

# Uklanjanje mikrobioloških parametara ultrafiltracijskim membranama

---

Dragozet, Hrvoje

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:740316>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-29**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

**Hrvoje Dragozet**

**ZAVRŠNI RAD**

**Zagreb, rujan 2019.**

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

**Hrvoje Dragozet**

**UKLANJANJE MIKROBIOLOŠKIH PARAMETARA**  
**ULTRAFILTRACIJSKIM MEMBRANAMA**

**ZAVRŠNI RAD**

**Voditelj rada: doc. dr. sc. Davor Dolar**

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

**doc. dr. sc. Davor Dolar**

**doc. dr. sc. Dajana Kučić Grgić**

**dr. sc. Lidija Furač**

Zagreb, rujan 2019.

*Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije,  
Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za fizikalnu kemiju, akademske godine 2018./2019.*



Vlada  
Republike  
Hrvatske

**Izravna uporaba komunalne otpadne vode za navodnjavanje membranskim tehnologijama  
(ReHOHMem)**

*Projekt se financira u sklopu Programa Vlade Republike Hrvatske za poticanje istraživačkih i razvojnih aktivnosti u području klimatskih promjena za razdoblje od 2015. do 2016. godine*

*\*Sadržaj ove publikacije isključiva je odgovornost Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije*



REPUBLIKA HRVATSKA  
MINISTARSTVO ZAŠTITE  
OKOLIŠA I ENERGETIKE



ministarstvo znanosti  
obrazovanja i sporta



FOND ZA ZAŠTITU OKOLIŠA I  
ENERGETSKU UČINKOVITOST



**HRZZ**  
Hrvatska zaklada  
za znanost

*Zahvaljujem svom mentoru doc. dr. sc. Davoru Dolaru na strpljenju, pruženoj pomoći i vodstvu prilikom izrade ovog rada.*

*Hvala doc. dr. sc. Dajani Kučić Grgić na susretljivosti i što je pružila pomoć pri izradi završnog rada.*

*Od srca zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na pruženoj potpori tijekom studija.*

## SAŽETAK

Komunalne otpadne vode su neizbježan rezultat modernog života, te njihovo pročišćavanje spada u vrlo važne zadatke. Cilj obrade vode je uklanjanje neželjenih elemenata iz vode ili smanjivanje njihove koncentracije kako bi bila primjenjiva za upotrebu ili za ispuštanje u prirodne vodonosnika. U te svrhe se koristila ultrafiltracija (UF) kao jedan od tlačnih membranskih separacijskih procesa.

Primarni cilj ovog rada bio je uklanjanje mikrobioloških parametara te tako ispitati učinkovitost UF membrana prilikom obrade komunalne otpadne vode. Ultrafiltracija je provedena sa sedam membrana: GH, GK, PT, PU, PW, MW i ZW-1. Praćene fizikalno-kemijske karakteristike bile su mutnoća, pH, vodljivost, kemijska potrošnja kisika (KPK), biokemijska potrošnja kisika (BPK<sub>5</sub>) i ukupni dušik (TN). Osim praćenja navedenih karakteristika komunalna otpadna voda je bila podvrgnuta i mikrobiološkoj analizi. Mikrobiološka analiza podrazumijevala je određivanje sljedećih mikrobioloških parametara: ukupne koliformne bakterije, *Escherichiu coli*, *Pseudomonas sp*, ukupan broj bakterija na 37°C i 22°C, fekalnih koliformna te fekalnih streptokoka.

Postupkom ultrafiltracije obrade komunalne otpadne vode zadovoljeni su zakonski uvjeti čime se potvrđuje učinkovitost UF membrana.

**Ključne riječi:** komunalna otpadna voda, ultrafiltracija, membranski separacijski procesi, mikrobiološki parametri

## **ABSTRACT**

Municipal wastewater is an inevitable result of modern life, and its treatment is a very important task. The purpose of water treatment is to remove unwanted elements from the water or reduce their concentration to make it usable or to discharge it to natural aquifers. For this purpose, ultrafiltration (UF) was used as one of the membrane separation pressure processes.

The primary objective of this paper was to remove microbiological parameters and thus to test the efficiency of UF membranes in the treatment of municipal wastewater. Ultrafiltration was performed with seven membranes: GH, GK, PT, PU, PW, MW and ZW-1. The physicochemical characteristics monitored were turbidity, pH, conductivity, chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD<sub>5</sub>) and total nitrogen (TN). In addition to monitoring these characteristics, municipal wastewater was also subjected to microbiological analysis. Microbiological analysis included the determination of the following microbiological parameters: total coliform bacteria, *Escherichiu coli*, *Pseudomonas sp*, total bacterial count at 37 °C and 22 °C, fecal coliforms and fecal streptococci.

Ultrafiltration of municipal wastewater treatment fulfills the legal requirements, which confirms the efficiency of UF membranes.

**Key words:** municipal wastewater, ultrafiltration, membrane separation processes, microbiological parameters



## Sadržaj:

1.UVOD .....	1
2. OPĆI DIO.....	3
2.1. Otpadne vode .....	3
2.1.1 Pročišćavanje otpadnih voda.....	4
2.2. Membranski separacijski postupci.....	5
2.2.1. Ultrafiltracija .....	7
2.3. Membrane .....	8
2.3.1. Klasifikacija membrana .....	9
2.3.2. Vrste membranskih modula .....	10
2.4. Obrada komunalne otpadne vode ultrafiltracijom .....	11
3.EKSPERIMENTALNI DIO .....	14
3.1. Materijali .....	14
3.1.1.Membrane .....	14
3.1.2. Komunalna otpadna voda .....	14
3.2. Uređaji za membransku obradu .....	15
3.2.1. Ostali uređaji za mjerenje .....	16
3.3. Postupak rada.....	17
3.4.Mikrobiološka analiza .....	17
3.4.1. Priprema hranjivih podloga.....	17
3.4.2. Metoda membranske filtracije .....	18
4.REZULTATI I RASPRAVA .....	20
4.1. Mikrobiološki parametri .....	20
4.2. Fizikalno-kemijski parametri.....	24
4.2.1. GH membrana .....	24
4.2.2. GK membrana .....	25
4.2.3. PT membrana .....	25
4.2.4. PU membrana.....	26
4.2.5. PW membrana.....	27
4.2.6. MW membrana .....	28
4.2.7. ZW-1 membrana .....	28
5.ZAKLJUČAK .....	30
6.LITERATURA.....	31

7.POPIS SIMBOLA I OZNAKA.....	33
8.ŽIVOTOPIS .....	35

# 1. UVOD

Voda je jedinstvena i nezamjenjiva prirodna sirovina bez koje život ne bi bio moguć. Svrstava se među obnovljive prirodne izvore u smislu količine vode, ali teško obnovljive u smislu kakvoće vode. Mnogi ljudi ne shvaćaju važnost očuvanja kvalitete vode pa je zbog toga potrebno promijeniti svijest ljudi o odgovornom korištenju vode [1].

Zbog rastućeg broja stanovništva, urbanizacije i industrijalizacije potrošnja vode po stanovniku se u nekoliko posljednjih desetljeća višestruko povećala, pa je u današnjem društvu voda postala visokovrijedno dobro. Načela održivog razvoja i poslovanja nalažu osiguranje što manjih gubitaka sirovina, pa tako i svježih vode. Regeneracija i recirkulacija vode u proces te učinkovitija obrada otpadnih voda prije ispuštanja u okoliš metode su kojima se održivo poslovanje može ostvariti uz pozitivan ekonomski učinak [2].

Membranske tehnologije obrade voda spadaju u najsuvremenije i ekološki održive ("zelene") tehnologije obrade voda, pitkih, industrijskih i otpadnih, koje svojom konkurentnošću sve više potiskuju klasične postupke obrade voda [3]. Membranski procesi su pogodni za uklanjanje velikog broja organskih i anorganskih tvari prisutnih u otpadnim vodama. Prema separacijskom mehanizmu, membrane su mikro (nanofiltracija, NF), mezo (ultrafiltracija, UF) i makroporozni (mikrofiltracija, MF) pregradni slojevi čije je najznačajnije svojstvo polupropusnost. Mehanizam separacije ovisi o brojnim čimbenicima kao što su, primjerice, značajke membrane, uvjeti provedbe procesa, značajke mikrozagađivala te blokiranje membrane. Prednosti membranske separacije su kontinuirana provedba, manji energetske troškovi, lako se kombinira s drugim separacijskim procesima, separacija se izvodi pri blagim uvjetima, membranska svojstva su varijabilna i mogu se podešavati te nema potrebe za aditivima. Membranski postupci kao i svi procesi imaju i svoje mane. Nedostaci su im visoka cijena, kratak životni vijek (između 5 i 10 godina), niska selektivnost, dolazi do koncentracijske polarizacije te taloženje materijala na površini i/ili u porama, što izaziva promjenu radnih svojstava membrane [2].

Cilj rada bio je smanjenje ukupnog broja bakterija uklanjanjem *Pseudomonas sp.*, *Escherichie coli*, koliformnih bakterija i fekalnih streptokoka iz realne komunalne otpadne vode (KOV) ultrafiltracijom. Uz praćenje navedenih mikrobioloških pokazatelja praćeni su neki od glavnih parametara definirani pravilnikom o otpadnim vodama, a to su mutnoća, pH, vodljivost, kemijska potrošnja kisika (KPK), biokemijska potrošnja kisika (BPK<sub>5</sub>) i ukupni dušik (TN).

Korišteno je sedam komercijalno dostupnih UF membrana: GH, GK, PU, PT, PW, MW i ZW-1. Glavna razlika između njih je bila u graničnoj molekulskoj masi (MWCO). S obzirom na različit MWCO otpadna voda je obrađivana na različitim tlakovima (od 1,5 do 5 bar) osim ZW-1 kod koje je podtlak bio 0,1 bar.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Otpadne vode

Prirodna voda koja je korištena za određenu namjenu, pri čemu dolazi do promjene kakvoće same vode, naziva se otpadnom vodom. Ona nastaje unošenjem, ispuštanjem ili odlaganjem hranjivih i drugih tvari, toplinske energije te drugih uzročnika onečišćenja u količini kojima se mijenjaju svojstva vode u odnosu na njihovu ekološku funkciju i namjensku uporabu (Državni plan za zaštitu voda, NN 8/99). Terenskim uzorkovanjem i laboratorijskom analizom utvrđuje se sadržaj pojedinih onečišćujućih tvari u otpadnoj vodi na temelju kojih slijedi daljnje planiranje i projektiranje uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV).

Prema podrijetlu otpadne vode mogu se podijeliti u nekoliko kategorija:

- kućanske otpadne vode,
- industrijske otpadne vode,
- otpadne vode stočnih uzgajališta i
- otpadne vode odlagališta smeća (deponije gradskog čvrstog otpada).

Osim navedenih, postoje i vode koje se uvjetno mogu smatrati otpadnim vodama, a to su oborinske vode (padaline) te rashladne vode (Glancer-Šoljan i sur., 2001).

Porijeklo onečišćujućih tvari u otpadnim vodama ima najveći utjecaj na njihova svojstva, a ta onečišćenja mogu biti kemijska, biološka i fizikalna. Pod pojmom kemijskih onečišćenja smatra se prisustvo kiselina, lužina, raznih soli, pesticida i ostalih spojeva koji su opasni za ljudsko zdravlje i okoliš. U biološke onečišćivače ubrajaju se bakterije, virusi, alge i ostali organizmi koji mogu izazvati razne zarazne bolesti. U fizikalna onečišćenja ubrajaju se toplinsko onečišćenje nastalo ispuštanjem rashladnih voda iz industrijskih postrojenja, zatim promjene boje vode, pojava mirisa, prisutnost čvrstih tvari, pijeska, mulja i sl. Maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) onečišćujućih tvari u otpadnim vodama zakonski se reguliraju, a s obzirom na veliki broj konstituenata u njima, koristi se tek nekoliko parametara kojima se određuje stupanj pročišćavanja. Neki od tih parametara su BPK<sub>5</sub> (biokemijska potrošnja kisika), KPK (kemijska potrošnja kisika), količina suspendirani tvari (TSS), dušika, fosfora, metala i patogenih bakterija i virusa (Šperac i sur., 2013). Biokemijska potrošnja kisika predstavlja količinu kisika koja je potrebna za oksidaciju organskih tvari koju provode aerobni organizmi. BPK se obično izražava kao BPK<sub>5</sub>, tj. količina kisika potrebna za oksidaciju

organskih tvari tijekom 5 dana na temperaturi od 20 °C. Voda u kojoj BPK<sub>5</sub> prelazi neku određenu vrijednost je onečišćena, odnosno preopterećena je organskom tvari. Kemijska potrošnja kisika je parametar koji predstavlja ukupnu količinu kisika koja se troši za razgradnju organskih tvari, a koja je ekvivalentna koncentraciji oksidansa (Mara, 2004) [1].



**Slika 2.1. Komunalna otpadna voda**

### **2.1.1 Pročišćavanje otpadnih voda**

Otpadne vode mogu imati negativan utjecaj na vodeni i kopneni ekosustav, na ljudsko zdravlje, materijalnu imovinu ili na ostale oblike korištenja okoliša pa je iz tog razloga potrebno djelomično ili potpuno odstraniti onečišćujuće tvari iz otpadnih voda prije samog ispuštanja u okoliš.

Pročišćavanje otpadnih voda je proces kojim se smanjuje onečišćenje voda do one koncentracije kojom je pročišćena otpadna voda prilikom ispuštanja u okoliš neopasna za ljudsko zdravlje i ne uzrokuje neželjene promjene u okolišu. Navedene koncentracije pojedinih tvari moraju biti u skladu sa zahtjevima Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 3/16). Prema navedenom Pravilniku komunalne otpadne vode bi se trebale pročišćavati na uređaju s drugim stupnjem pročišćavanja, a dodatni treći stupanj pročišćavanja obuhvaća komunalne otpadne vode koje se nakon pročišćavanja ispuštaju u prijamnik osjetljivog područja.

Izbor postupka pročišćavanja otpadne vode prije ispuštanja u okoliš najviše ovisi o količini i vrsti otpadne vode, ali i o potrebnoj kakvoći vode na mjestu ispuštanja. Obično se kombiniraju različiti postupci kako bi učinak svakog pojedinog postupka ili njihova

kombinacija dali što bolje rezultate [1].

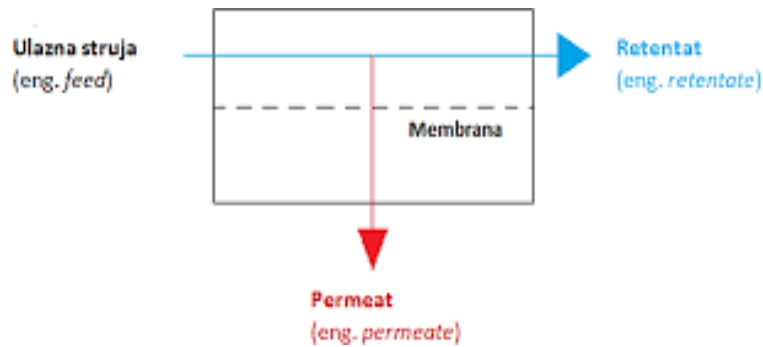
Pročišćavanje otpadnih voda provodi se primjenom fizikalnih, kemijskih, fizikalno-kemijskih te bioloških postupaka i procesa. Prema stupnju pročišćavanja, s obzirom na primijenjene postupke i procese koji se provode na UPOV-u razlikujemo[4]:

- 1) **Prethodno pročišćavanje** je predobrada otpadnih voda (tehnoloških, rashladnih, procjednih i oborinskih onečišćenih voda i ostalih otpadnih voda) u skladu sa zahtjevima za ispuštanje otpadnih voda u sustav javne odvodnje.
- 2) **Prvi stupanj pročišćavanja** je obrada komunalnih otpadnih voda fizikalnim i/ili kemijskim postupkom koji obuhvaća taloženje suspendiranih tvari ili druge postupke u kojima se BPK<sub>5</sub> ulaznih otpadnih voda smanjuje za najmanje 20% prije ispuštanja, a ukupne suspendirane tvari ulaznih otpadnih voda za najmanje 50%;
- 3) **Drugi stupanj pročišćavanja** je obrada komunalnih otpadnih voda postupkom koji općenito obuhvaća biološku obradu sa sekundarnim taloženjem i/ili druge postupke kojima se postižu određeni zahtjevi.
- 4) **Treći stupanj pročišćavanja** je stroža obrada komunalnih otpadnih voda postupkom kojim se uz drugi stupanj pročišćavanja postižu određeni zahtjevi za i/ili fosfor i/ili mikrobiološke pokazatelje i/ili druge onečišćujuće tvari u cilju zaštite osjetljivih područja, odnosno postizanja ciljeva kakvoće voda prijemnika.

## 2.2. Membranski separacijski postupci

Membranski postupci mogu se definirati kao postupci koji pomoću membrane ulaznu struju (pojnu kapljevinu) dijele u dvije struje: permeat i retentat (koncentrat), kao što je prikazano na Slici 2.2..

Permeat predstavlja struju oslobođenu od tvari prisutnih u otopini, dakle skoro čistu vodu, a retentat predstavlja dio ulazne struje u kojoj su te iste komponente otopine zadržane i na taj način višestruko koncentrirane. Dakle, membranski postupci mogu se npr. koristiti za pročišćavanje otopina ili suspenzija ili za njihovo koncentriranje ovisno o tome koja nam je struja interesantnija [5].



*Slika 2.2.* Shematski prikaz membranskog separacijskog procesa

Karakteristike i prednosti membranskih separacija su brojne, a posebno treba istaknuti[3]:

- mogućnost optimalnog odabira (selekcije) membrana,
- dizajn koji jamči pouzdanost i visoku učinkovitost,
- jednostavnost u operacijskom smislu i lakoća održavanja,
- operacije s nižim tlakovima uz najbolju uštedu energije,
- niska nabavna cijena u usporedbi s drugim tehnologijama,
- čvrsta i otporna konstrukcija,
- rad bez prekida (non-stop) i nadgledanja (automatizacija),
- usklađenost protoka i moguće separacije,
- sustav samopročišćavanja,
- modularni dizajn, lako proširivi sustavi i
- iznimna garancija (jamstvo) za membrane i odgovarajuću opremu, te ekološki održive tehnologije (utrošak kemikalija sveden na minimum).

Membranski postupci, kao i svi procesi, imaju i svoje mane. Kao nedostaci izdvajaju se:

- koncentracijska polarizacija,
- membransko blokiranje,
- relativno kratki životni vijek membrana (ispod 10 godina),
- niska selektivnost ili nizak protok i
- faktor prenošenja u veće mjerilo je više–manje linearan.

Osnovna klasifikacija membranskih postupaka (Tablica 2.1.) može se postaviti prema sljedećim parametrima:

- pokretačkoj sili,



- mehanizmu zadržavanja,
- membranskoj strukturi i
- fazama u kontaktu.

**Tablica 2.1** : Tehnički važniji membranski postupci

Membranske operacije	Pokretačka sila	Mehanizam zadržavanja	Struktura membrana	Faza	
				Ulaz	Permeat
<b>Mikrofiltracija</b>	Tlak ( $\Delta p$ )	Zadržavanje čestica po veličini	Makroporozna	L	L
<b>Ultrafiltracija</b>	Tlak ( $\Delta p$ )	Zadržavanje čestica po veličini	Mezoporozna	L	L
<b>Nanofiltracija</b>	Tlak ( $\Delta p$ )	Zadržavanje čestica po veličini + [interakcije membrana – otopina (otopljena tvar) + elekt.odbijanje]	Mikroporozna	L	L
<b>Reverzna osmoza</b>	Tlak ( $\Delta p$ )	Zadržavanje čestica po veličini + interakcije	Guste ("dense")	L	L
<b>Pervaporacija</b>	Aktivitet (tlak)	Otapanje / difuzija	Guste ("dense")	L	G
<b>Membranska destilacija</b>	Aktivitet (temp.)	Isparavanje	Makropore	L	L
<b>Dijaliza</b>	Aktivitet (konc.)	Difuzija	Mezopore	L	L
<b>Elektrodijaliza</b>	Elek. potenc.	Ionska izmjena	Izmjena iona	L	L

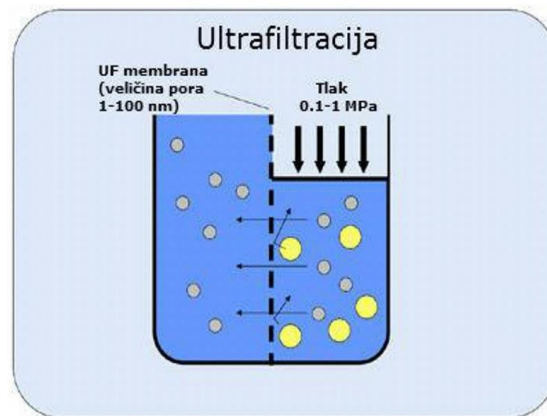
Od membranskih separacijskih postupaka najveću praktičnu primjenu imaju tlačni membranski postupci: mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i reverzna osmoza (RO). Osnovna razlika između ovih postupaka je vrsta upotrijebljenih membrana (odnosno njihova veličina pora) i tlak koji je potrebno primijeniti da bi došlo do uspješnog razdvajanja komponenti u nekom sustavu. Za navedene membranske separacijske postupke veličina pora se smanjuje od mikrofiltracije do reverzne osmoze, a time raste radni tlak budući da je hidrodinamički otpor sve veći [5].

### 2.2.1. Ultrafiltracija

Membranski proces koji je po svojoj prirodi između mikrofiltracije i nanofiltracije. Veličina pora ovih membrana kreće se od 1-100 nm, a tipična primjena ultrafiltracije je zadržavanje makromolekula i koloida iz otopina pomoću poroznih membrana mehanizmom

koji se temelji na razlici u veličini i obliku čestica i veličini pora prisutnih u membrani.

Ultrafiltracijske membrane pripravlja se faznom inverzijom iz sljedećih polimernih materijala: polisulfon/poli(eter sulfon)/sulfoniranipolisulfon, poli (vinilidenfluorid), poliakrilonitril, celulozni esteri (celulozni acetat), polimid/poli(eter imid), alifatskipoliamid, polietereterketon. Anorganske ultrafiltracijske membrane rade se iz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZrO}_2$ . Ultrafiltracija se prije svega koristi za koncentriranje makromolekulnih otopina u kojima trebaju biti zadržane velike molekule, dok male molekule (otapalo) slobodno prolaze kroz membrane.



*Slika 2.3.* Shematski prikaz ultrafiltracije

Glavna područja primjene ultrafiltracije :

- 1) industrija mlijeka (separacija mliječnih komponenta, sirutke, sir),
- 2) industrija hrane (koncentriranje škroba rajčice, proteini),
- 3) u metalurgiji (separacija emulzija ulje/voda, obnavljane boja pri elektrobojanju),
- 4) tekstilna industrija (uklanjanje boja iz otpadnih voda, npr. indigo),
- 5) obradba otpadnih voda,
- 6) farmaceutska industrija (enzimi, antibiotici, pirogeni) i
- 7) pročišćavanje voćnih sokova i alkoholnih pića [5].

### 2.3. Membrane

Membrana je srce svake membranske operacije i definira se kao tanki film (međufaza) koja dijeli dvije faze i/ili djeluje kao aktivna ili pasivna tanka fizikalna pregrada prijenosu tvari između dviju faza. Membrana je funkcionalan, aktivan, rjeđe pasivan, materijal. Do separacije dolazi jer membrana ima sposobnost da prenese jednu komponentu pojne kapljevine, smjese

mnogo lakše nego ostale komponente.

Učinkovitost dane membrane određena je selektivnošću i protokom. Selektivnost membrane prema smjesi općenito se izražava pomoću dva parametra: faktorom zadržavanja ili retencije,  $R$  ili faktorom separacije,  $\alpha$ .

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

gdje je  $c_f$ - koncentracija ulazne otopine, a  $c_p$ -koncentracija permeata.

Selektivnost membrane prema smjesama plinova ili organskih tekućina obično se izražava pojmom faktora separacije,  $\alpha$ . Za smjesu koja se sastoji od komponenata A i B, faktor selektivnosti dan je jednadžbom:

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B}, \quad (2)$$

gdje su  $y_A$  i  $y_B$  koncentracije A i B komponente u permeatu, a  $x_A$  i  $x_B$  koncentracije komponenata A i B u ulaznoj struji. Koncentracije mogu biti izražene kroz jedinicu masene ili molarne koncentracije, a sastav smjese u molarnim, masenim ili volumnim udjelima.

Membrane uz dobru selektivnost i što bolju produktivnost (permeabilnost) moraju imati dodatne karakteristike:

- stabilna separacijska svojstva pri dugotrajnoj primjeni (5-8 godina),
- mehaničku, kemijsku i biološku otpornost,
- slabu podložnost taloženju koloidnih i suspendiranih tvari i
- pristupačnu (nisku) cijenu, što se danas već postiglo.

### 2.3.1. Klasifikacija membrana

Permselektivne membrane mogu se klasificirati prema različitim kriterijima, a to su:

#### A) Klasifikacija membrane prema separacijskom mehanizmu:

- a) separacija temeljena na razlici u veličini čestica i veličini pora membrane, tzv. efekt prosijavanja ("sieve" efekt). Ovdje je riječ o poroznim membranama koje mogu imati

- makropore čija je veličina  $>50$  nm i nanopore (mezopore) veličine 2-50 nm,
- b) separacija koja se temelji na razlici u topljivosti i difuzivnosti materijala membrane i otopine koja dolazi u kontakt s membranom- tzv. mehanizam otapanja/difuzije i
  - c) separacija koja se temelji na razlici u naboju čestica koje treba separirati (elektrokemijski učinak).

#### B) Klasifikacija membrana prema morfologiji:

- a) anizotropne membrane su membrane karakteristične po različitoj poroznosti po poprečnom presjeku membrane, dakle poroznost aktivnog gornjeg sloja.  
Mogu biti: asimetrične membrane (pripravljene od jednog materijala) ili kompozitne (sastavljene najčešće od 3 različita materijala).
- b) izotropne membrane - su jednake poroznosti po cijelom presjeku.

#### C) Klasifikacija membrana prema kemijskoj prirodi:

- a) organske (polimerne) – dominiraju; polimerni materijali:  
poli(eter-sulfon)/polisulfon (PES/PSf), poli(vinilidenfluorid) (PVDF), poliakrilonitril (PAN), celulozni esteri (celulozni acetat), polimid/poli(eterimid), alifatski PA.
- b) anorganske – većim dijelom keramičke.

#### D) Klasifikacija membrana prema geometriji:

- a) ravne membrane (plosnate, u obliku plahte),
- b) cilindrične/cijevne ( $2r > 3$  mm) i
- c) šupljikava vlakanca ( $2r < 3$  mm)[3].

### **2.3.2. Vrste membranskih modula**

Konfiguracija membrana, odnosno njihove geometrijske karakteristike, te način na koji se montiraju i orijentiraju u odnosu na tok vode su od presudne važnosti u određivanju karakteristika cjelokupnog procesa. Ostala praktična ispitivanja i razmatranja odnose se na povezivanje membrana u module.

Trenutno, postoji šest osnovnih konfiguracija koje se primjenjuju u membranskim procesima. Svi tipovi imaju različite praktične prednosti, ali i mane i ograničenja, a dijele se na: membrane u obliku ploča i okvira / ravna platna (eng. *flat sheet* (FS)), šuplja vlakna (eng.

*hollowfibre* (HF)), (multi) tubularne membrane (MT) i kapilarne cijevi (CT). Od svih navedenih tipova membrana, ravna platna i šuplja vlakna dominiraju MBR tržištem danas [6]. Šuplja se vlakna pripremaju iz različitih polimernih materijala, najčešće nylona i aromatskih poliamida, ali također i iz celuloznog triacetata. Reverzno osmotske membrane pokazuju dobra separacijska svojstva, ali relativno niske protoke, što se onda kompenzira mogućnošću da se u mali volumen smjesti snop od mnogo vlakana. Na taj se način dobije veoma velika membranska površina, što je i glavna prednost ovih membrana. Veliki nedostatak membrana u ovom obliku je lako onečišćenje, odnosno začepljenje aktivne površine, zbog čega reverzno osmotski uređaji zahtijevaju specijalnu predobradu ulazne vode [3].

## 2.4. Obrada komunalne otpadne vode ultrafiltracijom

U radu Dolar i sur. (2019) [7] sekundarni efluent (SE) iz Agroproteinka d.o.o, Sesevski Kraljevac, obrađen je koagulacijom, pješčanom filtracijom i ultrafiltracijom radi uporabe u postrojenju i za navodnjavanje poljoprivrednih površina. Korištene su UF membrane: GK, PT, GM, PU, PW, i MW (GE Water & Process Technologies, Nizozemska) pri 5 bar u laboratorijskom uređaju sa šest paralelnih RO/NF ćelija. Tijekom obrade SE, membrane s većim protokom i MWCO (PU, PW i MW) imale su nagli pad protoka, posebno u početku obrade, zbog adsorpcije i potpunog blokiranja pora, dok su membrane s nižim protokom imale znatno manji pad fluksa.

Za ponovnu upotrebu vode, prema američkoj Agenciji za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Država (USEPA) voda mora sadržavati:  $<200$  CFU  $100 \text{ mL}^{-1}$  ukupnih koliformnih bakterija,  $\text{BPK}_5 < 25 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  i  $\leq 30 \text{ mg L}^{-1}$  TSS (EPA, 2012). S druge strane, prema smjernicama Europske Unije (EU), minimalni zahtjevi za ponovnu uporabu u industriji su: *Esch. coli* -  $<10\,000$  CFU  $100 \text{ mL}^{-1}$ ,  $\text{BPK}_5 < 25 \text{ mg L}^{-1}$  (Sanz i Gawlik, 2014; Voulvoulis, 2018). Da bi se kontinuirano zadovoljili ovi zahtjevi, SE se mora tretirati kako bi se osigurali zahtjevi za TSS,  $\text{BPK}_5$  i mikroorganizme.

UF je rezultirao poboljšanim permeatom koji po definiciji ne sadrži suspendirane krute tvari, a to je vidljivo kroz znatno smanjenje mutnoće čak i bez prethodne obrade koagulacijom i pješčanom filtracijom.

Mikrobiološka analiza permeata iz membrane s najvišim i najnižim MWCO pokazala je da je nakon obrade s najporoznijom UF (MW) membranom ostalo  $200 \text{ CFU } 100 \text{ mL}^{-1}$  ukupnih koliformnih bakterija, a nakon UF membrane s najmanjom poroznošću (GK) broj koliformnih bakterija je bio  $0 \text{ CFU } 100 \text{ mL}^{-1}$ . Dakle, njihovo zadržavanje za MW membranu bilo je  $4,7 \log_{10}$

a za GK  $7,0 \log_{10}$ . Bez obzira na visok faktor zadržavanja potrebna je preventivna dezinfekcija. Nakon koagulacije i pješčanog filtra svi su zahtjevi zadovoljeni, osim pH i prisutnosti patogenih mikroorganizama ( $9,6 \cdot 10^6$  CFU  $100 \text{ mL}^{-1}$  ukupnih koliformnih bakterija). Nakon UF-a, jedini neispunjeni parametar ostao je pH, koji je na donjoj granici ili ispod donje granice.

UF ima niže operativne i investicijske troškove zbog nižeg radnog tlaka i značajno veće propusnosti što rezultira lakšom obradom većih količina vode. To je vidljivo iz propusnosti NF270 nakon 3 h tretmana (oko  $12 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ) što je 6,7 puta manje od propusnosti PT ( $80 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ). Dakle, budući da UF u ovom slučaju otpadne vode ima prednosti nad NF-om i još uvijek zadovoljava zahtjeve za oporabu, UF je izvediviji postupak.

U radu El-Abbassia i sur. (2014) [8], cilj je bio primjena UF za obradu otpadnih voda za preradu maslina (OMW) i otpadnih voda stolnih maslina (TOW). OMW karakteriziraju visoke koncentracije organskih spojeva, poput organskih kiselina, šećera, tanina i fenolnih spojeva. Ovo posljednje otežava otpornost OMW-a na biorazgradnju i stoga je postavilo ozbiljne ekološke probleme. Međutim, TOW pokazuju visoku koncentraciju soli, kiseli pH, velike kemijske i biološke potrebe za kisikom (KPK i BPK<sub>5</sub>) i značajan sadržaj fenolnih spojeva s nižim organskim opterećenjem u usporedbi s OMW.

UF eksperimenti izvedeni su na sobnoj temperaturi ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) u miješanoj UF ćeliji (AMICON 8200, Millipore SAD) s volumenom od 200 mL. Efektivna površina membrane bila je  $28,7 \text{ cm}^2$ . Transmembranski tlak (3 bar) praćen je pomoću tlaka dušičnih plinova pomoću mjerača tlaka. Volumen dovoda bio je 100 mL, a ćelije su miješane pri  $250 \text{ okr min}^{-1}$  koristeći magnetsku miješalicu.

UF postupak se može učinkovito primijeniti kao tretman za smanjenje boje, organskog opterećenja i KPK, budući da pokazuje visoku stopu dekolorizacije i detoksikacije. Fenolni spojevi OMW-a bili su odbijeni do 30% (OMW) i do 40% (TOW) pri pH vrijednosti od 12. Dekolorizacija je bila čak 83% (OMW) i 91% (TOW) pri pH=4. Međutim, smanjenje KPK bilo je visoko i dostiglo je 60% pri pH=2 za OMW, a niska za TOW uz odbacivanje od 24% pri pH=4. Ovi rezultati pokazali su da bi UF, kao čista tehnologija, mogla biti jednostavno rješenje za prethodnu obradu OMW-a prije sakupljanja fenolnih spojeva.

U radu Zulaikha i sur. (2014) [9] su koristili dvije komercijalne ultrafiltracijske membrane (UF PES-10 kDa i UF PVDF-100 kDa) i dvije nanofiltracijske membrane (NF90 i NF270) za obradu otpadne vode ispuštene iz lokalnog restorana. Otpadna voda koja je bila

podvrgnuta procesu obrade prikupljena je na mjestu pražnjenja, a da nije bila podvrgnuta postupku predobrade.

Rezultati su pokazali da su sve proučavane membrane imale vrlo sličan KPK i slično uklanjanje mutnoće (97,8-99,4% i 99,9%) , ali različiti BPK<sub>5</sub> i vodljivost. S obzirom na BPK<sub>5</sub> i vodljivost, utvrđeno je da su NF membrane pokazale bolje rezultate nego UF membrane. Što je manja veličina pora membrane to su veće stope smanjenja BPK<sub>5</sub> i vodljivost te samim time viša kvaliteta pročišćenih otpadnih voda.

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

#### 3.1.1. Membrane

U ovom radu ispitivana je učinkovitost sedam različitih UF membrana pri obradi komunalne otpadne vode. Korištene membrane bile su: GH, GK, PT, PU, PW i MW (GE Osmonics, Nizozemska) i ZeeWeed 1 (ZW-1, GE Water & Process Technologies, Mađarska) te su njihove karakteristike prikazane u Tablici 3.1. Osnovna razlika im je MWCO (raspon vrijednosti je 2 000-200 000). U tablici su upisani i radni tlakovi koji su korišteni za svaku membranu.

**Tablica 3.1.** Karakteristike UF membrana od proizvođača

Membrana	Materijal	MWCO	Maksimalni radni tlak/bar	Dozvoljena pH vrijednost	Radni tlak/bar <sup>a</sup>	Maksimalna Temperatura ° C
<b>GH</b>	PA	2 000	27	1-11	10,0	70
<b>GK</b>	PA	3 000	27	1-11	5,0	70
<b>PT</b>	PES/PSf	5 000	10	1-11	4,0	70
<b>PU</b>	PES/PSf	10 000	10	1-11	2,0	70
<b>PW</b>	PES/PSf	20 000	10	1-11	2,0	70
<b>MW</b>	PAN	50 000	7	2-9	1,5	80
<b>ZW-1</b>	PVDF	200 000	50	5-9	10-50	40

<sup>a</sup> – korišten u ovom radu

#### 3.1.2. Komunalna otpadna voda

U ovom radu obrađivala se komunalna otpadna voda uzorkovana iz pročistača otpadnih voda aglomeracije Čakovec (Međimurske vode d.o.o.) prikazan na Slici 3.1. Pod sustav odvodnje otpadnih voda aglomeracije Čakovec spadaju Grad Čakovec, naselja Savska Ves, Šenkovec, Mihovljan, Mačkovec, Strahoninec, Nedelišće, Novo Selo Rok, Krištanovec, Ivanovec, Pribislavec, Knezovec, Dunjkovec, Pretetinec, Trnovec, Macinec, Črečan, Parag, Slakovec, G. Hrašćan, G. Kuršanec, Pušćine, Brezje, Lopatinec, Slemenice, Žiškovec, Zasadbreg, dio Vučetinca i dio



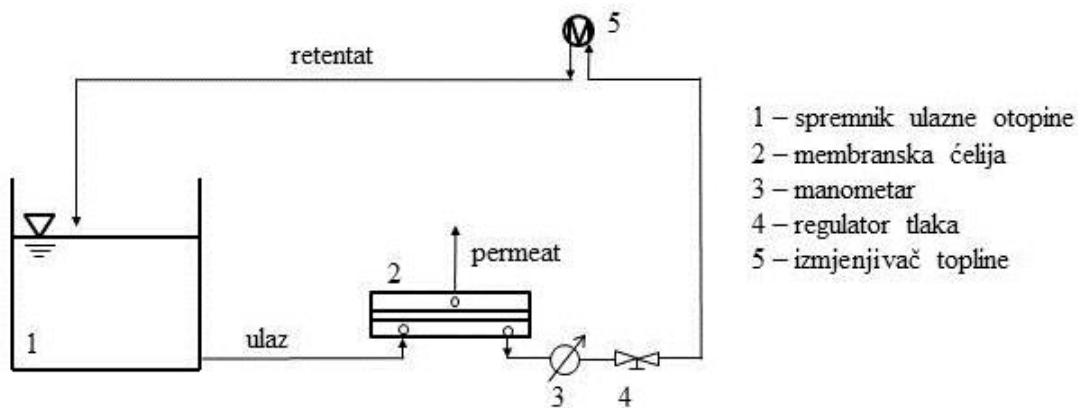
Pleškovca. Komunalne otpadne vode gospodarstva i kućanstva, tehnološke otpadne vode gospodarstva te oborinske otpadne vode s površina prometnica i ostalih slivničkih površina, odvođe se zajedničkim kanalizacijskim sustavom na pročistač otpadnih voda u Čakovcu. Udio industrijske otpadne vode u ispitivanoj komunalnoj vodi iznosi 1/3, dok preostale 2/3 dolaze iz kućanstva.



**Slika 3.1.** Pročistač otpadnih voda aglomeracije Čakovec

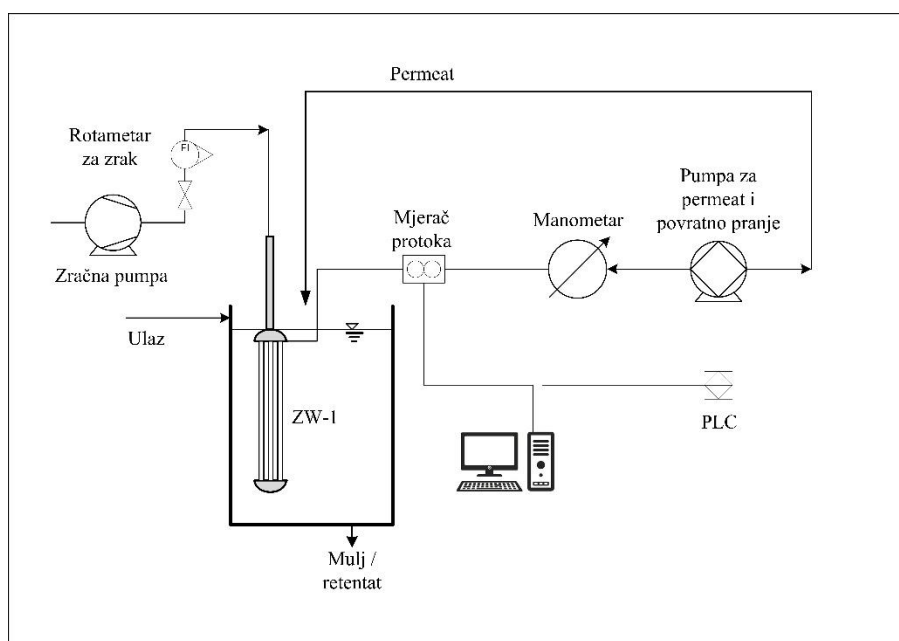
### 3.2. Uređaji za membransku obradu

Ispitivanja s prvih 6 membrana (GH, GK, PT, PU, PW i MW) provedena su pomoću uređaja koji se sastojao od Sepa CF II ćelije (Sterlitech Corporation, SAD) s ukriženim tokom i membranom površine 138 cm<sup>2</sup>, dobavne pumpe Hydracell DO3SASGSSSCA (Wanner Engineering Inc., Minneapolis, MN, SAD) i izmjenjivača topline Danfoss XG10 (Slika 3.2.).



**Slika 3.2.** Shematski prikaz uređaja za membransku obradu

Ispitivanja sa ZW-1 membranom provedena su na laboratorijskom UF uređaju shematski prikazanom na Slici 3.3. U reaktor radnog volumena 5 L uronjena je UF membrana u obliku šupljih vlakana unutar koje se prikuplja permeat. Zbog primijenjenog podtlaka, membrana usisava ulaznu otopinu koja se prolazeći kroz vlakna pročišćava. Pročišćena otopina prolazi kroz središnju cijev te tako izlazi iz membrane čime dobivamo permeat. Protok je mjerjen s mjerачem protoka Cole Parmer (C3290843).



**Slika 3.3.** Shematski prikaz laboratorijskog UF uređaja s membranom u obliku šupljih vlakana

### 3.2.1. Ostali uređaji za mjerenje

- Za određivanje mutnoće korišten je turbidimetar Turb 430 IR/ Set (WTW, Njemačka).
- pH vrijednosti i električna provodnost [ $\kappa$ ,  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ] uzoraka mjerene su uz pomoć multimetra HandyLab 680 (SI Analytics, Njemačka).
- Vrijednost KPK i BPK<sub>5</sub>, [ $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ], određivana je spektrofotometrom, Hach Lange DR3900 (Njemačka). Za digestiju su se koristile kivete mjernog ranga 5,0 - 60  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  u koje je stavljeno 2 mL uzorka u otopinu za digestiju. Digestija se odvijala u začepljenim kivetama u termostatu HT 200S (Hach Lange, Njemačka) i grijane 15 min na 170 °C.
- Vrijednost TN (količina dušika), [ $\text{mg L}^{-1}$  ], određivana je također spektrofotometrom, Hach Lange DR3900 (Njemačka).
- Masa permeata određivana je na tehničkoj vagi KERN 440-35A (Njemačka).

### 3.3. Postupak rada

Prije početka rada pripremljene su membrane (GH, GK, PT, PU, PW i MW) odgovarajućih dimenzija te su postavljene na razdjelnik čija je uloga osiguravanje turbulentnog strujanja kako bi se koncentracijska polarizacija svela na što je moguće manju mjeru. Membrana je isprana s demineraliziranom vodom (do 7 L) kako bi se uklonio konzervans. Membrane su najprije tlačno obrađene pri navedenim tlakovima u trajanju od 1 h s ciljem stabilizacije protoka membrana.

Slijedila je obrada komunalne otpadne vode s ispitivanim komercijalnim UF membranama. Nakon obrade komunalne otpadne vode membrane su isprane s demineraliziranom vodom u trajanju od 30 min. U svim fazama protok je praćen pomoću tehničke vage KERN 440-35A (Njemačka) u vremenskim intervalima od 10 sekundi.

Prilikom obrade otpadne vode također je korištena UF membrana u obliku šupljih vlakana ZW-1 unutar koje se prikuplja permeat. Smjer strujanja kod ovakvog tipa membrane naziva se izvana-unutra (engl. *outside-in*). Zbog primijenjenog podtlaka, membrana usisava ulaznu otopina koja se prolazeći kroz vlakna pročišćava. Pročišćena otopina prolazi kroz središnju cijev te tako izlazi iz membrane čime dobivamo permeat.

### 3.4. Mikrobiološka analiza

#### 3.4.1. Priprema hranjivih podloga

Aparatura, pribor i materijali moraju biti sterilni. Sva ispitivanja su provedena u sterilnim uvjetima rada. Korištene hranjive podloge u mikrobiološkoj analizi su:

- i. Hranjivi agar (HA)** - je hranjiva podloga koja se koristi za određivanje ukupnog broja bakterija na 37 °C (HA 37 °C) i 22 °C (HA 22°C), 24-48 h.
- ii. Pseudomonas selective agar (PSA)** - je selektivna hranjiva podloga koja se koristi za određivanje broja *Pseudomonas aeruginosa* na 37°C, 18-24 h. Kolonije *Pseudomonas aeruginose* će na podlozi PSA biti žuto-zelene i fluorescentne.
- iii. Chromogenic Coliform Agar (CCA)** - je selektivna hranjiva podloga koja se koristi za određivanje *Escherichia coli* i koliforma (*Klebsiella*, *Citrobacter*, *Enterobacter*) u

vodi na 37°C, 24-48 h. Kolonije *E. coli* će na podlozi CCA biti metalno plave do ljubičaste boje, druge koliformne bakterije rozkasto-crvene, a druge bakterije bezbojne.

- iv. Fekalni koliformi (m-FC)** - je selektivna hranjiva podloga za određivanje fekalnih koliforma (FC) u vodi koji fermentiraju laktozu na 44 °C, 24 h. Fekalni koliformi su podgrupa ukupnih koliforma. Predstavnik fekalnih koliforma je *E. coli*. Na podlozi će rasti dvije vrste kolonija: fekalni koliformi čije će kolonije biti plavo obojene i druge bakterije sivo obojene.
- v. Fekalni streptokoki (FS)** - je selektivna hranjiva podloga koja se koristi za određivanje fekalnih streptokoka odnosno enterokoka u vodi na 37 °C, 24 h. Kolonije fekalnih streptokoka biti će crveno obojane.

### 3.4.2. Metoda membranske filtracije

Komunalna otpadna voda prije i nakon obrade je podvrgnuta mikrobiološkoj analizi metodom membranske filtracije. Sam postupak ove metode je jednostavan: Pripremiti vakuum pumpu i postaviti sterilnom pincetom (sterilizira se uranjanjem u 96% etilni alkohol i spaljivanjem) sterilni membranski filter (promjera pora 0,45 μm) (rešetkasta strana gore) na poroznu ploču metalnog filtarskog lijevka koji se potom zatvori. Poznata količina uzorka vode propusti se preko sterilnog bakteriološkog membranskog filtra. Bakterije iz uzorka se na taj način skupljaju na membrani filtra, koja se aseptično prenese sterilnom pincetom iz filtarskog lijevka na diferencijalnu hranjivu podlogu za uzgoj bakterija (Slika 3.4.) i inkubira pri odgovarajućoj temperaturi tijekom 24 h. Kolonije, koje se razvijaju na površini membranskog filtra tijekom inkubacije, se broje i preračunavaju s obzirom na volumen uzorka.



*Slika 3.4.* Metoda membranske filtracije

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je ispitati učinkovitost UF membrana prilikom obrade realne komunalne otpadne vode. Izabrano je sedam UF (GH, GK, PT, PU, PW, MW, ZW-1) membrana. Svaka membrana ima različitu veličinu pora i MWCO. Tijekom obrade pratile su se mutnoća, pH, električna vodljivost, KPK, BPK<sub>5</sub> i TN za realnu komunalnu otpadnu vodu i permeat nakon ispitivanih UF membrana. Komunalna otpadna voda je podvrgnuta mikrobiološkoj analizi prije i nakon obrade.

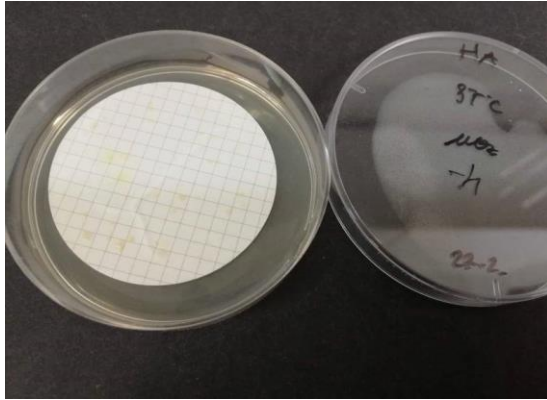
U nastavku rada biti će prikazane mikrobiološke i fizikalno-kemijske karakteristike koje su značajne za obradu otpadne vode i jesu li njihove vrijednosti u skladu sa vrijednostima definiranim zakonskim regulativama za ispuštanje otpadne vode u površinske vode i prema smjericama Europske Unije (EU) [10,11].

### 4.1. Mikrobiološki parametri

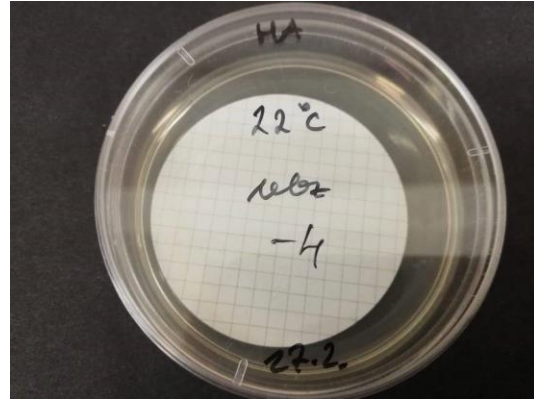
U provedenoj mikrobiološkoj analizi KOV-a zabilježena je prisutnost navedenih ispitivanih mikroorganizama te su njihove vrijednosti ( $\log_{10}$ ) prikazane u Tablici 4.1. Ispitivanja su provedena dvaput u razmaku od nekoliko dana radi ustajalosti KOV-a. Slika 4.1 - 4.6. prikazuju provedenu mikrobiološku analizu KOV-a prije obrade UF membranama.

**Tablica 4.1.** Mikrobiološki parametri KOV-a

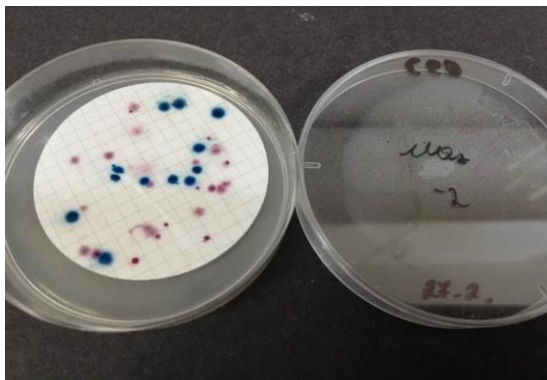
KOV	Uzorak 1	Uzorak 2	Srednja vrijednost
TB 22 °C [ $\log_{10}$ ]	6,01	5,65	5,83
TB 37 °C [ $\log_{10}$ ]	5,81	5,60	5,71
FS [ $\log_{10}$ ]	3,51	3,02	3,27
<i>Pseudomonas sp</i> [ $\log_{10}$ ]	3,20	3,42	3,31
<i>E. coli</i> [ $\log_{10}$ ]	3,08	2,54	2,81
TC [ $\log_{10}$ ]	3,40	3,54	3,47
FC [ $\log_{10}$ ]	2,30	/	2,30



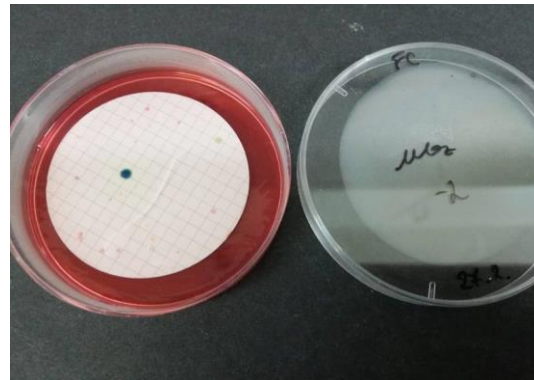
*Slika 4.1.* HA podloga pri 37 °C



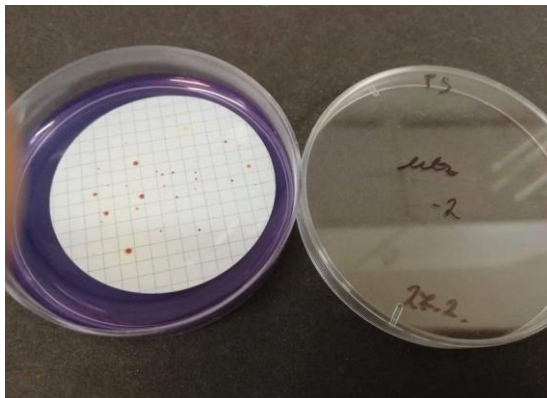
*Slika 4.2.* HA podloga pri 22 °C



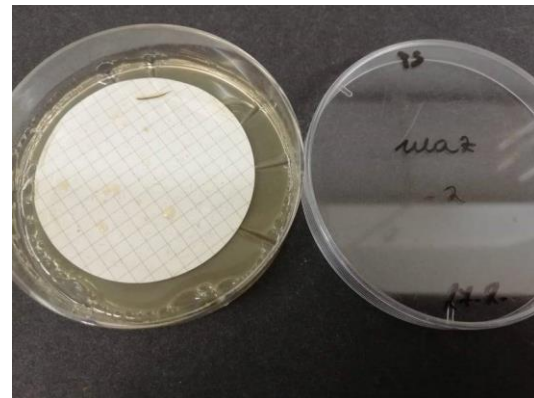
*Slika 4.3.* CCA podloga



*Slika 4.4.* FC podloga



*Slika 4.5.* FS podloga



*Slika 4.6.* PS podloga

U provedenoj mikrobiološkoj analizi permeata dobivenog postupkom ultrafiltracije kod GH, GK, PU, PT te PW membrane nije zabilježena prisutnost mikroorganizama, za razliku od MW i ZW-1 gdje je uočena prisutnost navedenih mikroorganizama u Tablici 4.2.

**Tablica 4.2.** Mikrobiološki parametri permeata

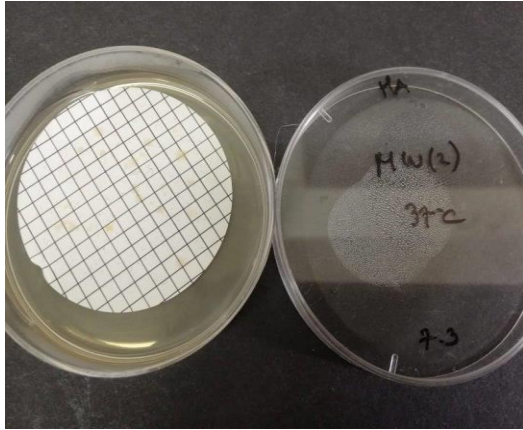
Permeat	Membrane	
	MW	ZW-1
TB 22 °C [ $\log_{10}$ ]	1,38	>2
TB 37 °C [ $\log_{10}$ ]	1,56	>2
FS [ $\log_{10}$ ]	/	/
<i>Pseudomonas sp</i> [ $\log_{10}$ ]	3,54	2,60
<i>E. coli</i> [ $\log_{10}$ ]	/	/
TC [ $\log_{10}$ ]	2,90	2,90
FC [ $\log_{10}$ ]	/	/

Nakon MW membrane za ukupan broj bakterija pri temperaturi od 22 °C zabilježena je najmanja prisutnost u vrijednosti od  $2,4 \cdot 10^1$  CFU mL<sup>-1</sup> (1,38 log<sub>10</sub>) čime je njihov broj reduciran za 4,45 log<sub>10</sub>, a pri temperaturi od 37 °C za 4,15 log<sub>10</sub>. Broj ukupnih koliformnih bakterija smanjen je za samo 0,57 log<sub>10</sub>, dok je *Pseudomonas sp* ostao neuklonjen. Prisutnost ostalih ispitivanih mikroorganizama nije zabilježena.

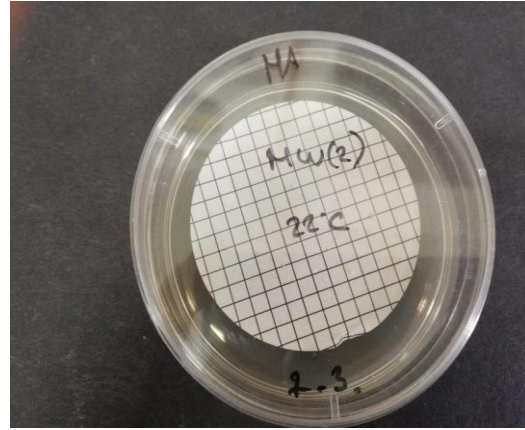
Nakon ZW-1 membrane ukupan broj bakterija pri temperaturi od 22 °C i 37 °C bio je >100 CFU mL<sup>-1</sup> (> 2 log<sub>10</sub>). Broj *Pseudomonas sp* smanjen je na  $4,0 \cdot 10^2$  CFU mL<sup>-1</sup> odnosno za 0,71 log<sub>10</sub>, a broj ukupnih koliformnih bakterija smanjen je za 0,57 log<sub>10</sub>. Prisutnost ostalih ispitivanih mikroorganizama, kao i u slučaju MW membrane, nije zabilježena.

To se slaže sa rezultatima Dolara i sur. (2019) [7] gdje je nakon obrade s MW membranom ostalo  $2 \cdot 10^4$  CFU mL<sup>-1</sup> ukupnih koliformnih bakterija, a nakon GK membrane broj koliformnih bakterija je bio 0 CFU mL<sup>-1</sup>. Slika 4.7. - 4.14. prikazuju provedenu mikrobiološku analizu KOV-a nakon obrade UF membranama.

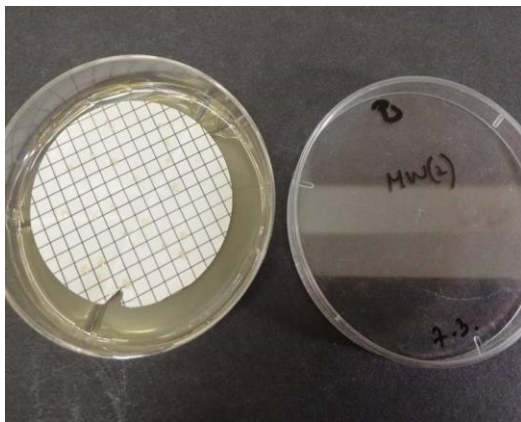




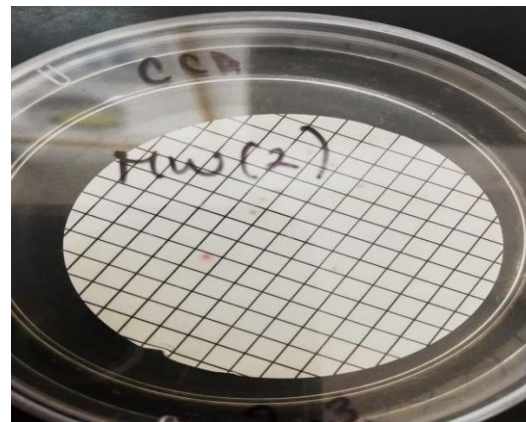
*Slika 4.7.* HA podloga pri 37 °C (MW)



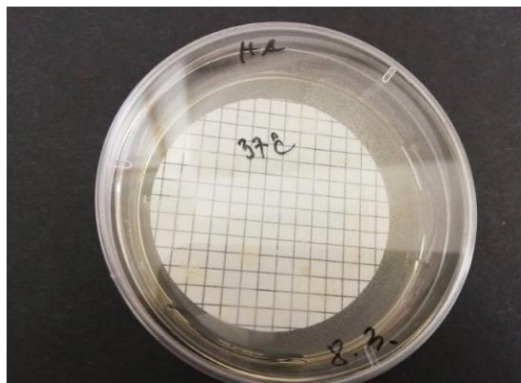
*Slika 4.8.* HA podloga pri 22°C (MW)



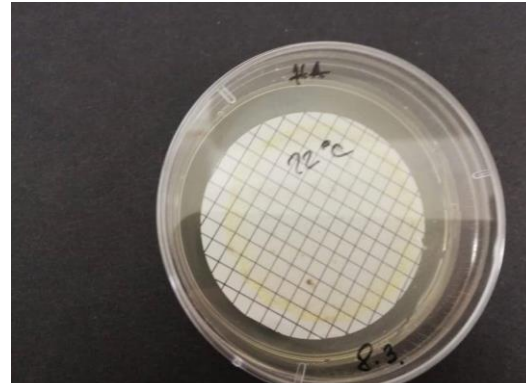
*Slika 4.9.* PS podloga (MW)



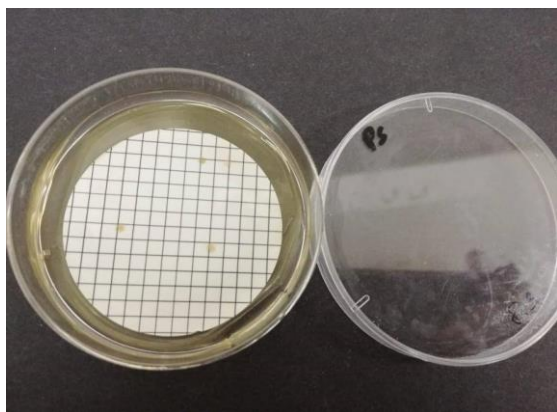
*Slika 4.10.* CCA podloga (MW)



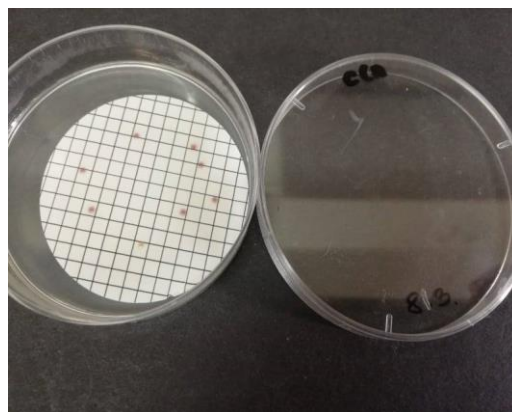
*Slika 4.11.* HA podloga pri 37°C (ZW-1)



*Slika 4.12.* HA podloga pri 22 °C (ZW-1)



*Slika 4.13.* PS podloga (ZW-1)



*Slika 4.14.* CCA podloga (ZW-1)

## 4.2. Fizikalno-kemijski parametri

### 4.2.1. GH membrana

U Tablici 4.3. prikazane su vrijednosti KOV-a i permeata. Komunalnu otpadnu vodu koja je korištena za GH membranu karakteriziraju KPK u iznosu od  $708 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ , BPK od  $1508 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ , najveća mutnoća ( $146,8 \text{ NTU}$ ) od svih membrana i količina dušika ( $84,6 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Nakon prolaska kroz GH membranu mutnoća otopine se smanjila s  $146,8 \text{ NTU}$  na  $0,63 \text{ NTU}$  odnosno za  $99,57\%$  što potvrđuje veliku efikasnost UF membrana za uklanjanje koloida i suspendiranih tvari koje uzrokuju mutnoću [7]. Električna provodnost smanjila se za  $590 \mu\text{S cm}^{-1}$  odnosno  $33,43\%$ . UF membrane imaju veliku veličinu pora koje nisu u mogućnosti zadržati ione iz vode, pa je to razlog slabog smanjenja električne provodnosti [9]. Vrijednost pH se neznatno povećala s  $7,36$  na  $7,60$  te tako ostala u dopuštenim vrijednostima za ispuštanje otpadne vode u površinske vode ( $6,5-9,0$ ) [10]. Vrijednosti KPK,  $\text{BPK}_5$  i TN su iznosile  $708 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ,  $1508 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  odnosno  $84,6 \text{ mg L}^{-1}$ . KPK je smanjen za  $84,75\%$ ,  $\text{BPK}_5$  za  $97,21\%$  i TN za  $37,00\%$ . Veće smanjenje  $\text{BPK}_5$  je radi toga jer KPK podrazumijeva biorazgradive i nebiorazgradive tvari, dok se kod  $\text{BPK}_5$  podrazumijevaju samo biorazgradive [12].

**Tablica 4.3.** Fizikalno-kemijski parametri KOV-a i permeata za ispitivanu GH membranu

PARAMETAR	KOV	Permeat	R/ %
Mutnoća [NTU]	146,8	0,63	99,57

pH	7,36	7,60	3,26
$\kappa$ , [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]	1765	1175	33,43
KPK [ $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ]	708	108	84,75
BPK <sub>5</sub> [ $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ]	1508	42	97,21
TN [ $\text{mg L}^{-1}$ ]	84,6	53,3	37,00

#### 4.2.2. GK membrana

Komunalnu otpadnu vodu korištenu za GK membranu karakteriziraju najmanja mutnoća (97,8 NTU) i najmanji KPK (422 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) od svih korištenih membrana. U Tablici 4.4. prikazane su vrijednosti KOV-a i permeata za GK membranu.

Mutnoća otopine se smanjila za očekivanih visokih 99,89% te iznosi 0,104 NTU. Električna provodnost se smanjila na 1519  $\mu\text{S cm}^{-1}$  odnosno za 14,95%, što je duplo manje nego u slučaju sa GH membranom. Vrijednost pH se povisila sa 7,17 na 7,31 (za 1,95%) te je i dalje u vrijednostima koje su dopuštene za ispuštanje otpadne vode u površinske vode [10]. KPK, BPK<sub>5</sub> i TN za komunalnu otpadnu vodu korištenu za navedenu membranu iznosili su 422 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, 547 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> odnosno 82,7 mg L<sup>-1</sup>. KPK je smanjen na 93,8 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, tj. za 77,78%. TN je smanjen s 82,7 mg L<sup>-1</sup> na 64,9 mg L<sup>-1</sup> (za 21,52%), a BPK<sub>5</sub> je smanjen na 157 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> (za 71,29%).

**Tablica 4.4.** Fizikalno-kemijski parametri KOV-a i permeata za ispitivanu GK membranu

PARAMETAR	KOV	Permeat	R/ %
Mutnoća [NTU]	97,8	0,104	99,89
pH	7,17	7,31	1,95
$\kappa$ , [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]	1786	1519	14,95
KPK [ $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ]	422	93,8	77,78
BPK <sub>5</sub> [ $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ]	547	157	71,29
TN [ $\text{mg L}^{-1}$ ]	82,7	64,9	21,52

#### 4.2.3. PT membrana

Sljedeća ispitivana UF membrana bila je PT. U Tablici 4.5. prikazane su vrijednosti

KOV-a i permeata te faktor zadržavanja. Korištenu otpadnu vodu karakteriziraju mutnoća od 98,04 NTU, najveća električna provodnost ( $1818 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) od svih membrana i relativno visok KPK ( $687 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ).

Prolaskom kroz PT membranu mutnoća otopine se snizila za isti iznos kao u slučaju GK membrane (za 99,89%), a električna provodnost za očekivano niskih 12,32%. Vrijednost pH povećala se za 3,48%, no i dalje je u vrijednostima koje su dopuštene za ispuštanje otpadne vode u površinske vode [10]. Sadržaj organske tvari je prikazan s KPK, BPK<sub>5</sub> i TN koji su iznosili  $687 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ,  $1475 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  i  $87,2 \text{ mg L}^{-1}$ . KPK je smanjen za 68,99%, BPK<sub>5</sub> za 87,59%, a TN za 18,58%.

**Tablica 4.5.** Fizikalno-kemijski parametri KOV-a i permeata za ispitivanu PT membranu

PARAMETAR	KOV	Permeat	R/ %
Mutnoća [NTU]	98,04	0,112	99,89
pH	7,18	7,43	3,48
$\kappa$ , [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]	1818	1594	12,32
KPK [ $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ]	687	213	68,99
BPK <sub>5</sub> [ $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ]	1475	183	87,59
TN [ $\text{mg L}^{-1}$ ]	87,2	71	18,58

#### 4.2.4. PU membrana

Komunalnu otpadnu vodu korištenu za PU membranu karakteriziraju najveći pH (7,45) i BPK<sub>5</sub> ( $1523 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ) od svih membrana. Mutnoća u iznosu od 107,2 NTU, provodnost od  $1736 \mu\text{S cm}^{-1}$  i KPK od  $445 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ . U Tablici 4.6. prikazane su vrijednosti KOV-a i permeata.

Mutnoća otopine se smanjila sa 107,2 NTU na 0,672 NTU. Dok se električna provodnost smanjila za relativno mali postotak, tj. za 11,98%. Vrijednost pH se povisila za 4,43%, no i dalje je u vrijednostima koje su dopuštene za ispuštanje otpadne vode u površinske vode [10]. KPK, BPK<sub>5</sub> i TN za komunalnu otpadnu vodu korištenu za navedenu membranu iznosili su  $445 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ,  $1523 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  odnosno  $87,1 \text{ mg L}^{-1}$ . KPK je smanjen za 60,90%, BPK<sub>5</sub> za 89,69% i TN je smanjen za 23,54%.

**Tablica 4.6.** Fizikalno-kemijski parametri KOV-a i permeata za ispitivanu PU membranu

PARAMETAR	KOV	Permeat	R/ %
Mutnoća [NTU]	107,2	0,672	99,37
pH	7,45	7,78	4,43
$\kappa$ , [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]	1736	1528	11,98
KPK [ $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ]	445	174	60,90
BPK <sub>5</sub> [ $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ]	1523	157	89,69
TN [ $\text{mg L}^{-1}$ ]	87,1	66,6	23,54

#### 4.2.5. PW membrana

Korištenu komunalnu otpadnu vodu za PW membranu karakteriziraju relativno velika mutnoća (105,8 NTU), provodnost od 1684  $\mu\text{S cm}^{-1}$  i KPK od 501  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ . U Tablici 4.7. prikazane su vrijednosti KOV-a i permeata.

Mutnoća KOV-a iznosi 105,8 NTU, a prolaskom kroz PW membranu se snizila na 0,138 NTU odnosno za 99,87%. Električna provodnost se smanjila za samo 9,56%, a pH vrijednost se povisila za 3,51% te je i dalje u vrijednostima koje su dopuštene za ispuštanje otpadne vode u površinske vode [10]. KPK, BPK i TN iznosili su 501  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ , 1432  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  odnosno 78,3  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ . KPK je smanjen za 70,23 %, BPK<sub>5</sub> za 86,73% i TN je smanjen za 12,52%.

**Tablica 4.7.** Fizikalno-kemijski parametri KOV-a i permeata za ispitivanu PW membranu

PARAMETAR	KOV	Permeat	R/ %
Mutnoća [NTU]	105,8	0,138	99,87
pH	7,40	7,66	3,51

$\kappa$ , [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]	1684	1523	9,56
KPK [ $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$ ]	501	149	70,23
BPK <sub>5</sub> [ $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$ ]	1432	190	86,73
TN [ $\text{mg L}^{-1}$ ]	78,3	68,5	12,52

#### 4.2.6. MW membrana

U Tablici 4.8. prikazane su vrijednosti KOV-a i permeata za MW membranu. Korištena otpadna voda okarakterizirana je također relativno velikom mutnoćom (132,6 NTU), ali i najmanjom vrijednosti električne provodnosti ( $1660 \mu\text{S cm}^{-1}$ ).

Mutnoća otopine se snizila sa 132,6 NTU na veoma niskih 0,086 NTU odnosno za čak 99,94% što je najveći postotak od svih korištenih membrana. Električna provodnost se snizila za 9,64%. Vrijednost pH se povećala sa 7,42 na samo 7,53, no i dalje je u vrijednostima koje su dopuštene za ispuštanje otpadne vode u površinske vode [10]. KPK, BPK<sub>5</sub> i TN za komunalnu otpadnu vodu korištenu za navedenu membranu iznosili su  $750 \text{ mg O}_2 \text{L}^{-1}$ ,  $1234 \text{ mg O}_2 \text{L}^{-1}$  odnosno  $87,2 \text{ mg L}^{-1}$ . KPK je smanjen za visokih 84,00%, BPK<sub>5</sub> za 87,44% i TN je smanjen za 24,31%.

**Tablica 4.8.** Fizikalno-kemijski parametri KOV-a i permeata za ispitivanu MW membranu

PARAMETAR	KOV	Permeat	R/ %
Mutnoća [NTU]	132,6	0,086	99,94
pH	7,42	7,53	1,46
$\kappa$ , [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]	1660	1500	9,64
KPK [ $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$ ]	750	120	84,00
BPK <sub>5</sub> [ $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$ ]	1234	155	87,44
TN [ $\text{mg L}^{-1}$ ]	87,2	66	24,31

#### 4.2.7. ZW-1 membrana

U laboratorijskom uređaju sa šupljim vlaknima komunalna otpadna voda obrađivana je

pomoću ZW-1 UF membrane. U Tablici 4.9. prikazane su vrijednosti KOV-a i permeata za navedenu membranu. Korištenu komunalnu otpadnu vodu karakteriziraju relativno slične vrijednosti praćenih parametara, a to su velika mutnoća (129,4 NTU) i provodnost (1807  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) te KPK od 708  $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$ .

**Tablica 4.9.** Fizikalno-kemijski parametri KOV-a i permeata za ispitivanu ZW-1 membranu

PARAMETAR	KOV	Permeat	R/ %
Mutnoća [NTU]	129,4	0,458	99,65
pH	7,41	7,76	4,72
$\kappa$ , [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]	1807	1655	8,41
KPK [ $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$ ]	994	286	71,23
BPK <sub>5</sub> [ $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$ ]	1421	188	86,77
TN [ $\text{mg L}^{-1}$ ]	95,7	72,9	23,82

Mutnoća otopina se snizila sa 129,4 NTU na 0,458 NTU odnosno za 99,65%. pH je ostao u neutralnom području. Povećavši se sa 7,41 na 7,76 ostao je i dalje u vrijednostima koje su dopuštene za ispuštanje otpadne vode u površinske vode [10]. Električna provodnost se snizila za 8,41%. KPK, BPK<sub>5</sub> i TN za komunalnu otpadnu vodu korištenu za ZW-1 membranu iznosili su 994  $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$ , 1421  $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$  odnosno 95,7  $\text{mg L}^{-1}$ . KPK je smanjen za 71,23%, BPK<sub>5</sub> za 86,77% i TN je smanjen za 23,82%.

## 5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je ispitati učinkovitost UF membrana uklanjanjem onečišćivala iz komunalne otpadne vode postupkom ultrafiltracije. Ispitivanja su provedena na GH, GK, PT, PU, PW, MW i ZW-1 membranama. Provedbom analize realnog uzorka KOV-a i permeata može se zaključiti sljedeće:

- 1) Sve ispitane UF membrane su s visokom učinkovitošću smanjile mutnoću tijekom obrade KOV-a, što nam potvrđuje njihovu efikasnost za uklanjanje suspendiranih i koloidnih čestica.
- 2) Vrijednosti pH su blago povećane kod svih UF membrana i time ostale u vrijednostima koje su dopuštene za ispuštanje otpadne vode u površinske vode.
- 3) Razlog malog smanjenja električne provodnosti kod svih ispitivanih UF membrana je velika veličina pora koje nisu u mogućnosti zadržati ione iz vode.
- 4) Rezultati pokazuju visoko uklanjanje organskih tvari. To se vidi po padu vrijednosti KPK, BPK<sub>5</sub> i TN za permeat kod svih UF membrana.
- 5) Najviši faktor separacije za sve tri navedene karakteristike (KPK, BPK<sub>5</sub>, TN) imala je GH membrana (84,75%, 97,21%, 37%). Time zaključujemo da je GH najbolja membrana među ispitivanim što se tiče fizikalno-kemijskih parametara.
- 6) Obradom KOV-a postupkom ultrafiltracije značajno je smanjena količina mikroorganizama. Kod GH, GK, PT, PU i PW membrana nije zabilježena prisutnost niti jednog od ispitivanih mikroorganizama, što dokazuje njihovu učinkovitost.
- 7) Obzirom da povećanjem MWCO opada zadržavanje membrana u slučaju MW i ZW-1 došlo je do rasta određenih mikroorganizama (ukupan broj bakterija, ukupni koliformi te *Pseudomonas sp.*).
- 8) Prema EU smjernicama [11] o kvaliteti vode, ispitivana KOV nakon obrade zadovoljava kriterije Klase B (*E.coli* < 10<sup>4</sup> CFU mL<sup>-1</sup>) za sve ispitivane UF membrane i čini vodu pogodnom za ponovnu uporabu u svrhu navodnjavanja



## 6. LITERATURA

- [1] Kovač, A. P. (2018). *Ponovna upotreba komunalne otpadne vode* (Završni rad). Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilište u Zagrebu. Preuzeto s <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:230559> (pristup: 26.07.2019.)
- [2] Zrnčević S., Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije, Pregledni članak (2015), 119-125
- [3] Košutić K., Membranske tehnologije obrade voda, Zbirka nastavnih tekstova, (2014)
- [4] Tušar B. Pročišćavanje otpadnih voda, Kigen d.o.o. i Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb (2009) 73-74
- [5] Dolar D., Utjecaj poroznosti i ostalih karakteristika NF/RO membrana na njihovu separacijsku djelotvornost pri obradi voda, Disertacija, (2009) 5-7.
- [6] Serdarević A., Razvoj i primjena MBR tehnologije u procesu prečišćavanja otpadnih voda, Vodoprivreda, 46 (2014) 77-87.
- [7] Racar, M., Dolar, D., Farkaš, M., Milčić, N., Špehar, A., & Košutić, K., *Rendering plant wastewater reclamation by coagulation, sand filtration, and ultrafiltration. Chemosphere*, 227 (2019) 207-215.
- [8] El-Abbassi, A., Kiai, H., Raiti, J., & Hafidi, A., *Application of ultrafiltration for olive processing wastewaters treatment. Journal of Cleaner Production*, 65 (2014) 432–438.
- [9] Zulaikha, S., Lau, W. J., Ismail, A. F., & Jaafar, J., *Treatment of restaurant wastewater using ultrafiltration and nanofiltration membranes. Journal of Water Process Engineering*, 2 (2014) 58–62.
- [10] Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda - NN 80/2013; Prilog 1.; Tablica 1.
- [11] Alcalde-Sanz, L.a.G., B.M. (2017). Minimum quality requirements for water reuse in agricultural irrigation and aquifer recharge: Towards a water reuse regulatory instrument at EU level, Publications Office of the European Union, Luxembourg

[12] [https://www.researchgate.net/post/What\\_is\\_the\\_relationship\\_between\\_the\\_COD\\_and\\_BOD\\_values\\_in\\_Waste\\_water](https://www.researchgate.net/post/What_is_the_relationship_between_the_COD_and_BOD_values_in_Waste_water) (pristup: 5.9.2019)

## 7. POPIS SIMBOLA I OZNAKA

- BPK<sub>5</sub> - biokemijska potrošnja kisika, mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>
- c<sub>u</sub> - koncentracija izlazne otopine, mg L<sup>-1</sup>
- c<sub>p</sub> - koncentracija permeata, mg L<sup>-1</sup>
- CFU mL<sup>-1</sup> - broj kolonija u 1 mL, eng. *Colony forming units*
- CT - kapilarne cijevi
- E. coli* – *Escherichia coli*
- EU - Europska Unija
- FC – fekalni koliformi
- FS – fekalni streptokoki
- KOV - komunalna otpadna voda
- KPK - kemijska potrošnja kisika, mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>
- MBR - membranski bioreaktor
- MDK - maksimalna dozvoljena koncentracija
- MF - mikrofiltracija
- MT - (multi) tubularne membrane
- MWCO - granična molekulska masa, Da
- NF - nanofiltracija
- NTU - nefelometrijska turbidimetrijska jedinica za mutnoću
- OMW- otpadne vode za preradu maslina
- p - radni tlak, bar
- PA - poliamid
- PAN - poliakrilonitril
- PES/PS - poli(eter-sulfon)/polisulfon
- PVDF - poli(vinilidenfluorid)
- pH - negativni logaritam koncentracije vodikovih iona

$R$  - faktor separacije, %

RO - reverzna osmoza

SE - sekundarni efluent

$T$  - temperatura, °C

TB – ukupan broj bakterija, eng. *Total bacteria*

TC – ukupan broj koliformnih bakterija, eng. *Total coliform*

TN - ukupni dušik mg L<sup>-1</sup>

TOW - otpadne vode stolnih maslina

TSS - količina suspendiranih tvari

UF - ultrafiltracija

UPOV - uređaj za pročišćavanje otpadnih voda

USEPA - Agencija za zaštitu sredine Sjedinjenih Država

$\Delta$  - Delta (razlika)

$\kappa$  - električna provodnost,  $\mu\text{S cm}^{-1}$

## ***8. ŽIVOTOPIS***

████████████████████ Osnovnoškolsko obrazovanje završio sam u OŠ Bogumil Toni u Samoboru, a srednjoškolsko 2014. godine u Gimnaziji Antuna Gustava Matoša u Samoboru. Od 2014. pohađam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Praksu sam odradio tijekom preddiplomskog studija u tvrtki PLIVA d.o.o. na SM2 pogonu.