.Thanikaivelan, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 7 (2012) 131–139
55. C.O.M'Bareck, Q.T.Nguyen, S.Alexandre, I.Zimmerlin, *J. Membr. Sci.* 278 (2006) 10–18
56. A.Kara, L.Uzun, N.Besirli, A.Denizli, *J. Hazard. Mater.* 106B (2004) 93–99
57. F.Q.Mir, A.Shukla, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 6539–6546
58. W.Chinpa, D.Quémener, E.Bèche, R.Jiraratananon, A.Deratani, *J. Membr. Sci.* 365 (2010) 89–97
59. O.W. Reif, *Adv. Biochem. Engin./Biotechnol.* 98 (2006) 73–103
60. M. Cheryan, *Ultrafiltration and microfiltration Handbook*, CRC Press, USA (1998).
61. K. Trivunac, *Magistarska teza, TMF, Beograd* (2004).
62. R.D. Noble, S.A. Stern, *Membrane Separations Technology: Principles and Applications*, Elsevier Science B.V. Amsterdam, The Netherlands (1995).
63. K.-V.Peinemann, S.Pereira Nunes, *Membranes for Water Treatment: Volume 4*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2010).
64. S.S.Sablani, M.F.A.Goosen, R.Al-Belushi, M.Wilf, *Desalination* 141 (2001) 269-289
65. A.Grenier, M.Meireles, P.Aimar, P.Carvin, *Chem. Eng. Res. Des.* 86 (2008) 1281–1293
66. W.R.Bowen, F.Jenner, *Adv. Colloid Interface Sci.* 56 (1995) 141-200
67. L. Song, *J. Membr. Sci.* 139 (1998) 183–200
68. R.-S. Juang, S.-H. Lin, L.-C. Peng, *Chem. Eng. J.* 161 (2010) 19–26
69. M.R. Pastor, E.Samper-Vidal, P.Varo Galvan, D.Prats Rico, *Desalination* 151 (2002) 247-251
70. C.M. Silva, D.W. Reeve, H. Husain, H.R. Rabie, K.A. Woodhouse, *J. Membr. Sci.* 173 (2000) 87–98
71. M.-C. Vincent-Vela, B. Cuartas-Uribe, S. Álvarez-Blanco, J. Lora-García, *Desalination* 284 (2012) 14-21
72. A.N. Janssen, J. van Agtmaal, W.B.P. van den Broek, A.J. Geilvoet, H.W.H. Menkveld, *Desalination* 250 (2010) 855–860
73. K.S. Katsoufidou, D.C. Sioutopoulos, S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas, *Desalination* 264 (2010) 220–227
74. X. Zheng, M. Ernst, P.M. Huck, M. Jekel, *Water Res.* 44 (2010) 5212-5221
75. M. Palencia, B.L. Rivas, E. Pereira, *J. Membr. Sci.* 345 (2009) 191–200

76. M. Peter-Varbanets, J. Margot, J. Traber, W. Pronk, *J. Membr. Sci.* 377 (2011) 42–53
77. K.J. Howe, M.M. Clark, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3571-3576
78. S. Shirazi, C.-J. Lin, D. Chen, *Desalination* 250 (2010) 236–248
79. W. Gao, H. Liang, J. Ma, M. Han, Z.-L. Chen, Z.-S. Han, G.-B. Li, *Desalination* 272 (2011) 1–8
80. I.C. Escobar, E.M. Hoek, C.J. Gabelich, F.A. DiGiano et al., *J. Am. Water Works Assoc.* 97 (2005) 79-89
81. E. Zondervan, B. Roffel, *J. Membr. Sci.* 304 (2007) 40-49
82. C.L.Gijiu, R.Dima, R.D.Isopescu, *Rev. Chim.* 63 (2012) 60-63
83. H.Huang, T.A.Young, J.G. Jacangelo, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 714–720
84. W.R. Bowen, J.I. Calvo, A. Hermindez, *J. Membr. Sci.* 101 (1995) 153-165
85. A.Vernhet, D.Cartalade, M.Moutounet, *J. Membr. Sci.* 211 (2003) 357-370
86. A.F. Derradji, S. Taha, G. Dorange, *Desalination* 184 (2005) 377-384
87. Q.-F. Liu, S.-H. Kim, *Korean J. Chem. Eng.* 27 (2010) 1565-1569
88. E.Arkhangel'sky, U.Goren, V.Gitis, *Desalination* 223 (2008) 97–105
89. B. T. Sagdullaev, *Russian J. Appl. Chem.* 78 (2005) 329-332
90. L.K.Wang, J.P.Chen, Y.-T.Hung, N.K.Shammas, *Membrane and Desalination Technologies*, Humana Press. Springer Science + Business Media, LLC, New York, USA (2011).
91. L.F.Greenlee, D.F.Lawler, B.D.Freeman, B.Marrrot, P.Moulin, *Water Res.* 43 (2009) 2317–2348
92. S.Pereira Nunes, K-V.Peinemann *Membrane Technology in the Chemical Industry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2006).
93. B.Nicolaisen, *Desalination* 153 (2002) 355-360
94. H. Zhou, D.W. Smith, *J. Environ. Eng. Sci.* 1 (2002) 247–264
95. K.Geckeler, K.Volchek, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 725-734
96. B.L. Rivas, E.D. Pereira, I. Moreno-Villoslada, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 173-208
97. K.E. Geckeler, *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 129–136
98. R.S.Juang, Y.Y.Xu, C.L.Chen, *J. Membr. Sci.* 218 (2003) 257–267.
99. L.Gzara, M.Dhahbi, *Design* 137 (2001) 241
100. E. Samper, M.Rodríguez, M.A.De la Rubia, D.Prats, *Sep. Purif. Technol.* 65 (2009) 337–342
101. J.Landaburu-Aguirre, V.García, E.Pongracz, R.L.Keiski, *Desalination* 240 (2009) 262-269
102. E. Pramauro, A.B. Prevot, V. Zelano, W.L. Hinze, G. Viscardi, P. Savarino, *Talanta* 41 (1994) 1261-1267
103. B.R.Fillipi, L.W.Brant, J.F.Scamehorn, Sherril D Christian, *J. Colloid Interf. Sci.* 213 (1999) 68–80.

104. Y.-Y.Fang, G.-M.Zeng, J.-H.Huang, J.-X.Liu, X.-M.Xu, K.Xu, Y.-H.Qu, *J. Membr. Sci.* 320 (2008) 514-519
105. G.-M.Zeng, X.Li, J.-H.Huang, C.Zhang, C.-F.Zhou, J.Niu, L.-J.Shi, S.-B.He, F.Li, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 1304–1310
106. E.Samper, M.Rodríguez, I.Sentana, D.Prats, *Water Air Soil Pollut.* 208 (2010) 5–15
107. LYurlova, AKryvoruchko, BKornilovich, *Desalination* 144 (2002) 255-260
108. C.-K.Liu, C.-W.Li, C.-Y.Lin, *Chemosphere* 57 (2004) 629-634
109. P.Reiller, D.Lemordant, A.Hafiane, C.Moulin, C.Beaucaire, *J. Colloid Interf. Sci.* 177 (1996) 519-527
110. C.W.Li, C.K.Liu, W.S.Yen, *Chemosphere* 63 (2006) 353–358.
111. M.Mohapatra, L.Mohapatra, P.Singh, S.Anand, B.K.Mishra, *Int. J. Eng. Sci. Technol.* 2 (2010) 89-103
112. L.Agouborde, R.Navia, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 536-544
113. M.Vieira, C.R.Tavares, R.Bergamasco, J.C.C.Petrus, *J. Membr. Sci.* 194 (2001) 273-276
114. L.Dambies, A.Jaworska, G.Zakrzewska-Trznadel, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 988–993
115. N.Uzal, A.Jaworska, A.Miskiewicz, G.Zakrzewska-Trznadel, C.Cojocar, *J. Colloid Interface Sci.* 362 (2011) 615–624
116. S.Mimoune, F.Amrani, *J. Membr. Sci.* 298 (2007) 92-98
117. P.Cañizares, Á.Pérez, R.Camarillo, J.Llanos, M.L.López, *Desalination* 206 (2007) 602–613
118. A.Jawor, E.M.V.Hoek, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 2570–2576
119. R.Camarillo, J.Llanos, L.García-Fernández, Á.Pérez, P.Canizares, *Sep. Purif. Technol.* 70 (2010) 320–328
120. J.Zeng, H.Ye, Z.Hu, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1491–1498
121. R. Molinari, P. Argurio, T. Poerio, *Desalination* 162 (2004) 217-228
122. M.K.Aroua, F.M.Zuki, N.M.Sulaiman, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 752-758
123. S.I.Kadioglu, L.Yilmaz, N.Aydogan, H.O.Ozbelge, *Sep. Sci. Technol.* 45 (2010) 1363–1373
124. D.Zamariotto, B.Lakard, P.Fievet, N.Fatin-Rouge, *Desalination* 258 (2010) 87–92
125. R.Molinari, T.Poerio, P.Argurio, *Chemosphere* 70 (2008) 341-348
126. C.-W.Li, C.-H.Cheng, K.-H.Choo, W.-S.Yen, *Chemosphere* 72 (2008) 630–635
127. R.Molinari, P.Argurio, T.Poerio, G.Gullone, *Desalination* 200 (2006) 728–730
128. A.Aliane, N.Bounatiro, A.T.Cherif, D.E.Akretche, *Water Res.* 35 (2001) 2320-2326
129. A.Vijayalakshmi, D.Lawrence Arockiasamy, A.Nagendran, D.Mohan, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 32–38
130. J.Labanda, M.S.Khaidar, J.Sabaté, J.Llorens, *Desalination* 281 (2011) 165-171
131. J.Llanos, R.Camarillo, Á.Pérez, P.Canizares, *Sep. Purif. Technol.* 73 (2010) 126–134

132. J.D.Roach, R.F.Lane, Y.Hussain, *Water Res.* 45 (2011) 1387-1393
133. R.S.Juang, C.H.Chiou, *J. Membr. Sci.* 177 (2000) 207-214
134. S. Verbych, M. Bryk, A. Alpatova and G. Chornokur, *Desalination* 179 (2005) 237-244
135. R.S.Juang, R.C.Shiau, *J. Membr. Sci.* 165 (2000) 159-167
136. J.Llorens, M.Pujolà, J.Sabaté, *J. Membr. Sci.* 239 (2004) 173-181
137. E.Guibal, *Sep. Purif. Technol.* 38 (2004) 43-74
138. L.P.C.Romão, G.R.Castro, A.H.Rosa, J.C.Rocha, P.M.Padilha, H.C.Silva, *Anal. Bioanal. Chem.* 375 (2003) 1097-1100
139. T.I.Nifant'eva, P.Burba, O.Fedorova, V.M.Shkinev, B.Ya Spivakov, *Talanta* 53 (2001) 1127-1131
140. A.I.Zouboulis, V.Sarasidis, P.A.Moussas, *Sep. Sci. Technol.* 45 (2010) 1658-1666
141. C.O.Doganay, H.O.Ozbelge, N.Bicak, N.Aydogan, L.Yilmaz, *Sep. Sci. Technol.* 46 (2011) 581-591
142. K.R.Desai, Z.V.P.Murthy, *Chem. Eng. J.* 185-186 (2012) 187-192
143. H.Kim, K.Baek, J.Lee, J.Iqbal, J.-W.Yang, *Desalination* 191 (2006) 186-192
144. Y.-Y.Fang, G.-M.Zeng, J.-H.Huang, J.-X.Liu, X.-M.Xua, K.Xu, Y.-H.Qu, *J. Membr. Sci.* 320 (2008) 514-519
145. J.Landaburu-Aguirre, E.Pongrácz, A.Sarpola, R.L.Keiski, *Sep. Purif. Technol.* 88 (2012) 130-137
146. K.K.Staszak, K.B.Prochaska, *Sep. Sci. Technol.* 47 (2012) 802-810
147. D.J.Ennigrou, L.Gzara, M.R.B.Romdhane, M.Dhahbi, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 138-143
148. K.Kawano, K.Hamaguchi, S.Masuda, T.Tomida, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5079-5084
149. M.A.Smith, P.C.Gillespie, *J. Chromatogr. A*, 469 (1989) 111-120
150. C.Tasdelen, S.Aktas, E.Acma, Y.Guvenilir, *Hydrometallurgy* 96 (2009) 253-257
151. K.Trivunac, S.Stevanovic, *Desalination* 198 (2006) 282-188
152. A.M.Khvan, V.E.Madzhidova, A.S.Turaev, *Chem. Nat. Compd.* 41 (2005) 88-90
153. A.Szorcsik, L.Nagy, M.Scopelliti, L.Pellerito, P.Sipos, *Carbohydr. Res.* 341 (2006) 2083-2089
154. H.B.Öztürk1, H.Vu-Manh, T.Bechtold, *Lenzinger Berichte* 87 (2009) 142-150
155. K.Saalwachter, W.Burchard, P.Klufers, G. Kettenbach, P.Mayer, D.Klemm, S. Dugarmaa, *Macromolecules* 33 (2000) 4094-4107
156. Т.Е.Никифорова, Н.А.Багровская, В.А.Козлов, С.А.Лилин, *Химия Растительного Сырья* 1 (2009) 5-14
157. Т. Heinze, *Химия растительного сырья* 3 (2005) 13-29
158. T.Wang, Y.Song, B.Li, X.Zhou, *Water Air Soil Pollut.* 223 (2012) 679-686
159. W.M.Hosny, A.H.Basta, H.El-Saied, *Polym. Int.* 42 (1997) 157-162
160. R.R.L.Vidal, R.Balaban, R.Borsali, *Polym. Eng. Sci.* 48 (2008) 2011-2026

161. E.Norkus, J.Vaiciuniene, D.Virbalyte, T.Vuorinen, D.L.Macalady, *Chemija* 13 (2002) 75-84
162. P.Canizares, A.Perez, R.Camarillo, R.Mazarro, J. *Membr. Sci.* 320 (2008) 520–527
163. J.Muslehiddinoglu, Y.Uludag, H.O.Ozbelge, L.Yilmaz, J. *Membr. Sci.* 140 (1998) 251-266
164. R.W. Eyster, E.D. Klug, F. Diephuis, *Anal. Chem.* 19 (1947) 24-27
165. G.A. Petropavlovskii, G.G. Vasileva, *Zh. Prik. Spektrosk.* 6 (1967) 823-826
166. G.F. Touzinsky, S.H. Gordon, *Carbohydr. Res.* 69 (1979) 327-329
167. C. Vaca-Garcia, M.E. Borredon, A. Gaset, *Cellulose* 8 (2001) 225–231
168. S. Mukhopadhyay, B. Ch. Mitra, S.R. Palit, *Anal. Chem.* 45 (1973) 1775-1776
169. C.V. Francis, *Anal. Chem.* 25 (1953) 941-943
170. ASTM Designation: D 1439-94 “Standard Test Method for Sodium Carboxymethylcellulose”, *Annual Book of ASTM Standards, Part 21*, ASTM, Philadelphia (1995).
171. B. Saake, S. Horner, J. Puls, T. Heinze, W. Koch, *Cellulose* 8 (2001) 59–67
172. M. Melander, T. Vuorinen, *Carbohydr. Polym.* 46 (2001) 227-233
173. Z. Markovic, S. Markovic, S. Zlatanovic, *Acta Agric. Serbica* 24 (2007) 59-68
174. J. Peydecastaing, C. Vaca-Garcia, E. Borredon, *Cellulose* 16 (2009) 289–297
175. R.K. Singh, O.P. Khatri, *J. Microsc.* 246 (2012) 43–52
176. S. Richardson, L. Gorton, *Anal. Chim. Acta* 497 (2003) 27–65
177. D. Capitani, F. Porro, A.L. Segre, *Carbohydr. Polym.* 42 (2000) 283–286.
178. K.A. Oudhoff, F.A. Buijtenhuij, P.H. Wijnen, P.J. Schoenmakers, W.Th. Kok, *Carbohydr. Res.* 339 (2004) 1917–1924.
179. A.B.P.Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands (1984).
180. Z.Wang, Z.Fu, C.Ye, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 705–710
181. A.P.Franco, A.L.R.Merce, *React. Funct. Polym.* 66 (2006) 667–681
182. A.P.Franco, M.A.L.Recio, B.Szpoganicz, A.L.Delgado, J.Felcman, A.L.R.Mercê, *Hydrometallurgy* 87 (2007) 178–189
183. R. Bruce King, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Second Edition, Wiley, USA (2005).
184. <http://www.meta-synthesis.com/webbook/43-hsab/HSAB.html>
185. E.Nieboer, D.H.S. Richardson, *Environ. Pollut. Series B, Chemical and Physical* 1 (1980) 3–26
186. T.B. Kinialde, *Environ. Toxicol. Chem.* 28 (2009) 525-533
187. U. Danisa, C. Aydinerb, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 577–587
188. E.M.V. Hoek, A.K. Ghosh, X. Huang, M. Liang, J.I. Zink, *Desalination* 283 (2011) 89–99
189. S.G.J. Heijman, M.Vantieghem, S.Raktoe, J.Q.J.C.Verberk, J.C.van Dijk, *J. Membr. Sci.* 287 (2007) 119–125

190. C.Bhattacharjee, S.Datta, *Sep. Purif. Technol.* 33 (2003) 115-126
191. S. Vigneswaran, D.Y. Kwon, H.H. Ngo and J.Y. Hu, *Water Sci. Technol.* 41 (2000) 309–315
192. B.Espinasse, P.Bacchin, P.Aimar, *Desalination* 146 (2002) 91-96
193. R.-S. Juang, H.-L. Chen, Y.-S. Chen, *Sep. Purif. Technol.* 63 (2008) 531–538
194. X. Fu, T. Maruyama, T. Sotani, H. Matsuyama, *J. Membr. Sci.* 320 (2008) 483-491
195. R.K. Henderson, N. Subhi, A. Antony, S.J. Khan, K.R. Murphy, G.L. Leslie, V. Chen, R.M. Stuetz, P. Le-Clech, *J. Membr. Sci.* 382 (2011) 50– 59
196. G.P. Grelier, A. Tazi-Pain, B. Lesjean, U. Bruss, A. Grasmick, *Water Sci. Technol.* 61 (2010) 2185-2192
197. T. Ando, K. Akamatsu, S.-I. Nakao, M. Fujita, *J. Membr. Sci.* 392– 393 (2012) 48– 57
198. Y. Xu, J. Dodds, D. Leclerc, *Chem. Eng. J.* 57 (1995) 247-251
199. K.Xiao, Y.Shen, X.Huang, *J. Membr. Sci.* 427 (2013) 139–149
200. X. Sun, D.M. Kanani, R. Ghosh, *J. Membr. Sci.* 320 (2008) 372–380
201. Ch.-Ch.Ho, A.L.Zydney, *J. Colloid Interface Sci.* 232 (2000) 389–399
202. B.L.Sorensen, P.B.Sorensen, *Wat. Res.* 31 (1997) 665-670
203. S. Bhattacharjee, P.K. Bhattacharya, *J. Membr. Sci.* 72 (1992) 149-161
204. W.Yuan, A.L Zydney, *J. Membr. Sci.* 157 (1999) 1-12
205. B.Blankert, B.H.L. Betlem, B.Roffel, *J. Membr. Sci.* 285 (2006) 90-95
206. G.Bolton, D.LaCasse, R.Kuriyel, *J.Mem.Sci.* 277 (2006) 75–84
207. Ch.Duclos-Orsello, W. Li, C.-C. Ho, *J.Mem. Sci.* 280 (2006) 856–866
208. C. Herrero, P. Pradanos, J. I. Calvo, F. Tejerina, A. Hernandez, *J. Colloid Interface Sci.* 187 (1997) 344–351
209. L. Huang, M.T. Morrissey, *J. Mem.Sci.* 144 (1998) 113-123
210. S.V. Satyanarayana, P.K. Bhattacharya, S.De, *Sep. Purif. Technol.* 20 (2000) 155– 167
211. K.-L.Tung, Y.-L.Li, K.-J.Hwang, W.-M.Lu, *Desalination* 234 (2008) 99–106

Biografija

Mr Katarina Trivunac je rođena u Beogradu 25.03.1971. godine. Posle završene Pete beogradske gimnazije, upisala je Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu. Diplomirala je u martu 1996. godine i stekla naziv diplomiranog inženjera neorganske hemijske tehnologije. Diplomski rad na temu “Analiza sorpcije toluena na aktivnoj ugljeničnoj tkanini pomoću piezoelektričnih senzora“ odbranila je kod prof. dr Ljubinke Rajaković, na Katedri za analitičku hemiju. Tokom studija (1993. godine), u okviru programa IAESTE za razmenu studenata kao DAAD stipendista boravila je tri meseca na Institutu za hemiju, Univerziteta u Regensburgu, Nemačka. Poslediplomske studije upisala je 1996. godine, na smeru Analitička hemija u tehnološkoj kontroli i položila sve ispite predviđene programom sa prosečnom ocenom 10. Magistarski rad na temu “Uklanjanje jona teških metala iz industrijskih otpadnih voda ultrafiltracijom“ odbranila je u martu 2004. godine kod prof. dr Slavice Stevanović, na Katedri za AH. Radila je na Katedri za AH, kao saradnik preko Tržišta rada. U periodu 1998-1999 radila je u Laboratoriji za termotehniku i energetiku u INN Vinča, kao stipendista Ministarstva za nauku i tehnologiju. Decembra 1999. godine se zaposlila kao asistent pripravnika na Katedri za AH na Tehnološko-metalurškom fakultetu. Od 2004. je zaposlena kao asistent. Po novom studijskom programu je angažovana na realizaciji laboratorijskih vežbi iz predmeta: Analitička hemija, Instrumentalne metode, Instrumentalne metode II, Separacione tehnike i Kontrola i unapređenje kvaliteta industrijskih proizvoda.

Oblast interesovanja naučno-istraživačkog rada mr Katarine Trivunac je usmerena na primenu separacionih membranskih tehnika za uklanjanje organskih zagađujućih materija i teških metala iz vode. Od 2000. godine mr Katarina Trivunac je uključena u projekte finansirane od strane MNTR Republike Srbije, odnosno MPN Republike Srbije. Učestvovala je u realizaciji elaborata i studija, i izradi više diplomskih radova iz oblasti membranskih separacija. Radila je recenzije za vrhunske međunarodne časopise: Journal of Hazardous Materials, Journal of Membrane Science, Desalination i Separation Science and Technology. Govori, čita i piše engleski jezik, a služi se francuskim i ruskim jezikom.

Prilog 1.**Izjava o autorstvu**

Potpisani-a Mr Katarina Trivunac
broj indeksa _____

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Separacija jona metala kombinovanom kompleksirajuće-mikrofiltracionom metodom

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

U Beogradu, 17.12.2012.

Potpis doktoranda



Prilog 2.**Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada**

Ime i prezime autora Mr Katarina Trivunac
Broj indeksa _____
Studijski program _____
Naslov rada Separacija jona metala kombinovanom kompleksirajuće-mikrofiltracionom metodom
Mentor Dr Slavica Stevanović

Potpisani/a Mr Katarina Trivunac

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada. Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 17.12.2012.

Katarina Trivunac

Prilog 3.**Izjava o korišćenju**

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom: **Separacija jona metala kombinovanom kompleksirajuće-mikrofiltracionom metodom**

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim prilogima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

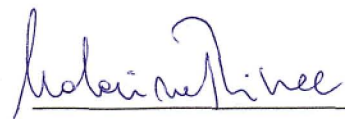
Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

Potpis doktoranda

U Beogradu, 17.12.2012.



1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.

2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.

4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.

5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.