

njavanja ne ometa mehaniziranu obradbu zemljišta, sustav može služiti ne samo za navodnjavanje nego i za odvodnju. Nasuprot tome, natapanje subirigacijom ima mnogo nedostataka. Za uspješnu primjenu takva navodnjavanja mora to ispod sloja u kojemu se nalazi većina korijenja biti dovoljno nepropusno. Površinski sloj nije najčešće navlažen, što je nepovoljno za uzgoj biljaka u prvoj fazi rasta. Ako je nepropusni sloj blizu površine, može se tlo učiniti močvarnim i zaslaniti, a ako je takav sloj suviše duboko, gubi se suviše vode. Najveći je, međutim, nedostatak subirigacijskog postupka što su potrebna velika ulaganja.

**Navodnjavanje kapanjem** razvilo se prije dvadesetak godina u Izraelu. Voda se iz cijevi kap po kap dodaje tlu, i to neposredno uz biljku. Navodnjavanje kapanjem može se primijeniti na svim tlima na poljima i u staklenicima. Zemljište nije potrebno ni ravnati ni posebno pripremiti, a ne narušava se ni struktura tla. Vodu je moguće vrlo precizno dozirati, pa je velika ušteda vode uz stalno održavanje optimalne vlažnosti.

Može se primijeniti za navodnjavanje kultura koje se siju ili sade u redovima. Za sada se natapa povrće i voće u staklenicima i plastenicima.

Voda se mora filtrirati da se spriječi začepljanje rupica na cijevima kroz koje kapa voda. Voda je pod niskim tlakom (0,035–0,200 MPa). Glavne dovodne cijevi imaju promjer 2,5–5,0 cm, a cijevi s rupicama promjer 1,0–2,0 cm. Razmak cijevi s rupicama ovisi o razmaku biljaka i iznosi 40–100 cm, dok je razmak rupica (kapaljki) 40–60 cm. Promjer je kapaljki 1,0 mm. Iz jedne kapaljke padne na tlo 2–4 L/h, a ima i takvih iz kojih se dovodi tlu i do 8 L/h.

Takvim navodnjavanjem postižu se veći prinosi. U Izraelu je, npr., ostvaren za 75% veći prinos rajčica i krastavaca primjenom navodnjavanja kapanjem.

Uz visoke investicije, nedostatak je navodnjavanja kapanjem i to što je potrebno filtriranje vode i što se kapaljke začepljuju. U nas se malo primjenjuje.

F. Tomić

LIT.: P. Rolley, Ameliorations agricoles irrigations. J. B. Bailliere-Fils, Paris 1953. — A. Oliva, Le sistemazioni dei terreni. Edagricole, Bologna 1958. — O. W. Israelsen, V. E. Hansen, Irrigation principles and practices. John Wiley and Sons, New York-London 1962. — D. Stojičević, Navodnjavanje. Zadruga knjiga, Beograd 1964. — V. C. Visser, Tile drainage in Netherland. American society of agronomy, New York 1965. — J. D. Zimmerman, Irrigation. John Wiley and Sons, New York-London-Sydney 1966. — K. H. Beauchamps, Surface drainage. International institute for land and improvement, Wageningen 1967. — L. D. Baver, Soil physics. Isti 1968. — D. Srebrnović, Problemi velikih voda. Direkcija za Savu, Zagreb 1970. — C. Constantiniadis, Bonifica ed irrigazione. Edagricole, Bologna 1970. — J. N. Luthin, Drainage of agricultural lands. American Society of Agronomy, New York 1971. — D. Hillel, Soil and water, physical principles and processes. Academic Press, New York-London 1971. — A. A. Poda, B. X. Smirnov, Почвоведение. Высшая школа, Москва 1972. — K. R. Frevert, T. W. Ebminster, Soil and water conservation engineering. McGraw-Hill, London 1972. — N. P. Kuleš, Osnovi melioracija. Tehnička knjiga, Beograd 1973. — N. Vučić, Navodnjavanje poljoprivrednih kultura. Poljoprivredni fakultet, Novi Sad 1976.

M. Čović A. Fabijanić B. Katalinić F. Tomić

**MEMBRANE**, barijere koje razdvajaju kapljevine ili plinovite faze, ali omogućuju razmjenu nekih komponenata sustava među tim fazama. Od graničnih površina razlikuju se time što su i same faze. Najčešće su čvrste, ali mogu biti i kapljevine. Prema suvremenim normama membrane (od latinskog membrana kožica) treba razlikovati od dijafragmi (prema grčkom διάφραγμα diafragma pregrada, opna), a pod time treba razumijevati opne koje služe za otežavanje difuzijske izmjene tvari.

Tom, barem zasad najprikladnijom, funkcionalnom definicijom obuhvaćene su vrlo brojne i raznovrsne tvorevine. Prije svega u te se ubrajaju za život izvanredno važne i u prirodi vrlo rasprostranjene opne stanica organizama (biološke membrane, biomembrane). Te membrane ne samo što odvajaju stanice jedne od drugih i štite ih nego i omogućuju usmjereni prijenos tvari potrebnih za biološke funkcije iz vanjske sredine

i, obrnuto, prijenos otpadaka od metabolizma u vanjsku sredinu. Bez tog prijenosa tvari ne bi bile moguće mnoge fiziološke funkcije organizama, npr. disanje, krvotok, biosinteza, apsorpcija hrane u organizmu i odvođenje otpadaka iz organizma.

Zbog toga se već odavno proučavaju struktura i djelovanje biomembrana. U posljednje vrijeme mnogi rezultati tog proučavanja omogućili su postavljanje različitih smjernica razvoju umjetnih membrana za znanstvene, medicinske i tehničke svrhe. Obrnuto, proučavanje ponašanja i djelovanja umjetnih membrana pod utjecajem raznovrsnih vanjskih uvjeta omogućilo je mnoge spoznaje o funkcioniranju biomembrana. To znači da će proučavanje veza među biomembranama i umjetnim membranama i procesa koji se provode s njima ubuduće biti jedna od glavnih niti razvoja upoznavanja i iskorišćivanja membrana i membranskih procesa. Osim toga, brzo množenje objavljenih informacija o membranama i membranskim procesima stvara uvjerenje da se poznavanje i primjena membrana razvijaju u vrlo važne grane znanosti i tehnologije (membranologiju i membransku tehnologiju).

Već je J. A. Nolle u drugoj polovici osamnaestog stoljeća otkrio difuziju (v. Difuzija, TE 3, str. 299) kroz prirodne membrane. Međutim, tek stotinjak godina nakon toga provedena je prva separacija tim membranama, dijaliza (v. Dijaliza, TE 3, str. 338), što se smije smatrati začetkom razvoja membranske tehnologije. Nekako istodobno sa separaciju tvari upotrebene su i prve umjetne (nitrocelulozne) membrane. Ipak se značenje membrana i dalje skoro isključivo zadržalo u znanstvenom istraživanju sve do drugoga svjetskog rata, kad su se membrane počele upotrebljavati u vrlo velikim postrojenjima za koncentriranje  $^{235}\text{UF}_6$  iz  $\text{UF}_6$  pri proizvodnji  $^{235}\text{U}$ .

Nakon toga membranska se tehnologija razvijala dosta brzo, osobito u primjeni za separacijske operacije. Tome je mnogo doprinio i razvoj proizvodnje umjetnih smola. (One su omogućile proizvodnju membrana vrlo različitih svojstava, pa su mogle zadovoljiti vrlo različite zahtjeve.)

Raznolikost membrana i njihove primjene u tehnici čine nemogućim čak i sažeti prikaz svih vrsta membrana u ovom članku, pa se on nužno ograničuje na najvažnije, uglavnom na membrane za separacijske operacije, i to one koje su do danas najdublje prodrle u industrijsku primjenu.

**Osnovna svojstva membrana.** Očito za obavljanje svoje funkcije u svakom procesu u kojemu sudjeluju membrane prije svega moraju biti propusne primjereno zahtjevima. To se njihovo vrlo važno tehnološko svojstvo naziva *permeabilitetom* (permeabilnošću, propusnošću). Za znanstvene svrhe mjeri se faktorom permeabiliteta (v. Difuzija, TE 3, str. 305). Za tehničke određuje se izrazom

$$G = \frac{V}{F\tau} \quad (1)$$

gdje je  $G$  propusnost, odnosno (udjelna) proizvodnost,  $V$  volumen (obično L) fluida propuštenog kroz površinu  $F$  (obično  $\text{m}^2$ ) membrane u vremenu  $\tau$  (obično h, ponekad d).

Prema tom svojstvu membranski se procesi često nazivaju *permeacijom*, a proizvod permeacije propušten kroz membranu općenito *permeatom*. Analogno se zadržani proizvod permeacije (nepropušten kroz membranu) često naziva *retentatom*.

Također je očito da za separacijske operacije membrane trebaju biti primjereno selektivne. To se, također, vrlo važno svojstvo membrana naziva *permselektivitetom* (permselektivnošću, semipermeabilitetom, polupropusnošću). U operacijama separacije kapljevitih faza obično se izražava kao postotak izrazom

$$\phi = \frac{x_1 - x_2}{x_1} 100, \quad (2)$$

gdje su  $x_1$  i  $x_2$  molni razlomci ili koncentracije u sirovini i permeatu tvari koja se separira. U operacijama separacije plinskih faza permselektivitet se može prikazati analognim izrazom pomoću parcijalnih tlakova plina, koji se separira, u permeatu i sirovini. Pri razdvajanju ili koncentriranju otopina soli membranskim separacijskim operacijama  $\phi$  se naziva i *koeficijentom retencije* (zadržavanja) soli, ili jednostavno *retencijom soli* membrane. U nekim operacijama te vrste naziva se i *koeficijentom retencije otopljenih tvari*.

Kako nema ni potpuno neselektivnih, tako nema ni membrana koje ne bi dopuštale permeaciju nikakvih drugih vrsta

čestica osim jedne. Takve potpuno permselektivne membrane također su samo idealizirane predodžbe. Sve su permselektivne membrane manje ili više preferencijalno propusne za jednu ili barem manji broj vrsta čestica, ali, iako manje, propuštaju i druge.

Mehanizmi se selektivne permeacije razlikuju prema svojstvima membrana, sredine u kojoj se nalaze i čestica koje sudjeluju u permeaciji (osobito njihove vrste, dimenzija i oblika). Zamršeni su, pa se o njima daje uopćiti malo što. Za većinu od njih bitan je faktor sposobnost materijala membrane da se prožima kapljevino i da time bubri. Dakako, ta sposobnost zavisi i od vrste kapljevine koja sudjeluje u permeaciji, pa od toga zavise i mnoga permeacijska svojstva membrane. Najviše se ta svojstva mogu ocijeniti na temelju hidrofilije membranskog materijala. Pod tim treba razumijevati ne samo masu vode kojom se može prožeti taj materijal nego i način na koji se sada raspoređuje u njemu.

Mnoge membrane ireverzibilno gube sposobnost prožimanja kapljevina i sposobnost bubrenja, pa time i nužan permeabilitet čim se osuše. Zbog toga ih proizvođači isporučuju u vlažnom stanju. Ponekad se za održavanje njihova permeabiliteta do upotrebe namjesto vodom natapaju drugim kapljevina koje imaju slično zaštitno djelovanje (npr. glicerolom, poliglikolima). Međutim, zaštitno djelovanje tih kapljevina prestaje čim se membrane upotrijebe, pa se nakon toga više ne smije dopustiti da se osuše.

Osim toga, važno je svojstvo membrana postojanost njihova materijala i njihove strukture (koja je također vrlo raznolika) prema mehaničkom naprezanju i kemijskim djelovanjima (npr. prema hidrolizi, plastifikatorima, aktivnom kloru) i na temperaturama permeacije u kojoj sudjeluju. Kad je ta postojanost premala, brzo se smanjuje sposobnost funkcioniranja membrana u procesu. Dakako, važna je i cijena membrana.

**Membranske separacijske operacije** danas se opširno istražuju, prije svega zbog toga što se očekuje da će se u bliskoj budućnosti moći toliko iskoristiti neke njihove prednosti (prema klasičnim separacijskim operacijama) da će te operacije moći zamijeniti barem znatan dio tih klasičnih procesa. (Možda je najveća prednost, barem najvažnijih membranskih separacijskih operacija, što se provode bez faznih promjena, pa i bez utroška energije za to, koji u drugim separacijskim operacijama, npr. isparivanjem, može biti vrlo velik.) Međutim, u iskorišćavanju mnogih od poznatih membranskih separacijskih operacija još se uvijek susreću dosta teško savladljive zapreke, pa se u tehničkom mjerilu provodi još uvijek razmjerno malo njih (tabl. 1) i u razmjerno ograničenom opsegu.

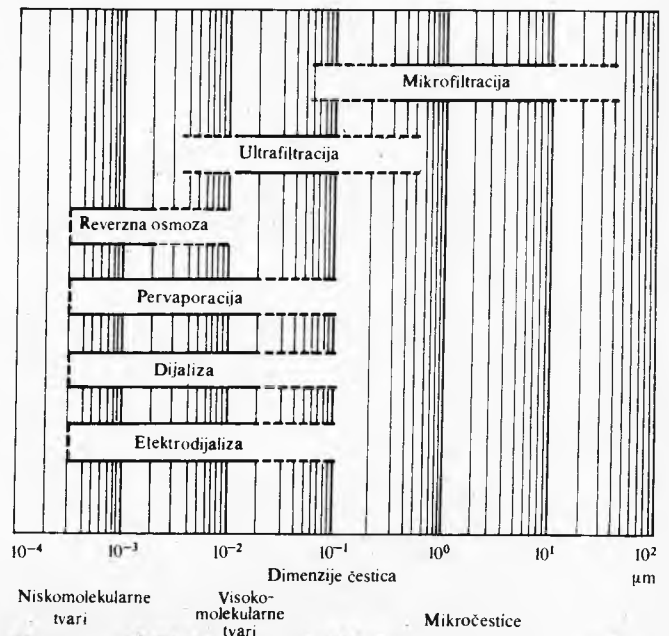
Tablica 1

## TEHNIČKI VAŽNE MEMBRANSKE SEPARACIJSKE OPERACIJE

Operacija	Djelujuća sila procesa	Proces u membrani
Ultrafiltracija		viskozni tok, učinak prosijavanja
Reverzna osmoza	tlačni gradijent	difuzija otapala
Plinska permeacija		difuzija plinova
Dijaliza	koncentracijski gradijent	difuzija otopljene tvari
Elektrodijaliza	električno polje	izmjena iona

U području separacije kapljevih faza tehnički najvažnije od tih operacija jesu one koje se odvijaju pod utjecajem gradijenta tlaka, osobito reverzna osmoza i ultrafiltracija (v. *Ultrafiltracija*). Zbog prividne sličnosti s tlačnom filtracijom (v. *Filtracija*, TE 5, str. 398) ponekad se o njima govori kao o operacijama *membranske filtracije*. Međutim, one se od filtracije razlikuju ne samo time što se pri njihovu izvođenju ne pojavljuje filterski kolač, niti se čestice tvari koja se separira gomilaju u materijalu membrane, nego su i mehanizmi i stanja tvari koje se razdvajaju tim operacijama bitno različiti. Te tvari nisu suspenzije, već manje-više samo molekularne disperzije (sl. 1).

Ipak, slično kao pri filtraciji kroz kolač, u mnogim membranskim operacijama razdvajanja otopina proces se, ako se ne poduzimaju druge mjere, također postepeno usporuje, ali pod utjecajem koncentracijske polarizacije (koncen-



Sl. 1. Područja primjene membranskih operacija razdvajanja kapljevih sustava

triranja otopljene tvari na površini membrane zbog pretežnog prijenosa otapala kroz membranu). S jačanjem tog efekta opada ne samo permeabilitet nego i selektivitet membrane. Te se pojave ograničuju održavanjem primjerene turbulencije sloja kapljevine uz membranu.

Također zbog sličnosti, na prvi pogled, ponekad se pod ultrafiltracijom razumijeva i reverzna osmoza. Reverzna osmoza čak se i naziva hiperfiltracijom (prema grčkom *ὑπερ* hiper *preko*, ekvivalent latinske riječi *ultra preko*), što je zapravo sinonim za ultrafiltraciju. Međutim, ne samo zbog različitih dimenzija molekula koje se razdvajaju tim operacijama nego i zbog dosta različitih mehanizama procesa, ultrafiltracija i reverzna osmoza obično se jasno razlikuju jedna od druge.

Naziv *reverzna (povratna) osmoza* stvoren je u pomanjkanju boljša i znači da se pri tom radi o procesu suprotnom osmozi (sl. 2).

Pod *osmozom* se razumijeva proces difuzije otapala u sustavu od otopine i otapala, ili dviju otopina različitih koncentracija, razdvojenih membranom permselektivnom za otapalo. Tada otapalo difundira u otopinu, odnosno u otopinu veće koncentracije, sve dok se ne uspostavi ravnoteža protutlakom ( $\pi$ ) stupca otopine određene visine ( $h$ ) u koju difundira otapalo.

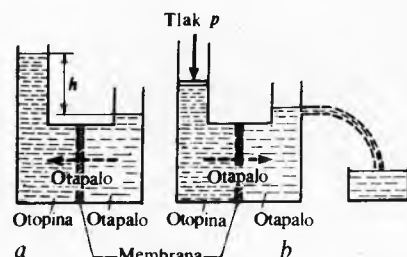
Veličina  $\pi$  određena mjerenjem u sustavu na sl. 2a svojstvo je otopine koje se naziva njenim *osmotskim tlakom*. (Međutim, to nije neki tlak koji se može izmjeriti u otopini izvan tog sustava, već predstavlja otpor protiv kojega difuzija u tom sustavu obavlja rad.) Prema van't Hoffu osmotski se tlak može prikazati izrazom

$$\pi = xRT, \quad (3)$$

analognim jednadžbi stanja idealiziranih plinova, gdje su  $x$  molni razlomak otopljene tvari u otopini,  $R$  opća plinska konstanta, a  $T$  termodinamička temperatura. Ipak izračunavanje osmotskih tlakova realnih otopina izrazom (3) obično daje pogrešne rezultate.

Prema tome, reverzna osmoza mora se odvijati u sustavu na sl. 2b ako je tlak kojemu je izložena otopina  $P > \pi$ . Tada je, u idealiziranom slučaju, na početku djelujuća sila

$$\Delta P = P - \pi. \quad (4)$$



Sl. 2. Principi osmoze (a) i reverzne osmoze (b)

Doduše, zbog nepotpunog permselektiviteta membrane djelujuća je sila reverzne osmoze zapravo veća, i može se prikazati izrazom

$$\Delta P = P - (\pi_1 - \pi_2) = P - \Delta\pi, \quad (5)$$

gdje je  $\pi_1$  osmotski tlak otopine koja se razdvaja, a  $\pi_2$  osmotski tlak permeata, ali je još uvijek vrlo malena s obzirom na utrošak za njenu proizvodnju potrebne energije u usporedbi s potrebnim utroškom energije za provedbu klasičnih separacijskih operacija.

Teorijska se energija, potrebna za provedbu reverzne osmoze, može prikazati kao zbroj

$$A_t = A_p + A_r \quad (6)$$

rada  $A_p$  potrebnog za proizvodnju tlaka  $P$  i rada

$$A_r = PV \quad (7)$$

potrebnog za protiskivanje permeata kroz membranu, gdje je  $V$  volumen permeata. Budući da su kapljevine praktički inkompresibilne,  $A_p$  je toliko malen da se smije zanemariti, a zbog toga što ni  $\Delta P$  nije mnogo velik, to i  $A_t$  mora biti razmjerno malen. Obično se približava minimalnom termodinamičkom radu razdvajanja.

Lako se može izračunati da je minimalni termodinamički rad razdvajanja za dobivanje  $1 \text{ m}^3$  slatke vode desalinacijom morske vode sa 3,5% soli 2,67 MJ, a da je za dobivanje  $1 \text{ m}^3$  permeata, kad se taj proces provodi reverznom osmozom pod 4,9 MPa, potreban teoretski rad samo 4,9 MJ. (Zapravo u visokoproizvodnim postrojenjima za desalinaciju morske vode reverznom osmozom troši se 7,2...9 MJ po  $\text{m}^3$  permeata, ali i to je još uvijek neusporedivo manje od utroška energije za izdvajanje  $1 \text{ m}^3$  vode isparivanjem (2270 MJ).

**Ultrafiltracija** se razlikuje od reverzne osmoze najviše po tome što se provodi s membranama propusnim ne samo za otapalo nego i za niskomolekularne spojeve, pa se njome mogu razdvajati i otopine smjesa niskomolekularnih i visokomolekularnih spojeva. Pri tom se dobivaju permeati koji su koncentrirani niskomolekularnih spojeva i retentati koji su koncentrirani visokomolekularnih spojeva.

Kako je osmotski tlak otopina visokomolekularnih mnogo manji od osmotskog tlaka otopina niskomolekularnih spojeva, i djelujuće sile za provedbu ultrafiltracije otopina s velikom koncentracijom visokomolekularnih, a malom koncentracijom niskomolekularnih spojeva, mnogo su manje od potrebnih za provedbu reverzne osmoze. Obično su to tlakovi 0,3...1 MPa, pa su ti procesi još ekonomičniji od reverzne osmoze s obzirom na utrošak energije. Kad je obrnuto, za ultrafiltraciju se troši energija približno kao i u reverznoj osmozi.

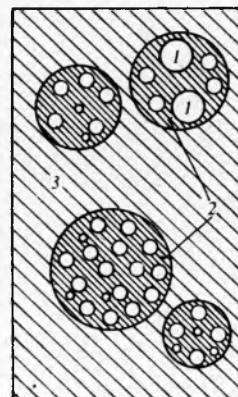
Uz dijalizu i elektrodijalizu (v. *Dijaliza*, TE 3, str. 338 i v. *Elektrodijaliza*, TE 4, str. 337), koje se već upotrebljavaju u industriji i za druge svrhe, među ostalim operacijama za separaciju kapljeviti faza stanovitu važnost imaju još i *mikrofiltracija* i *piezodijaliza*. Pod mikrofiltracijom razumijeva se operacija slična ultrafiltraciji, kojom se odvajaju otapalo i niskomolekularni spojevi iz otopina krupnih koloidnih ili mjerljivih mikročestica. Piezodijaliza je sličnija dijalizi nego ultrafiltraciji jer je, iako se izvodi pod utjecajem gradijenta tlaka, proces preferencijalnog prijenosa otopljene tvari kroz membranu. Ipak se od dijalize razlikuje mehanizmom. Zasniva se na svojstvu nekih membrana od materijala sa svojstvima amfoternih izmjenjivača iona (v. *Izmjena iona*, TE 6, str. 576) da pod tlakom (5...10 MPa) postaju permselektivne za soli.

**Plinska permeacija** zasniva se na različitoj topljivosti plinova u materijalu membrane. Mehanizmi difuzije plinova otopljenih u membrani (koja slijedi gradijent tlaka) različiti su već prema vanjskim uvjetima, vrsti materijala i strukturi membrane. Pri tom se u permeatu koncentriira više topljivi, a u retentatu manje topljivi plin. Općenito je topljivost plinova u materijalima membrana malena, ali je njihova difuzija brza. Zbog toga se, za razliku od permeacije kapljevine, u plinskoj permeaciji ne pojavljuje koncentracijska polarizacija.

U posljednje vrijeme pojavljuju se i membranske operacije za razdvajanje parnih faza od kapljeviti pod nazivom *pervaporacija* (isparivanje kroz membranu). To su membranske ope-

racije razdvajanja smjesa hlapljivih kapljevine, tako da se na strani retentata održavaju uvjeti pod kojima je on kapljevine, a na strani permeata uvjeti pod kojima je on u parnoj fazi. Izgleda da su, uz upotrebu prikladnih membrana, pri tom brzine permeacije komponenata nekih, inače vrlo teško razdvajivih smjesa, dovoljno različite da se te komponente mogu odvajati jedna od druge, ili barem koncentrirati razmjerno vrlo lako.

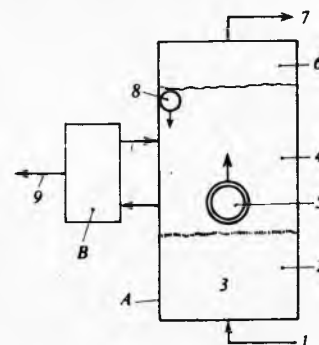
U pokusnoj je fazi razvoja i primjena *separacijskih operacija s kapljeviti membranama*. Jedna je od takvih operacija razdvajanje binarnih smjesa ugljikovodika, npr. smjese toluena i *n*-heptana. Princip te separacije (sl. 3) dosta je jednostavan. Od



Sl. 3. Princip separacije komponenata iz binarne smjese ugljikovodika kapljeviti membranom. 1 kapljice smjese koja se procesira u emulziji tipa ulje u vodi, 2 kontinualna faza emulzije tipa ulje u vodi, 3 kontinualna faza emulzije tipa voda u ulju

smjese (1) koja se procesira priredi se emulzija tipa ulje u vodi (v. *Emulgiranje*, TE 5, str. 313) pomoću otopine (2) prikladnih detergenata, pa se od te emulzije priredi emulzija tipa voda u ulju pomoću prikladnog trećeg ugljikovodika (3). Tada se komponente smjese koja se prerađuje razdvajaju pod utjecajem razlike njihovih brzina difuzije kroz otopinu (2). U kontinualnoj fazi emulzije tipa voda u ulju koncentriira se komponenta koja brže difundira, pa se iz tako dobivene otopine može dobiti permeat, koji je koncentrat te komponente, ako se svojstvima dovoljno razlikuje od ugljikovodika (3) da se može izdvojiti nekom drugom operacijom, npr. destilacijom. Čitav se taj proces može provesti u aparaturi (sl. 4) sličnoj aparaturi za kontinualnu ekstrakciju (v. *Ekstrakcija*, TE 3, str. 537).

Sl. 4. Princip aparature za kontinualnu separaciju kapljeviti membranom. A kolona za separaciju, B aparat za razdvajanje permeata od otapala, 1 ulaz sirovine (smjese koja se procesira), 2 otopina detergenata u vodi, 3 sirovina koja se emulgira, 4 otapalo permeata (kontinualna faza emulzije tipa voda u ulju), 5 formirana kap emulzije tipa ulje u vodi, 6 koalescirajuća emulzija tipa ulje u vodi, 7 izlaz retentata, 8 padajuća kap tenzida, 9 izlaz permeata



**Ostali procesi membranske tehnologije** također otvaraju nove perspektive u različitim područjima tehnike, osobito u procesima proizvodnje energije.

Tako su membrane važni elektroliti gorivnih elemenata (v. *Gorivni elementi*, TE 6, str. 142). Elektrode tih elemenata zapravo su membrane. Dobre izgleda za primjenu u proizvodnji energije ima i osmoza, jer su tlakovi koji se mogu proizvesti njome vrlo veliki. (Mogu dosežati desetke MPa.)

**Klasiranje membrana.** Zbog raznolikosti membrana i njihovih svojstava dosta ih je teško klasirati. Postoje različiti pokušaji da se to učini s obzirom na neko njihovo važno svojstvo, ali izgleda da su, barem s gledišta preglednosti, najuspješnije klasifikacije plastičnih i čvrstih membrana na osnovi njihovih osnovnih strukturnih svojstava i postupaka dobivanja (sl. 5).

Pri tom se pod *difuzijskim membranama* razumijevaju (barem u uobičajenom smislu) neporozne membrane koje imaju strukturu kvazihomogenih gela, a permeacija se u njima odvija pod utjecajem koncentracijskog gradijenta, tj. molekularnom difuzijom. Zbog take strukture često se nazivaju i *neporoznim* ili *gustim membranama*. (Zapravo se mora pretpostaviti da su i one, barem submikroskopski, porozne. Vjerojatno su im promjeri pora  $5 \dots 10$  nm.)

Brzina difuzije u difuzijskim membranama zavisi od energije aktivacije međusobnog djelovanja materijala membrane i čestica koje difundiraju, dimenzija i oblika tih čestica, te pokretljivosti pojedinih sastavnih dijelova membrane. U membranama od polimernih materijala ta je brzina obično to veća što su lanci polimera koji tvore gel pokretljiviji. Zbog toga su za proizvodnju difuzijskih membrana liofilni polimeri načelno najprikladniji materijali. Budući da su praktički neporozne, a koncentracija tvari koja difundira u njima razmjerno je malena, difuzijske se membrane ne začepljuju i, ako se zaštite od koncentracijske polarizacije, njihov permeabilitet ne smanjuje se s vremenom.

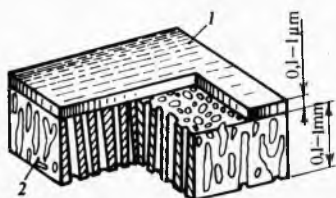
Difuzijske i porozne membrane mogu biti stišljive i krute strukture. Pod *stišljivim membranama* razumijevaju se one kojima se struktura mijenja pod utjecajem vanjskog tlaka i nekih drugih uvjeta. Prije svega to su polimerne membrane (membrane građene od materijala na osnovi umjetnih ili prirodnih, odnosno regenerata prirodnih polimernih materijala).

Pod *krutim membranama* razumijevaju se one koje nemaju ta svojstva. To su, npr., membrane od metala, membrane na osnovi poroznog stakla, porculana, grafita. U te se membrane ubrajaju i *dinamičke membrane* koje se formiraju sorpcijom čestica membranski aktivnih tvari na porozne podloge s nominalnim promjerima pora  $0,003 \dots 5 \mu\text{m}$ . Za tu svrhu jednostavno se kroz poroznu podlogu filtrira prikladna disperzija membranski aktivne tvari.

Pod *izotropnim difuzijskim membranama* razumijevaju se one koje u oba smjera okomita na površine imaju jednaka permeacijska svojstva. Nazivaju se i *simetričnim*, što je možda više opravdano jer, strogo uzevši, i nisu izotropne. (Tako, npr., mnoge od njih imaju gušće, sjajne površine, strukturno različite od osnovne mase njihova materijala.)

Zbog sporosti njihove permeacije simetrične difuzijske membrane nisu prikladne za operacije razdvajanja kapljevitih faza koje se odvijaju pod utjecajem tlačnog gradijenta. Nastoji se da se taj njihov nedostatak ukloni smanjivanjem debljine. Međutim, te su mogućnosti ograničene zbog toga što membrane mogu biti još dovoljno postojeane samo ako im debljina nije manja od neke određene. Bolje se taj nedostatak uklanja primjenom anizotropnih membrana.

*Anizotropne (asimetrične) membrane* (sl. 5) uglavnom se sastoje od poroznog nosača, koji se može natopiti vodom do sadržaja čak i 60%. Na njemu je vrlo tanki slabo porozni (gusti) površinski, membranski aktivni sloj. U tzv. *integralnim asimetričnim membranama* i aktivni sloj i njegov nosač od istog su materijala. Međutim, nosači tzv. *višeslojnih asimetričnih membrana* od drugačijeg su materijala. Nosači asimetričnih membrana



Sl. 5. Struktura anizotropnih difuzijskih membrana. 1 aktivni neporozni sloj, 2 porozni nosač aktivnog sloja

mogu biti ili membranski inaktivni, ili mogu također imati membranska svojstva. Asimetrične difuzijske membrane upotrebljivije su za separacijske operacije pod tlakom nego izotropne. Već pri debljini  $50 \dots 100 \mu\text{m}$  mogu podnijeti razlike tlakova do 10 MPa, ako su primjereno poduprte. Međutim,

njihova je čvrstoća na kidanje vrlo mala. Anizotropija permeacije asimetričnih membrana očituje se time što funkcioniraju samo kad tvar, koju membrana prenosi, ulazi kroz vanjsku površinu aktivnog sloja. U suprotnom smjeru prijenosa te tvari izostaje membranski učinak.

Za provedbu operacija separacije kapljevitih faza koje se odvijaju pod utjecajem gradijenta tlaka skoro se isključivo upotrebljavaju *porozne membrane*. Obično su im promjeri pora u granicama  $0,1 \dots 1 \mu\text{m}$ .

Granice među gustim i poroznim membranama nisu oštre. Nedvojbeno svrstavanje membrana u porozne moguće je samo za tipove koji se proizvode nekim postupkom dobivanja pora definiranih dimenzija. Inače je pripadnost membrana skupini difuzijskih ili poroznih određena mehanizmom njihova prijenosa tvari. Tako su, npr., neke asimetrične membrane koje se upotrebljavaju za ultrafiltraciju, a dobivaju se nekim procesima proizvodnje gustih membrana, ipak porozne, jer odvajaju makromolekule učinkom prosijavanja.

U proizvodnji poroznih membrana općenito se teži dobivanju proizvoda sa što jednoličnijim dimenzijama pora, tzv. *izopornih membrana*. Mehanizmi permeabiliteta tih membrana opisuju se kapilarno-filtracijskim modelima.

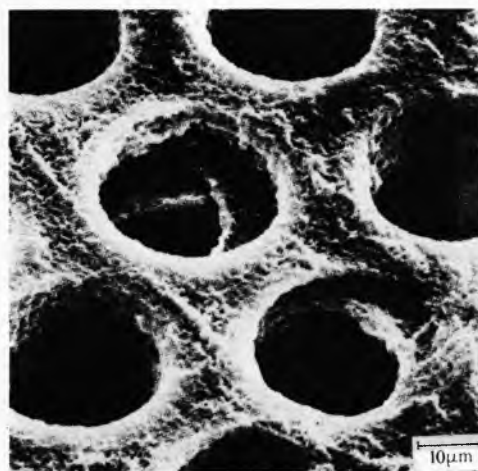
Suprotno dinamičkim membranama koje se formiraju u postrojenjima za membranske procese, *prefabricirane porozne membrane* dobivaju se kao gotovi proizvodi za ugrađivanje u procesnu aparaturu. Osim stišljivih i krutih, to mogu biti i *kombinirane membrane*. To su membrane od stišljivog materijala ukrućenog nekim drugim, npr. žičanim pletivom.

I stišljive i krute membrane mogu biti i izoporne i anizotropne. Međutim, kombinirane membrane mogu biti samo anizotropne. Anizotropne porozne membrane međusobno se razlikuju, već prema postupku kojim su dobivene.

Među izotropnim poroznim membranama najvažnije su *nukleoporne membrane*. To su izoporne membrane koje se dobivaju ozračivanjem tankih, obično polimernih opni ionizirajućim česticama i zatim jetkanjem kemikalijama. Danas je moguća proizvodnja nukleopornih membrana različitih dimenzija pora (unutar granica promjera  $0,1 \dots 8 \mu\text{m}$ , s odstupanjima od nominalnog promjera ne većim od 10%).

Izgleda da se danas mogu dobiti i *anizotropne* ili *dvoslojne nukleoporne membrane*. Glavna je odlika takvih membrana što im pore mogu biti vrlo uske (s promjerom od nekoliko nm). Mogu se upotrijebiti za različite procese reverzne osmoze.

Posebnu vrstu izopornih membrana čine tzv. *ionotropne gelne membrane*, koje se dobivaju obradom otopina polielektrolita otopinama elektrolita. Promjeri pora mogu biti  $1 \dots 60 \mu\text{m}$ , ali je za njih karakteristična uska raspodjela promjera oko nominalnoga (sl. 6).



Sl. 6. Snimka jedne ionotropne gelne membrane pod elektronskim mikroskopom

Pod *nanesenim membranama* razumijevaju se one koje se proizvode oblaganjem (unutrašnjih) površina poroznih liofilnih

materijala. Svrha je da se promjeri tih pora toliko smanje da materijal postane membranski aktivan. (Prema kapilarno-filtracijskim modelima permselektivnosti tako smanjeni promjer ne smije premašiti dvostruku debljinu sloja vode što ga vezuje materijal membrane.) Prema načinu tog nanošenja razlikuju se impregnirane, naprašene i nataložene membrane.

*Impregnirane membrane* najviše se dobivaju impregnacijom metalnih i metalokeramičkih poroznih opni solima. To se obično provodi tako da se opna natopi otopinom neke soli, pa osuši i zatim tretira otopinom neke druge soli, koja reagira s prvom uz nastajanje netopljive soli.

*Naprašene membrane* dobivaju se taloženjem različitih tvari u mikroporozne podloge, najčešće iz suspenzija u plinovima. Uvjet za uspjeh u tome jest da je tvar koja se taloži sklona sljepljivanju s materijalom podloge. Jedan od najboljih primjera takve proizvodnje membrana jest postupak polimerizacije organskih monomera u plazmi uz istodobno taloženje proizvoda tih procesa u podlogu.

*Nataložene membrane* dobivaju se tlačenjem visokodisperznih otopina nekih tvari male koncentracije kroz mikroporoznu podlogu, i zatim daljom, obično termičkom obradom kojom se od tih tvari formira permselektivni sloj. Najbolje su tehnološki razrađeni postupci dobivanja tih membrana s disperzijama grafit-oksida (grafitne kiseline, kojoj sastav približno odgovara bruto-formuli  $H_2C_8O_4$ ).

Za tehnološke svrhe poželjnije je klasiranje membrana prema njihovoj primjeni ili mehanizmu prijenosa tvari. Prvo se ponekad čini usprkos tome što se često jednaki učinci postižu različitim membranskim operacijama (npr. desalinacija elektrodijalizom ili reverznom osmozom). Dakako, pri tom u istu skupinu dospijevaju i vrlo različite membrane. Donekle je prikladnije klasiranje membrana prema vrsti operacije za koju služe.

## PROIZVODNJA MEMBRANA

Među osnovnim sirovinama za proizvodnju membrana (tabl. 2) najvažniji su organski polimeri. To mogu biti oplemenjene prirodne ili sasvim sintetske tvari. Proizvodnja membrana, osobito gustih, najčešće je povezana s otapanjem tih tvari i njihovim ponovnim dobivanjem iz otopine uklanjanjem otapala, pa je za to jednako važan i izbor otapala prikladnih svojstava. Osim izdvajanjem njihovih materijala iz otopine, membrane se proizvode i reakcijskim postupcima.

Tablica 2  
OSNOVNE SIROVINE ZA PROIZVODNJU MEMBRANA

Materijali za proizvodnju	
gustih membrana	poroznih membrana
Celuloza	Celuloza
Esteri celuloze	Esteri celuloze
Polialkeni	Polipropilen
Poliamidi	Polikarbonati
Poliimidi	Politetrafluoretilen
Polialkoholi	Polivinilklorid
Polisulfoni	Specijalno staklo
Kopolimeri vinilklorida	Porculan
Silikonske gume	Volfram, specijalne legure

Uz te postupke svojim se specifičnostima u proizvodnji membrana ističe dobivanje poroznih membrana i dobivanje membrana od ionskih izmjenjivača (v. *Izmjena iona*, TE 6, str. 576).

Zasebno područje proizvodnje membrana jest njihovo oblikovanje u različite forme i module.

**Dobivanje membrana iz otopina** izvodi se ili isparivanjem otapala, ili isparivanjem kombiniranim s izmjenom otapala tih otopina s nekim drugima (sredstvima za precipitaciju polimera). To se često, ne sasvim opravdano, naziva inverzijom faza.

Dobivanje membrana *isparivanjem otapala* iz već priređenih otopina polimera obično je jednostavno izlivanje otopina na

podlogu pomoću nekog uređaja s dugim procjepima, pa puštanje isparivanju otapala na zraku. Svojstva membrane koja zaostaje nakon toga mogu znatno varirati različitim uvjetima, među ostalim sastavom otopine, brzinom isparivanja, relativnom vlažnošću okolišnog zraka, završnom obradom (temperiranjem, kemijskom obradom).

Za formiranje pora i time povećanje permeabiliteta membrana dobivenih isparivanjem važna je vlažnost okolišnog zraka koja vlada tokom procesa, posebno kad je voda jako sredstvo za precipitaciju polimera. Temperiranjem ili razvlačenjem pojačava se kristalnost materijala polimernih membrana, a uz to se smanjuje njihov permeabilitet.

Za dobivanje ultratankih membrana, potrebnih u proizvodnji asimetričnih membrana, služe razrijeđene otopine polimera i postoji nekoliko postupaka isparivanjem. Po jednom postupku, u otopinu polimera uranjaju se čiste staklene ploče i zatim polako izvlače. Nakon isparivanja otapala membrane se skidaju s ploča uranjanjem u vodu. Po jednom drugom postupku, otopina polimera se izliva na površinu sredstva za taloženje (obično vodu). Pri tom za primjereno rasprostiranje otopine po površini otapalo smije biti samo ograničeno topljivo u sredstvu za taloženje.

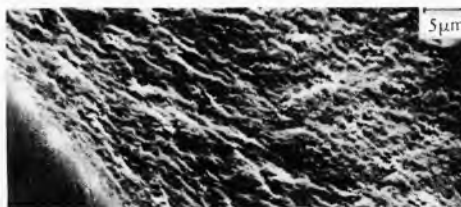
U tehnici proizvodnje membrana tim postupcima teško je svladati neke probleme, npr. dobivanje neporoznih ultratankih membrana i komplikacije pri nanošenju tih membrana na nosioce. Ti se problemi mogu izbjeći primjenom izravnog formiranja membrana na nosiocu. Pri tom se može spriječiti prodiranje otopine polimera u pore podloge međuslojem, npr., poliakrilne kiseline.

Dobivanje membrana *inverzijom faza* također obuhvaća izlivanje otopina polimera na podloge kroz procjepe ili rakelima. Zatim se djelomično ispari otapalo. Time se otopina razdvoji u tzv. *koacervat* (dvije još uvijek kapljevite faze, od kojih je jedna, kontinualna, bogata polimerom, a druga bogata otapalom, dispergirana u kontinualnoj u kapljicama), pa se fiksira uranjanjem u sredstva za taloženje (najčešće vodu) koja se moraju potpuno miješati s otapalom. Pri tom se od disperzne faze formiraju vakuole, a od kontinualne kostur membrane.

Mehanizam stvaranja membrana tim procesom određen je okolišnom temperaturom, temperaturom i sastavom otopine, trajanjem isparivanja na zraku, brzinom izlivanja, te svojstvima taložne kupke.

Među ostalim, na taj se način mogu dobiti i membrane od acetata celuloze. Pri tom se otopini polimera dodaju i druga kapljevita sredstva za modificiranje svojstava, te čvrsta sredstva za bubrenje, npr. magnezij-perklorat, kadmij-bromid, kalij-jodid, natrij-jodid, natrij-klorat, dvobazične i trobazične karboksilne kiseline.

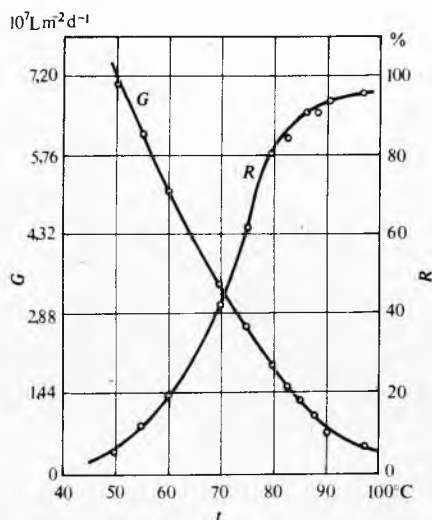
Za razliku od postupka isparivanjem, tim se postupkom dobivaju membrane s velikim volumenom unutrašnjih šupljina. Oblici i dimenzije tih šupljina (sl. 7) variraju između dva



Sl. 7. Snimka graničnih struktura membrana dobivenih inverzijom faza. a pjenasta struktura jedne membrane od acetata celuloze (gornja strana), b prstasta struktura jedne membrane od poliamidskog materijala (donja strana)

granična slučaja, pjenaste i prstaste strukture, već prema sastavu otopine polimera i modifikacijama uklanjanja otapala.

Svojstva tih membrana mogu se dalje modificirati temperiranjem. Time im struktura postaje gušća i smanjuje se njihov sadržaj vode, pa im opada permeabilitet, ali raste selektivitet. Intenzitet tih učinaka to je veći što je temperatura temperiranja veća (sl. 8) i što ono duže traje. Obično ne traje više od 10 min, a pretjerano temperiranje čini membrane ireverzibilno nepropusnim. Slično može djelovati i temperatura na kojoj se vodi membranski proces. Tako, npr., neki proizvođači



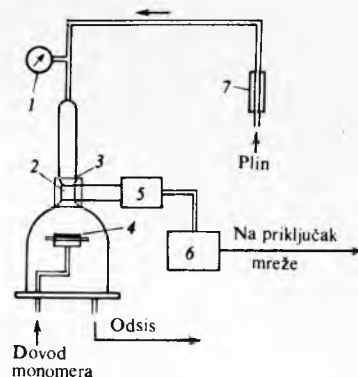
Sl. 8. Međuzavisnost permeabiliteta  $G$ , retencije  $R$  i temperature temperiranja  $t$  jedne membrane od acetata celuloze u permeaciji otopine  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  NaCl, pod  $10 \text{ MPa}$ , na  $293 \text{ K}$

membrana za desalinaciju reverznom osmozom propisuju  $298 \text{ K}$  kao maksimalnu dopuštenu temperaturu procesa. Ipak, iz razrijeđenih otopina acetata celuloze (maseni udjel 5%) u smjesi lakohlapljivog otapala i najmanje jednog hlapljivog sredstva za formiranje pora (koje nije otapalo, npr. etanola, izopropanola, trimetilkarbonila, vode), ili sredstva za bubrenje, dobiju se membrane koje bez štete podnose sušenje.

Na sličan način mogu se dobiti membrane od potpuno sintetskih polimera, npr. linearnih aromatskih poliamida iz otopine u dimetilacetamidu sa 5% litij-klorida. Nakon izlivanja otapalo se ispari na mnogo višoj temperaturi ( $378 \text{ K}$ ), pa se koacervat koagulira vodom ( $\sim 3 \text{ h}$ ). Permeabilitet tako dobivenih membrana poboljšava se reakcijama umrežavanja (npr. s aldehidima, poliaminima, polizocijanatima) ili ozračivanjem  $\gamma$ -zrakama.

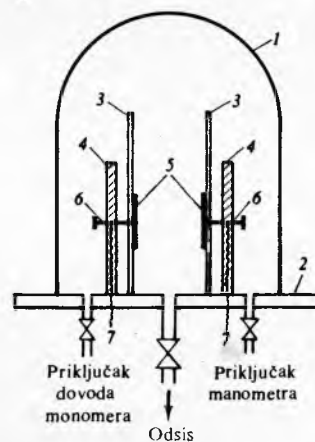
**Reakcijski postupci proizvodnje membrana** služe za dobivanje višeslojnih proizvoda i proizvoda s ultratankim aktivnim opnama. Tako se polietaramske membrane dobivaju polikondenzacijskim reakcijama na graničnim površinama. Pri tom se na neku membranu od polisulfonskog materijala, koja služi za nosač, nanese tanak sloj vodene otopine epiklorhidrinetilendiamina i na to sloj u vodi netopljive otopine izoftalildiklorida. Na granici tih slojeva stvara se membrana debela  $25\text{--}50 \text{ nm}$ . Nakon formiranja suši se na temperaturi višoj od temperature okoliša.

Vrlo su rašireni reakcijski procesi proizvodnje membrana već spomenutom polimerizacijom u plazmi s tinjajućim izbijanjem. Za to postoje i elektroodni i bezelektroodni postupak. U bezelektroodnom postupku (sl. 9) sustav se prethodno evakuira do rezidualnog tlaka reda veličine  $10^{-1} \text{ Pa}$ , pa se uvodi para monomera (to može biti npr. 4-vinilpiridin, 2-metilstirol,  $N$ -vinilpirolidon, akrilonitril, vinilidenklorid) do tlaka od  $\sim 10 \text{ Pa}$  u sustavu. Zatim se tlak u sustavu poveća na  $20\text{--}30 \text{ Pa}$  dodavanjem argona ili dušika, te povećava snaga generatora do pojave izbijanja. Trajanje reakcije pod odabranim uvjetima određuje se vremenom potrebnim da se na podlošku stvori opna od polimera.



Sl. 9. Shema aparature za polimerizaciju u plazmi bez elektroodnog izbijanja. 1 mjerlač tlaka, 2 elektrode za kapacitivnu pobudu izbijanja, 3 ekran visokonaponskog zračenja, 4 podloška, 5 sustav za uskladjivanje, 6 visokonaponski generator, 7 mjerlač protoka

U sustavu za polimerizaciju u plazmi elektroodnim izbijanjem (sl. 10) razmak među elektroodima može biti  $5\text{--}40 \text{ mm}$  uz frekvencije  $5 \cdot 10^{-5}\text{--}2 \text{ MHz}$ . Proces se vodi pod tlakovima para  $0,01\text{--}1 \text{ kPa}$ . Opna nastaje na jednoj i na drugoj elektrodi. Za razliku od bezelektroodnoga, nedostatak je elektroodnog postupka što su dimenzije i oblik proizvoda vezani za dimenzije i oblik elektroda.



Sl. 10. Shema aparature za polimerizaciju u plazmi s elektroodnim izbijanjem. 1 poklopac, 2 podnica, 3 zaštitni ekran, 4 otporski potporanj, 5 elektrode, 6 regulacijski vijci, 7 napojni vodiči

**Dobivanje poroznih membrana** također obuhvaća postupak inverzije faza. Najvažnije porozne membrane koje se proizvode tim postupkom jesu neke od membrana za reverznu osmozu i ultrafiltraciju. Proizvodnja membrana od acetata celuloze iz te skupine, namijenjenih ultrafiltraciji, razlikuje se od proizvodnje tih membrana za reverznu osmozu time što ne obuhvaća temperiranje. Za formiranje pora otopinama se, koje služe za proizvodnju tih membrana, dodaju litij-klorid ili litij-nitrat, organske tvari ili sredstva za bubrenje. Nosioci za te svrhe prije svega su aromatski poliamidski i polisulfonski materijali.

Porozne membrane mogu se dobiti i iz gustih filmova nitroceluloze ili polietilena s prikladnim sredstvima za bubrenje, npr. etanolom, ksilenolima.

Nukleoporne membrane najčešće se dobivaju zračenjem uranom. Za jetkanje nakon ozračivanja najviše se upotrebljava natrijeva lužina. Sirovine od kojih se dobivaju te membrane mogu biti poliesteri, polimetilakrilati, esteri celuloze, ali najbolji se rezultati dobivaju sa sirovinama od polikarbonata.

Polielektrolitske otopine od kojih se dobivaju ionogene gelne membrane mogu biti polianionski soli (npr. soli alginske kiseline, karboksiceluloze, karboksimetilceluloze), ili polikation-ski soli (npr. soli poliglukoamina, polietilendiamina). Otopine elektrolita kojima se tretiraju ti soli moraju sadržavati prikladne protuione, koji pri tom difundiraju u sole. Time se smanjuje gustoća naboja polielektrolita, pa se soli dehidrati-

raju, što ima za posljedicu geliranje uz formiranje pora. Nastali geli mogu se umrežavati s vinilskim monomerima.

Porozne membrane od regenerata celuloze, osobito važne za hemodijalizu, dobivaju se procesima vrlo sličnim nekim postupcima proizvodnje kemijskih celuloznih vlakana: postupkom viskoze, bakar-oksidi-amonijačnim (Cuoxam) postupkom. Modificiraju se razvlačenjem.

Porozne membrane od netopljivih polimera, npr. politetrafluoretilena, dobivaju se sinteriranjem praha, kao i neke metalne.

Osim sinteriranjem praha, vrlo porozne metalne membrane, s vrlo uskom raspodjelom širine pora, dobivaju se od legura izluživanjem ili destilacijom, ili sublimacijom jednog od sastojaka. Obično je promjer njihovih pora 0,1...5  $\mu\text{m}$ , ali izgleda da može biti i manji.

Staklene membrane najviše se proizvode u obliku poroznih šupljih vlakana ili kapilara. Za to se priređuju taline stakla sa 65...86% silicij-oksida, 10...30% bor(III)-oksida, 4...5% natrij-oksida (tzv. Vycor-stakla). Postupak obuhvaća izvlačenje šupljih vlakana slično kao i u proizvodnji anorganskih tekstilnih ili izolacijskih materijala, temperiranje na 723...873 K, pri čemu se u materijalu vlakana razdvajaju silikatna i borasilikatna faza, te izluživanje borasilikatne faze razrijeđenim kiselinama, čime u stijenkama nastaju pore. Od tih se membrana mogu dobiti nanese membrane za reverznu osmozu termičkom ili kemijskom obradom silanima, čime se modificira širina pora.

Za dobivanje dinamičkih membrana na poroznim podlogama upotrebljavaju se vrlo razrijeđene koloidne otopine hidroksida metala ili polimera. Postupci dobivanja i regeneracije tih membrana vrlo su jednostavni. Tako se, npr., dinamičke membrane s aktivnom opnom od poliakrilne kiseline za reverznu osmozu mogu dobiti tlačnom filtracijom (na ~8 MPa) otopine od 100 na 10<sup>6</sup> dijelova i 0,05% soli u vodi, kroz neki miliporni filter, s porama širine ~25 nm, za vrijeme od 4...6 h. Za ultrafiltraciju na visokim temperaturama proizvode se dinamičke membrane od cirkonij(IV)-oksida na ugljičnim poroznim nosiocima.

Porozne membrane od ugljika za plinsku permeaciju izrađuju se u obliku cijevi ekstrudiranjem smjese finodispergirano ugljena, polietilena i akrilnitril-butadienskog lateksa, pa sporim zagrijavanjem do 1023 K.

**Dobivanje membrana od izmjenjivača iona** priređivanje je opni od netopljivih polielektrolita s velikim koncentracijama čvrstih iona, koje su permselektivne za ione, ili otapala, ili soli, već prema prirodni mehanizma prijenosa tvari u njima.

Prijenos iona kroz te membrane moguć je, dakako, samo pod utjecajem istosmjernog električnog polja (pri elektrodijalizi), a prijenos otapala pod utjecajem Donnanova membranskog učinka. Ti se procesi mogu odvijati u membranama od kationskih ili anionskih izmjenjivača. One se dobivaju od uobičajenih smola za ionsku izmjenu, a prema sastavu klasiraju se u homogene, heterogene i interpolimerne membrane.

Pod *homogenim membranama* razumijevaju se membrane od manje-više jednog materijala. *Heterogene membrane* sastoje se od smjelenih izmjenjivača iona i nekog veziva. *Interpolimerne membrane* također su heterogene, ali s mikroskopski finom disperzijom izmjenjivača iona.

Skupini membrana od izmjenjivača iona pripadaju još i amfoterne membrane za piezodijalizu, jer zbog toga istodobno imaju i svojstva kationskih i anionskih izmjenjivača iona. To su tzv. *mozaičke membrane*.

Najjednostavnije se homogene membrane od izmjenjivača iona dobivaju inverzijom faza (npr. neke membrane od acetata celuloze), ali najčešće polimerizacijom, ili polikondenzacijom.

Tako se uobičajene homogene membrane mogu dobiti kopolimerizacijom stirena i divinilbenzena, ponekad i drugih komonoma, ili u prisutnosti plastifikatora među malo razmaknutim pločama, pa uvođenjem ionogenih skupina u proizvod, npr., za dobivanje kationskih izmjenjivača sulfoniranjem, ili, za dobivanje anionskih izmjenjivača klometiliranjem, pa aminiranjem u kvarterne amonijske skupine.

Osim tih, poznate su homogene membrane od izmjenjivača iona izrađene od polistirenskih i polietilenskih folija sulfoniranjem. Kemijski i termički postoje homogene membrane od izmjenjivača iona izrađuju se od nafiona (kopolimerizata tetrafluoretilena i perfluorsulfonileksidetera).

Glavni nedostatak homogenih membrana od ionskih izmjenjivača jest mala čvrstoća, koja se ublažuje potpornim tkivima.

Heterogene membrane od izmjenjivača iona čvršće su, ali im je i električni otpor veći. Ta su im svojstva to izrazitija što im je veći sadržaj veziva. Aktivne su im komponente također kopolimeri stirena i divinilbenzena, a veziva mogu biti polietilen, polistiren, polivinilklorid, polivinilidenfluorid ili derivati celuloze. Također se dobivaju iz otopina (koloidnih otopina aktivne komponente u otopini veziva), ali i valjanjem s vezivom.

Interpolimerne membrane od izmjenjivača iona također se dobivaju iz otopina nekog polielektrolita (npr. polistirensulfonske kiseline) i nekog inertnog polimera (npr. smjese poliakrilnitrila i polivinilklorida) u nekome prikladnom otapalu (npr. dimetilsulfoksidu, dimetilformamidu).

Mozaičke membrane dobivaju se postupcima koji omogućuju nastajanje uskih područja obiju vrsta izmjenjivača iona. Jedan od tih postupaka obuhvaća izmjenu iona jednog kiselog linearnog elektrolita, npr. akrilne kiseline s nekim bazičnim izmjenjivačem iona, pa fiksiranje tog elektrolita u kostur izmjenjivača polimerizacijom, te ugradnju proizvoda polimerizacije u inertno vezivo kao u proizvodnji heterogenih membrana.

Mozaičke membrane mogu se također dobiti i miješanjem nekih kationskih i anionskih izmjenjivača iona, pa umrežavanjem, ili postupcima na osnovi ozračivanja. Jedan takav postupak obuhvaća maskiranje politetrafluoretilenskih opni nekom mrežom, pa ozračivanje i zatim ugradnju akrilne kiseline na ozračena mjesta, te neutralizaciju viška kiseline, a nakon toga ponovno ozračivanje, te ugradnju 4-vinilpiridina.

**Oblikovanje membrana** može se klasirati u dobivanje plosnatih i cijevnih proizvoda. Iz skupine cijevnih membrana obično se posebno izdvajaju kapilare i šuplja vlakna. Granice među kapilarama i šupljim vlaknima od membranskih materijala nisu oštre. U prve se ubrajaju proizvodi promjera 0,2...2 mm. Promjeri su šupljih vlakana od membranskih materijala 40...500  $\mu\text{m}$ .

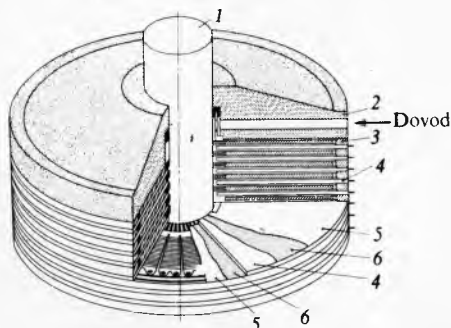
Među oblikovanim membranama sve su važniji sklopovi već priređeni za jednostavno i brzo ugrađivanje u procesnu aparaturu, tzv. *membranski moduli*.

*Oblikovanje plosnatih membrana* prije svega obuhvaća proizvodnju traka. To je najjednostavnije u proizvodnji neojaćanih traka. Obično je princip tog oblikovanja isti kao u proizvodnji plastičnih folija: izlivanje otopine iz jedne duge sapnice na valjak ili beskrajnu traku od metala ili umjetne smole. U proizvodnji membrana inverzijom faza na taj način podloga se s izlivenim filmom još vodi kroz taložnu kupku. Očvrsnute trake skidaju se s tih podloga i dalje obrađuju (drugim kupkama, termički itd.).

U proizvodnji ojačanih traka od membranskih materijala tim postupcima još se između filma i podloge ulaže traka od potpornog tkiva. Pri tom viskozitet otopine polimera mora biti primjeren sposobnosti nosača da se prožima, a skvrčavanje tog materijala pri temperiranju mora biti primjeren skvrčavanju aktivnog sloja.

Osim na taj način, trake se od membranskog materijala mogu proizvoditi i zaranjanjem prikladno oblikovanih nosača u otopinu za lijevanje.

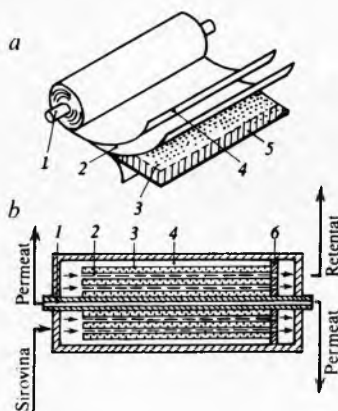
U dobivanju pretfabriciranih proizvoda preradbom tih traka proizvodnja membrana obično se ograničuje na dobivanje plo-



Sl. 11. Shema konstrukcije pločastog membranskog modula. 1 svornjak, 2 priručnik, 3 držač za razmak, 4 nosači membrane, 5 membrane, 6 filter-papir

snatih membrana jednostavnog oblika, te pločastih (sl. 11) i smotanih modula.

Zbog razmjerno velike površine njihovih membrana u jedinici volumena sklopa ( $300 \dots 800 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ) više se upotrebljavaju smotani moduli. Proizvodi se dosta mnogo njihovih tipova, koji se uglavnom razlikuju samo načinom na koji su namotani. Principi su njihova djelovanja manje-više jednaki kao i u najjednostavnijim tipovima (sl. 12). To su zamoci od dvije membrane i drenažnog sloja među njima, učvršćeni na cijev za odvod permeata. Za stvaranje međumembranskih kanala ti se paketi namataju zajedno s trakom od mrežastog materijala (separatorom). Pri namatanju membrane se rubno sljepljuju s drenažnim slojem. U pogonu sirovina ulazi aksijalno u međumembranske kanale, a permeat se spiralno gublje dok ne dospije u cijev za odvod, gdje se također gublje aksijalno. Da se spriječi teleskopsko razvlačenje modula pod utjecajem radnog tlaka, njegov suprotni kraj oslonjen je u aparatu na pregradnu stijenku (fiksator) koja je perforirana da bi mogao istjecati retentat.

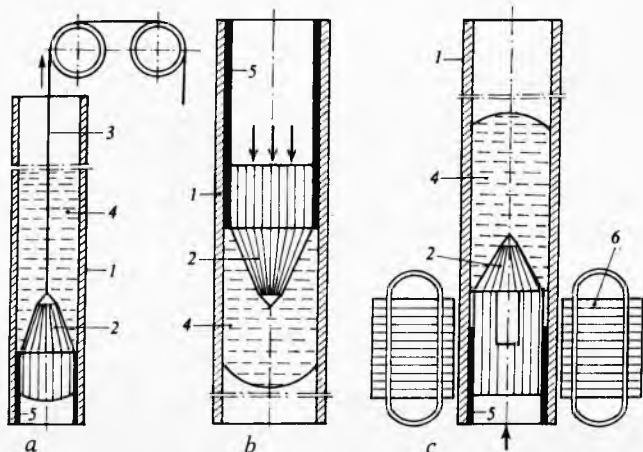


Sl. 12. Principi izradbe (a) i funkcioniranja (b) jednog jednostavnog smotanog membranskog modula. 1 cijev za odvod permeata, 2 membrana, 3 drenažni sloj, 4 separator od mrežastog materijala, 5 oblast sljepljivanja, 6 perforirani fiksator

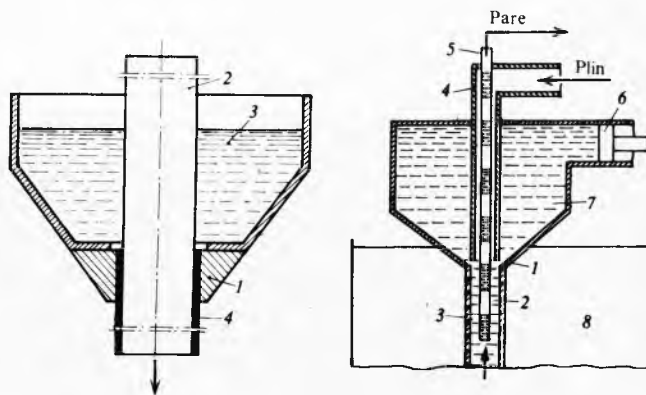
Složenije oblikovanje plosnatih membrana obično se obavlja na mjestu upotrebe. Tu se membrane oblikuju prema obliku aparata za membranski proces.

Oblikovanje cijevnih membrana moguće je iz otopine polimera intermitentnim i kontinualnim postupcima. Također je moguće i od plosnatih metalnih traka.

Najjednostavniji postupci dobivanja cijevnih membrana intermitentnim postupcima jesu različite varijante izvlačenja stožasti



Sl. 13. Principi proizvodnje cijevnih membrana iz otopine izvlačenjem utegom pomoću gipke vuče (a), pod utjecajem njegove vlastite težine (b) i gibanja pomicanjem elektromagneta (c). 1 cijevna šablona, 2 stožasti uteg, 3 uže, 4 otopina polimera, 5 sloj od kojega se formira membrana, 6 elektromagnet

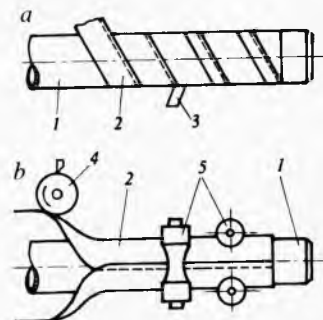


Sl. 14. Princip nanošenja otopine polimera na vanjsku površinu potporne cijevi od drenažnog materijala u proizvodnji cijevnih membrana. 1 kružna sapnica, 2 potporna cijev, 3 otopina polimera, 4 sloj od kojega se formira membrana

Sl. 15. Princip kontinualne proizvodnje cijevnih membrana iz otopine izlivanjem u taložnu kupku. 1 uređaj s kružnom sapnicom, 2 komora za uklanjanje otapala, 3 membrana, 4 cijevna šablona, 5 cijev za odvođenje taložne kapljavine, 6 stap, 7 otopina polimera, 8 taložna kupka

stim utegom (sl. 13). Nakon izvlačenja i provedbe uobičajenih daljih operacija proizvodnje gotove se membrane vade iz cijevi i zaštite omatanjem drenažnim materijalom. Međutim, praktičnije je nanošenje otopine na već formirane potporne cijevi od drenažnog materijala. Za nanošenje na vanjsku površinu stijenki tih cijevi (sl. 14) služe uređaji s kružnim sapnicama. Za nanošenje na unutrašnju površinu stijenki te se cijevi napune otopinom, pa se nakon nekog vremena ona ispusti, ili istjera propuhivanjem zrakom.

Jedan od kontinualnih postupaka proizvodnje cijevnih membrana iz otopine jest izlivanje kroz kružne sapnice u taložnu kupku (sl. 15). Pri tom je vanjski rub sapnice zaronjen u taložnu kapljevину. Plin (zrak) se tlači u komoru za otparivanje otapala kroz cijevnu šablону. Razina taložne kapljavine u komori regulira se tlakom plina. Plin s parama otapala i česticama taložne kapljavine odvodi se kroz cijev provučenu kroz šablону. U tom je postupku i regulacija debljine i vremena sušenja membrane moguća samo tlakom plina. Zbog toga nastaju teškoće koje ograničuju primjenu postupka na proizvodnju cijevnih membrana malog promjera ( $3 \dots 5 \text{ mm}$ ).



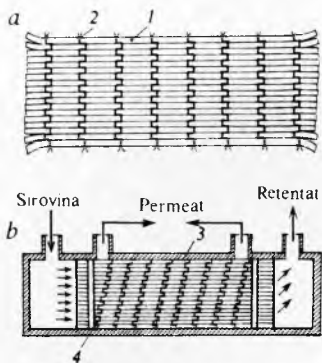
Sl. 16. Principi kontinualne proizvodnje cijevi od plosnatih membranskih i potpornih materijala namatanjem (a) i uzdužnim preklonim spajanjem (b). 1 trn, 2 traka od membranskog materijala, 3 samoljepljiva traka, 4 disk za močenje sredstvom za zaljepljivanje šava, 5 valjcići za zaljepljivanje i transport

Za kontinualnu proizvodnju cijevnih membrana i njihovih nosača od traka služe postupci stičnim namatanjem i preklonim uzdužnim spajanjem (sl. 16). U prvom postupku traka se spiralno namata na cilindrični trn, a stik rubova namotaja zaljepljuje samoljepljivom trakom, ili trakom od istog materijala namočenom otopinom istog polimera. U drugom postupku jedan se rub trake kontinualno maže sredstvom za zaljepljivanje, pa se traka svija oko trna tako da se namazani rub preklopi nenamazanim. Spoj se dovršava tlačenjem valjcima i daljom obradom. Valjci služe i za prijenos s trna.

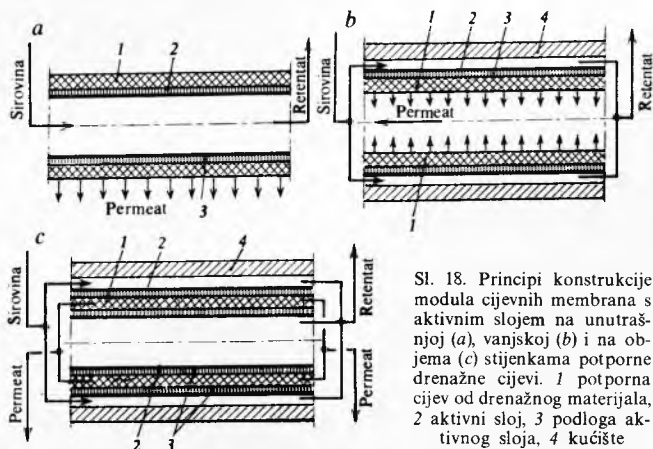
Namjesto modula od cijevnih membrana upotrebljavaju se i jednostavni, nepoduprti snopovi cijevi manjeg promjera ( $3 \dots 5 \text{ mm}$ ) povezani nekom gipkom vezom (sl. 17a), koji se u aparatima učvršćuju čelnim razvodnim stijenkama zaljepljiva-



njem (sl. 17b). Konstrukcije modula cijevnih membrana (sl. 18) razlikuju se već prema tome da li su im aktivni slojevi na vanjskoj ili unutrašnjoj površini stijenke potporne drenažne cijevi, ili su kombiniranog tipa.



Sl. 17. Shema snopa cijevnih membrana (a) i princip njegova ugradivanja u aparat (b). 1 cijevni element, 2 gipka veza, 3 kućište aparata, 4 razvodna čelna stijenka



Sl. 18. Principi konstrukcije modula cijevnih membrana s aktivnim slojem na unutrašnjoj (a), vanjskoj (b) i na objema (c) stijenkama potporne drenažne cijevi. 1 potporna cijev od drenažnog materijala, 2 aktivni sloj, 3 podloga aktivnog sloja, 4 kućište

Prednosti konstrukcije modula (prema sl. 18a) jesu jednostavnost i zbog toga niska cijena, što oni pružaju razmjerno mali otpor permeaciji i što je ona u njima jednolična, što se lako čiste i što su njihove membrane razmjerno dobro zaštićene. Njihovi su nedostaci u tome što im je aktivna površina razmjerno malena i što zahtijevaju veliku točnost unutrašnjeg promjera potporne cijevi, a ne dopuštaju vizualnu kontrolu formiranja membrane. Moduli konstrukcije prema sl. 18b nemaju tih nedostataka, ali su skuplji zbog toga što moraju imati kućište, teže se čiste i hidraulički su nepovoljniji. Iste, još izrazitije nedostatke imaju moduli kombiniranog tipa (sl. 18c). Jedina im je prednost razmjerno velika površina aktivnog sloja ( $1,6 \dots 1,8$  površine drugih cijevnih modula jednakog promjera).

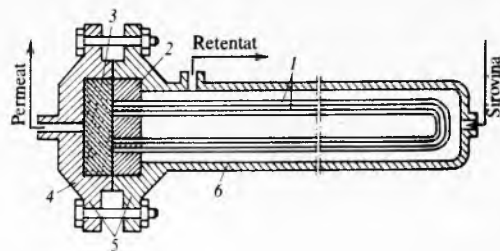
Dobivanje membrana od kapilara i šupljih vlakana postaje sve važnije, prije svega zbog toga što ti proizvodi imaju vrlo veliku aktivnu površinu. Tako moduli i aparati s membranama od šupljih vlakana imaju aktivnu površinu  $2 \cdot 10^4 \dots 3 \cdot 10^4 \text{ m}^2$  po  $\text{m}^3$  njihova volumena.

Kapilarne membrane obično se dobivaju jednakim postupcima kao i uske cijevne membrane (v. sl. 15), a također se mogu upotrijebiti u snopovima spojenim gipkim vezama, bez posebne potpore (v. sl. 17). Podnose tlakove do  $\sim 1 \text{ MPa}$ , pa se najviše upotrebljavaju za ultrafiltraciju.

Dobivanje je membranskih šupljih vlakana od svih membranskih materijala slično, kao i već spomenuto izvlačenje staklenih, ispredanju tekstilnih vlakana (v. *Pređenje*). Provedljivo je i mokrim i suhim postupkom, te iz taline. U središtu sapnica za pređenje tih vlakana nalaze se šuplje igle kroz koje se propuhuje inertni plin da se spriječi kolabiranje vlakana. Potreban promjer vlakana postiže se rastezanjem za vrijeme ili nakon ispredanja.

Šuplja vlakna od membranskih materijala općenito podnose veće tlakove nego kapilare, pa se mnogo upotrebljavaju za reverznu osmozu.

Dalja prednost membrana od kapilara i šupljih vlakana jest što omogućuju dosta jednostavnu konstrukciju različitih tipova modula i aparata. Jedna od tih mogućnosti, koja se često iskorisćuje, jest sa snopom svijenim u obliku slova U (sl. 19). Za ugrađivanje u module krajevi se membrana od šupljih vlakana i kapilara sljepljuju. Sljepljivanje krajeva kapilara provodi se u tlačnim posudama, a sljepljivanje krajeva šupljih vlakana centrifugalnim lijevanjem. Međutim, veliki je nedostatak membrana od kapilara i šupljih vlakana što im je permeabilitet mnogo manji od permeabilitea drugih membrana i što se lako začepljuju.



Sl. 19. Princip konstrukcije jednog aparata s membranskim modulom od snopa šupljih vlakana svijenog u obliku slova U. 1 snop, 2 ploča, 3 porozna podloška, 4 poklopac, 5 prirubnički spoj, 6 kućište

Kapilarne membrane često se proizvode od poliamida. Za proizvodnju šupljih vlakana prikladni su materijali celuloza i njeni derivati, poliamidi, polikarbonati, polibenzimidazoli, silikoni i polisulfoni.

## MEMBRANE ZA SEPARACIJSKE OPERACIJE

Brzi razvoj primjene reverzne osmoze i ultrafiltracije u kemijskoj i prehrambenoj industriji, industriji preradbe nafte, biologiji i medicini, te u obradi vode (pripremi procesnih voda, čišćenju otpadnih voda i desalinaciji) u posljednje vrijeme odrazio se i u brzom širenju proizvodnje membrana za te operacije. Te membrane brojem komercijalnih i pokusnih tipova danas premašuju sve ostale. Istodobno razvoj membrana za dijalizu i elektrodijalizu bio je mnogo sporiji. Nešto brže je raslo značenje membrana za plinsku permeaciju.

Membrane za reverznu osmozu dosta se proizvode od acetata celuloze (tabl. 3) i poliamida (tabl. 4). Glavni nedostaci membrana i modula od poliamidnih materijala jesu njihova dosta mala postojanost prema temperaturi i kiselosti, odnosno bazičnosti sredine. Obično su upotrebljive samo do  $30^\circ \text{C}$ , ili  $35^\circ \text{C}$ , te unutar granica  $\text{pH } 4 \dots 11$ , pa i užih ( $5 \dots 9$ ).

Za reverznu osmozu do  $54^\circ \text{C}$ , odnosno  $60^\circ \text{C}$  upotrebljive su membrane od sulfoniranih polipropilenoksidnih, odnosno polipropilenskih materijala. Prema kiselinama i lužinama dosta su otporne membrane od poliuretanskih i polifuranskih materijala (pri  $\text{pH } 2 \dots 12$ ). Osim toga, uz razmjerno visoki permeabilitet ( $\sim 500$ , odnosno  $\sim 1000 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) one imaju i veliku moć retencije soli (99,6% pri ispitivanju otopinom NaCl koncentracije 3,5%).

Za vrlo oštre uvjete provođenja reverzne osmoze upotrebljavaju se membrane od staklenih šupljih vlakana. Osim što su otporne prema kemijskim utjecajima i visokim temperaturama, one podnose i visoke tlakove procesa ( $10 \dots 12 \text{ MPa}$ ). Moć retencije soli tih membrana obično je  $83 \dots 98\%$ .

Veliku moć retencije soli (više od 99%) uz visoku otpornost pod tlakom imaju neke membrane od polibenzimidazolnih i metoksiliranih poliamidnih materijala. Slična svojstva imaju i neke membrane od kopolimera vinila.

Osim tih, za reverznu osmozu još se upotrebljavaju i neke druge membrane od polimernih materijala, npr. fluorpolimera (nafionskih i permionskih materijala), polimera vinila (polivinilpirolidonskih i materijala na osnovi polivinilklorida). Glavni nedostatak tih membrana jest njihov vrlo mali permeabilitet. Naprotiv, vrlo veliki permeabilitet ( $2 \dots 5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ), uz još razmjerno dobru moć retencije soli ( $80 \dots 90\%$ ), imaju neke dinamičke membrane.

Tablica 3

TIPIČNE MEMBRANE I MODULI OD ACETATA (CA) I TRIACETATA (CTA) ZA REVERZNU OSMOZU I NJIHOVA GLAVNA SVOJSTVA

Vrsta membrane (modula)	Uvjeti ispitivanja		Permeabilitet $L m^{-2} d^{-1}$	Retencija soli %
	Tlak	Koncentracija otopine soli %		
	MPa			
Plosnate membrane od CA	4	0,5	220...2500	60...99
Smotani moduli od CA	7	3,5	650	98
Smotani moduli od CTA	7	3,5	550	99
Cijevne membrane od CA	4	0,5	500...2500	50...99
Šuplja vlakna od CA	2	3,5	130	94
Šuplja vlakna od CTA	7	3,5	50	99

Tablica 4

TIPIČNE MEMBRANE I MODULI OD POLIAMIDA ZA REVERZNU OSMOZU I NJIHOVA GLAVNA SVOJSTVA

Vrsta membrane (modula)	Uvjeti ispitivanja		Permeabilitet $L m^{-2} d^{-1}$	Retencija soli %
	Tlak	Koncentracija otopine soli %		
	MPa			
Plosnate membrane od polipiperazinamida	8	1	600	98
Smotani moduli od poliamid hidrazida	7	3,5	500	99
Smotani moduli od aromatskih poliamida	7	3,5	1700	99
Šuplja vlakna od aromatskih poliamida	3	0,15	50	95
Šuplja vlakna od kopoli-amida	6	3	30	98

**Membrane za ultrafiltraciju** razlikuju se od membrana za reverznu osmoznu prije svega većim porozitetom. Osim toga, kako se ultrafiltracija odvija pretežno efektom prosijavanja, selektivitet membrana za nju zavisi isključivo od raspodjele širine pora. (Što je ona uža, to je membrana selektivnija, i

Tablica 5

TIPIČNE MEMBRANE ZA ULTRAFILTRACIJU I NJIHOVA GLAVNA SVOJSTVA

Membrane		Permeabilitet po jedinici tlaka $m^3 m^{-2} d^{-1} MPa^{-1}$	Granice relativnih masa retiniranih molekula
Materijal	Oznaka tipa		
CA	BF 80		$3 \cdot 10^4$
CA	117	0,07...7	$(2...16) \cdot 10^4$
CA	800...500	0,7...2,8	$(0,6...6) \cdot 10^4$
CA	T2/A...T5/A		$(0,1...2) \cdot 10^4$
CA	HFA/100...HFA/300	0,35...20,8	$(1,5...5) \cdot 10^4$
CA	UF 6...UF 100	0,7...7	$(0,6...10) \cdot 10^4$
CTA	PEM	0,3	$5 \cdot 10^4$
CN	121	0,35	$(1...5) \cdot 10^4$
CR	BF 50		$0,5 \cdot 10^4$
CR	115	0,07...7	

Materijali membrane: CA acetat, CTA triacetat, CN nitrat, CR regenerat celuloze.

Tablica 6

RETENCIJA RAZLIČITIH POLIMERA JEDNOM MEMBRANOM OD ACETATA CELULOZE ZA ULTRAFILTRACIJU POD  $\sim 0,3$  MPa

Supstancija koja se retinira	Relativna molekulska masa	Retencija %
Dekstran	20000	47
Dekstran	40000	64
Dekstran	70000	85
Poliakrilna kiselina	20000	92
Pepsin	33000	0
Hemoglobin	65000	100
Bovalbumin	67000	100

obrnutu.) Kemijski sastav materijala membrana za ultrafiltraciju određuje njihovu otpornost prema uvjetima vođenja operacije (npr. prema temperaturi, agresivnosti sredine). Zbog toga što pri ultrafiltraciji razdvajanje ne smije nastupiti unutar membrane, većinom su te membrane asimetrične.

I za ultrafiltraciju mnogo se upotrebljavaju membrane od acetata, ali i od nitrata i drugih derivata, te od regenerata celuloze (tabl. 5). Sve te membrane podnose radne tlakove koji najčešće dolaze u obzir za provedbu ultrafiltracije i obično su postojane na  $30...50$  °C pri pH 3...7. Neke od njih podnose i nešto oštrije uvjete procesa.

Osim tih, za ultrafiltraciju se upotrebljavaju i druge membrane od polimera, npr. kompleksnih polielektrolita, polisulfona, poliakrilata, poliamida. Neke od njih podnose mnogo više temperature i upotrebljive su u mnogo širim područjima pH, npr. neke polisulfonske i do  $115$  °C, u čitavom području pH do 12, ali osjetljivije su prema tlaku. Dopusćeni radni tlakovi obično su im  $0,2...0,7$  MPa.

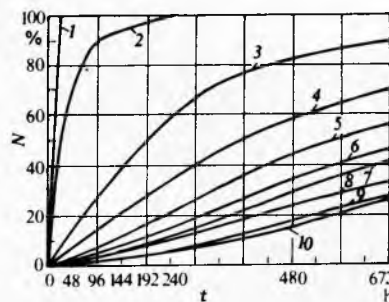
Neke cijevne membrane od ugljena i cirkonij(IV)-oksida podnose skoro sve uvjete koji dolaze u obzir u provedbi procesa ultrafiltracije ( $100$  °C,  $1$  MPa, pH  $1...14$ ).

Pri upotrebi podataka o retencijskoj moći membrana za ultrafiltraciju valja voditi računa da su zavisni od vrste molekula koje sudjeluju u procesu, raspodjele širine pora (tabl. 6) i osim toga od koncentracijske polarizacije. Povećanjem radnog tlaka ne samo što se zgušćuje polarizirajući sloj nego i struktura membrane. Objek te pojave još i smanjuju permeabilitet membrane. Njihovo se djelovanje može samo donekle ublažiti povećanjem brzine strujanja uz površinu membrane.

**Membrane za dijalizu** trebaju imati primjereno visoki permeabilitet i dovoljno usku raspodjelu pora da se osigura potreban selektivitet. Te uvjete ispunjavaju izoporne membrane. Nedostatak nukleopornih membrana u dijalizi jest njihova mala gustoa pora.

Za dijalizu se upotrebljavaju i plosnate, i cijevne, i membrane od šupljih vlakana. Još uvijek su glavni materijali dijalitičkih membrana regenerati celuloze kao što su celofan, kuprofan, nefrofan, modificirani razvlačenjem. Za hemodijalizu upotrebljavaju se i membrane od acetata celuloze, poliakrilnitrila, polikarbonata, polietilenskih folija obradenih *N*-metilpirolidom, kopoliesterskih materijala. U dijalitičke membrane ubrajaju se i opne nekih mikrokapsula.

Pod mikrokapsulama razumijevaju se proizvodi sa česticama srednjih promjera  $1 \mu m...5$  mm, koje se sastoje od opne i jezgre. Među tim proizvodima vrlo su važne mikrokapsule kojima su opne dijalitičke membrane. One se razlikuju već prema tome da li su im membrane propusne ili nepropusne za materijal jezgre.



Sl. 20. Kontrolirano ispuštanje hranjiva iz mikrokapsula gnojiva  $13N/13P_2O_5/21K_2O$ , promjera  $2...4$  mm. *N* udio od ukupnog dušika koji je ispušten, *t* trajanje ispuštanja tog udjela, 1...10 krivulje tog procesa pri upotrebi gnojiva mikrokapsuliranog s masenim udjelom polibutadiena  $1...10\%$

Mikrokapsule prve od tih dviju vrsta sve se više upotrebljavaju za tzv. kontrolirano (produženo i ravnomjerno) djelovanje različitih aktivnih tvari. (Za razliku od djelovanja pri difuziji bez posredovanja membrane, djelovanje je tih tvari iz mikrokapsula dugotrajno i ujednačeno time što postepeno izlaze u okoliš.) Tako se npr. mikrokapslovanjem umjetnih gnojiva može produžiti njihovo djelovanje u zemljištu na cijelo vegetacijsko razdoblje poljoprivrednih kultura (sl. 20), što je često povoljnije od djelovanja nekapslovanog gnojiva.

Na istom principu zasniva se i tzv. depot djelovanje nekih mikrokapstovanih lijekova, te kontrolirano djelovanje mikrokapstovanih insekticida i herbicida. Tako se npr. mikrokapstovanjem proizvoda inače neznatna perzistencija metilparationa (od nekolicke sati na nekolicke dana). Ujedno se smanjuje i njegova opasna visoka toksičnost (na devetinu).

Membrane mikrokapstula s kontroliranim djelovanjem tvari njihovih jezgara ne smiju biti propusne za otapala (uglavnom vodu), barem ne toliko da bi osmozom tlak u njima narastao iznad dozvoljenog napreznja njihovog materijala. Inače bi se kapsule rasprsnule, pa bi prestalo kontrolirano djelovanje.

Mikrokapstule s membranama nepropusnim za tvari njihove jezgre prikladne su i za neke separacijske operacije. Tako se, npr., na taj način mikrokapstovani aktivni ugljen uspješno upotrebljava za dobivanje i čišćenje enzima i antibiotika. Mikrokapstovani enzimi stabilniji su nego slobodni: Među najvažnije preparate te vrste ubraja se mikrokapstovana ureaza. Uz ostalo oni su omogućili napredak u konstrukciji umjetnih bubrega do suvremenog stanja, kojim je obrada pacijenata skraćena sa 6–12 h na 2 h. Membrane tih kapsula moraju biti propusne za vodu, ali ne toliko da osmozom tlak u njima naraste toliko da imobilizira enzime.

**Membrane za elektrodijalizu** isključivo su jednog tipa od tipova membrana za transport iona. Za njihovu funkciju najvažniji su njihov sadržaj izmjenjivih protuiona (kapacitet membrane) i njihov električni otpor.

Prvo se lako može odrediti potpunim zasićivanjem, pa eluiranjem i određivanjem količine izdvojene ionske vrste u eluatu. Rezultati se prikazuju množinom ekvivalentnih jedinki u masi suhe membranske tvari (mmol/g). Tako određeni kapaciteti membrana za elektrodijalizu obično su 0,8–2,8 mmol/g.

Osim od prirode izmjenjivača iona, ili još i veziva, električni otpor tih membrana u pogonu zavisi još i od njihove moći bubrenja (obično ih proizvođači isporučuju sa sadržajem vode 20–50%) i od prirode i koncentracije elektrolita koji se separira operacijom. Obično se određuje u otopinama natrij-klorida koncentracijom 0,1 mol/dm<sup>3</sup>, ali često i druge, pa nisu svi podaci usporedljivi. Izgleda da električni otpor tih membrana mjeren u otopini 0,1 mol/dm<sup>3</sup> NaCl iznosi 5–23 Ωcm.

Osim tih karakteristika, proizvođači navode i druga svojstva njihovih membrana za elektrodijalizu, koja su važna za pogon, npr. dopušteni radni tlak, postojanost prema kemikalijama i oksidaciji.

**Membrane za plinsku permeaciju** načelno mogu biti od bilo kojeg polimera, jer su svi oni manje ili više permeabilni za plinove, a selektivitet njihove permeacije veći je za plinove s nižom kritičnom temperaturom i manjim dimenzijama molekula. Ipak, u izboru materijala za te membrane služe neki kriteriji. Tako su polimerni materijali to povoljniji za te membrane što im je struktura više amorfnja (jer su kristalna područja impermeabilna), i što su manje umreženi (jer to smanjuje brzinu difuzije). Osim toga, svojstva se tih materijala mogu modificirati tokom izradbe membrana. Tako im se može povećati permeabilnost obradom plastifikatorima ili otapalima, i termičkom obradom.

Za plinsku permeaciju najviše se upotrebljavaju šuplja vlakna, ali i plosnati proizvodi od gustih i od poroznih membrana. Osobito su važne membrane bez strukturnih pogrešaka i asimetrične membrane. Od materijala za guste membrane za plinsku permeaciju osobito su prikladni guma i silikonska guma, etilceluloza, polisulfoni, poliakrilnitrili i kopolimeri politetrafluoretilena. Od materijala za porozne membrane za plinsku permeaciju osobito su prikladni anorganski, npr. legure paladija sa srebrom, keramički materijali, Vycor staklo, kojima su promjeri pora 5–30 nm. Osim od tih materijala, porozne membrane za plinsku permeaciju izrađuju se i od polipropilena i polikarbonata.

LIT.: Ju. I. Dytnerški, Rozdielanie mieszanin ciektých za pomoca membran z polimerov. WNT, Warszawa 1970. — R. E. Kesting, Synthetic polymeric membranes. McGraw-Hill, New York 1971. — R. E. Lacey, S. Loeb, Industrial processing with membranes. Wiley-Interscience, New York 1972. — S. Huang, K. Kammermeyer, Membranes in separation. Wiley-Interscience, New York 1975. — Ю. И. Дытнерский, Мембранные процессы разделения жидких смесей. Химия, Москва 1975. — М. Г. Лейбовский, Современное оборудование для мембранных методов разделения смесей. ЦИНТИХимнефтемаш, Москва 1975. — P. Meares, Membrane separation processes. Elsevier, Amsterdam 1976. — S. Sourirajan, Reverse osmosis and synthetic membranes. National Research Council Canada, Ottawa 1977. — Ю. И. Дытнерский, Обратный осмос и ультрафильтрация. Химия, Москва 1978.

**METALNE KONSTRUKCIJE** su sklopovi i konstrukcije u obliku metalnih štapova, ploča, skeleta, sfernih elemenata i drugih konstrukcijskih oblika koji nešto nose, pokrivaju, uskladištavaju ili služe drugim potrebama. To su npr. industrijske građevine, hale i hangari (v. *Hale i hangari*, TE 6, str. 335), visoke građevine, rezervoari, silosi i bunker, cevovodi (npr. v. *Hydroelektrane*, TE 6, str. 370), dalekovodi (v. *Dalekovodi*, TE 3, str. 136), antene (v. *Elektronika, sistemi i uređaji, Antene*, TE 4, str. 603), tornjevi za duboka bušenja (v. *Bušenja na veliku dubinu*, TE 2, str. 552; v. *Nafta*), dizalice, pretovarni kranovi (v. *Prenosila i dizala*), reaktorski sudovi za nuklearne reaktore (v. *Nuklearna energetska postrojenja*) i u hemijskoj procesnoj industriji (v. *Procesna aparatura*) i dr. Za preuzimanje velikih zateznih sila upotrebljava se i čelična užad sastavljena od žica visokovrednog čelika.

Kao materijal za metalne konstrukcije upotrebljavaju se danas čelik i aluminijumske legure. Svaki od tih materijala ima svoje područje primene na kojemu imaju konstrukcijske ili ekonomske prednosti. Čelik je, prema upotrebljenoj količini, glavni materijal za izradu metalnih konstrukcija.

Prve metalne, гвоздене, konstrukcije izrađene su u drugoj polovini XVIII v., a prvi most od živog gvožđa izgrađen je u Engleskoj 1776. godine. Početkom XIX v. građenje mostova doživljava velik polet kombinacijom živog gvožđa, drveta i гвоздених штапова зглобасто vezanih u lančaničice i vešaljke (v. *Lančani mostovi*, TE 6, str. 462). Međutim zbog rušenja takvih mostova u Evropi i Severnoj Americi, koji nisu bili stabilni pri jačim vetrovima, brzo je napušteno njihovo dalje građenje. Oko polovine XIX v. već se grade rešetkasti mostovi raspona većeg od 100 m i puni limeni mostovi sa rasponima do 140 m. Materijal je pudlovanog gvožđa koje se kovanjem prečišćavalo od troske, a zatim valjalo. Od kraja sedamdesetih godina XIX v. počinje primena Thomasova postupka za proizvodnju čelika (v. *Čelik*, TE 3, str. 43), što će omogućiti valjanje većih profila i većih tabli limova ravnomernijeg kvaliteta. U to vreme gradi se most Garabit u Francuskoj (raspon dvožlobnog luka 165 m, niveleta 123 m iznad reke) i most preko moreuza Firth of Forth (tabl. 6), između Engleske i Škotske. Taj rešetkasti most, sa dva srednja otvora od po 520 m i dva bočna od po 210 m, sa visinom iznad stubova od 120 m, značajan je uspeh u građenju čeličnih konstrukcija. Pored raspona, od značaja je obim radova (masa ugrađenog čelika 54 160 t, 6,5 miliona zakavaka, 5000 ljudi u tri smene u toku od 7 godina, 1882–1889). U to doba izgrađena je Kristalna palata u Londonu i Eiffelova kula u Parizu.

Od devedesetih godina u opštoj je upotrebi topljeni čelik koji ima ravnomernija i bolja svojstva od pudlovanog gvožđa. Topljeni čelik, proizveden usavršenijim postupcima, i danas se upotrebljava. Za čelične konstrukcije upotrebljava se tzv. konstrukcijski čelik, i to: čelik ČN 24 (broj predstavlja merodavnu veličinu za proračun konstrukcija, a to je granica velikih izduženja u kp/mm<sup>2</sup> (~240 N/mm<sup>2</sup>), i čelik ČN 36, kao visokovredni čelik za značajnije građevine.

Za savladavanje sve većih i težih zahteva u probnoj su fazi novi niskolegirani, sitnozrni čelici još boljih mehaničkih kvaliteta. Tako je u SAD uveden čelik T1, sa granicom velikih izduženja  $\sigma_v \geq 700$  N/mm<sup>2</sup> i u Japanu čelik sa  $\sigma_v = 800$  N/mm<sup>2</sup>, a u Evropi (Francuska, Nemačka) čelik E 460 sa  $\sigma_v \geq 460$  N/mm<sup>2</sup>; u Jugoslaviji Železarna Jesenice proizvodi tzv. Nioval čelik sa  $\sigma_v \geq 450$  N/mm<sup>2</sup>. Od čelika T1 izgrađen je (1966) viseći most u Lisabonu (72000 t čelika), a od japanskog čelika most u Osaki (1974). U Evropi je npr. most u Rouenu izgrađen 1975. godine od čelika E 460. Takvim čelicima, zajedno sa povećanjem jačine, ostvaren je napredak i u kvalitetu materijala, meren zavrljivošću i otpornošću prema krutom lomu.

Građenje velikih mostova na novim železničkim prugama doprinelo je u drugoj polovini XIX v. razvoju teorije konstrukcija. Osim toga, posle velikih nesreća uvek su revidirana dotadašnja saznanja. Tako je, npr., rušenje 19 čeličnih konstrukcija u Švajcarskoj, između 1882. i 1892. godine, zbog izvijanja pritnutih štapova, diktiralo (1892) reviziju dotadašnjih propisa za proračun takvih konstrukcija. U istom periodu ruši se (1892), za vreme montaže, železnički most preko reke Morave kod Ljubiceva. Sličnu posledicu (1907) imalo je i rušenje montiranog dela velikog mosta preko reke St. Lawrence kod Quebeca u Kanadi, kada se srušilo 15000 t montiranog čelika (sl. 1.).



Sl. 1. Srušeni bočni otvor mosta preko reke St. Lawrence, Kanada (1907)