

# Blokiranje nanofiltracijskih membrana - testiranje modela

---

Šetinc, Jelena

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:277311>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-10**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Jelena Šetinc

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Jelena Šetinc

BLOKIRANJE NANOFILTRACIJSKIH MEMBRANA - TESTIRANJE  
MODELA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Krešimir Košutić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Krešimir Košutić

doc. dr. sc. Davor Dolar

izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger

Zagreb, rujan 2017.

*Ovaj rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu akademske godine 2016./2017.*



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  
obrazovanja i  
sporta



FOND ZA ZAŠTITU OKOLIŠA I  
ENERGETSKU UČINKOVITOST



**HRZZ**  
Hrvatska zaklada  
za znanost

*Zahvaljujem prof. dr. sc. Krešimiru Košutiću na iskazanom povjerenju i pruženoj mogućnosti da učim i pišem diplomski rad pod njegovim mentorstvom.*

*Zahvaljujem i Marku Racaru, mag.ing.cheming na uloženom vremenu i trudu i pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela kao i korisnim savjetima pri pisanju diplomskog rada.*

*Veliko hvala profesorima, docentima i asistentima Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije koji su mi tijekom preddiplomskog i diplomskog studija omogućili stjecanje novih znanja i vještina.*

*Hvala kolegama što su mi uljepšali i obogatili studentske dane.*

*Najveću zahvalu upućujem svojoj obitelji. Ocu Damiru, zaručniku Zoranu i prijateljima hvala na beskrajnom strpljenju, neizmjerljivoj podršci i ljubavi.*

# BLOKIRANJE NANOFILTRACIJSKIH MEMBRANA - TESTIRANJE MODELA

## Sažetak

Nanofiltracija (NF) je separacijski proces koji ima široku primjenu u industriji. Međutim, blokiranje membrana jedan je od najvećih izazova njene primjene. Ne uzme li se u obzir i ne ispita li se prije primjene, dovodi do neočekivanih povećanih troškova i smanjene kvalitete permeata. Prema tome, dobar opis samog formiranja/procesa blokiranja omogućio bi bolju procjenu očekivanih svojstava membrane pa time i samih procesnih troškova.

U ovom je radu ispitivana primjenjivost Hermijinih modela i modela modificiranih za ukriženo strujanje za opis mehanizama blokiranja NF membrana pri NF vodenih otopina polietilen glikola (PEG) molekulskih masa  $300 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $600 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $1\,500 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $4\,000 \text{ g mol}^{-1}$  i  $35\,000 \text{ g mol}^{-1}$  različitih koncentracija pri radnim tlakovima od 5, 10 i 15 bar.

Modeli potpunog i umjerenog blokiranja pora najbolje su opisali dobivene rezultate svih provedenih eksperimenata. Model blokiranja uslijed formiranja kolača dobro opisuje rezultate dobivene u kasnijoj fazi provođenja eksperimenata. To upućuje na pojavu više mehanizama blokiranja u tijeku procesa. Općenito, modeli modificirani za ukriženi tok pokazali su se boljima za opis ispitanih sustava.

*Ključne riječi: nanofiltracija, blokiranje membrana, modeli blokiranja, ukriženi tok, Hermia modeli*

# FOULING OF NANOFILTRATION MEMBRANES - MODEL TESTING

## Summary

Nanofiltration (NF) is a separation process with numerous industrial applications. Membrane fouling is the major drawback that challenges the wider application of NF. It leads to an unexpected increase of expenses and lower quality of permeate, if not properly examined and considered during the design/before application. Thus, a better mathematical description of fouling mechanisms can lead to better prediction of membrane properties and expenses during the application.

In this work Hermia's and modified *cross-flow* models were used to investigate the fouling mechanisms involved in the NF of polyethylene glycol (PEG). Experiments were performed with various concentrations of PEG ( 300 g mol<sup>-1</sup>, 600 g mol<sup>-1</sup>, 1 500 g mol<sup>-1</sup>, 4 000 g mol<sup>-1</sup>, and 35 000 g mol<sup>-1</sup>) at working pressures of 5, 10, and 15 bar.

The best fit to experimental data for all the experimental conditions tested corresponded to the complete and partial pore blocking models. While in the later stage of the experiments, the cake layer formation (cake filtration) model showed a better agreement with experimental data. This indicates that multiple fouling mechanisms could occur during nanofiltration of PEG. In general, *cross-flow* models were superior to Hermia's models for describing the system.

*Key words: nanofiltration, membrane fouling, modelling of flux decline, cross-flow, Hermia models*



# Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	3
2.1. Membranski procesi .....	3
2.1.1. Tlačni membranski procesi .....	5
2.2. Nanofiltracija .....	6
2.2.1. Primjena nanofiltracije .....	7
2.3. Blokiranje membrana .....	9
2.3.1. Mehanizmi blokiranja membrana .....	10
2.3.2. Uročnici blokiranja membrana .....	11
2.3.3. Kontrola blokiranja .....	12
2.4. Modeliranje blokiranja .....	15
2.4.1. Osnovne jednadžbe za opisivanje membranskih procesa .....	15
2.4.2. Modeli blokiranja .....	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	21
3.1. Materijali .....	21
3.1.1. Nanofiltracijska membrana NF90 .....	21
3.1.2. Vodena otopina NaCl .....	21
3.1.3. Otopine polietilen glikola (PEG) .....	22
3.2. Mjerni instrumenti i oprema .....	22
3.2.1. Membranski laboratorijski sustav .....	22
3.2.2. Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) .....	24
3.2.3. Konduktometar .....	25
3.2.4. Analizator ugljika .....	25
3.3. Provedba procesa nanofiltracije .....	26
3.3.1. Predobrada i stabilizacija .....	26
3.3.2. Karakterizacija membrane s NaCl otopinom .....	26
3.3.3. Nanofiltracija otopine PEG-a .....	27
3.4. Obrada podataka .....	29
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	30
4.1. Karakterizacija membrane s NaCl i PEG otopinama .....	30

4.2. Nanofiltracija PEG otopina .....	32
4.3. Procjena modela blokiranja pora PEG otopinama.....	36
4.3.1. Hermijini modeli .....	36
4.3.2. Modeli modificirani za ukriženu nanofiltraciju.....	38
4.4. FTIR karakterizacija membrana .....	50
5. ZAKLJUČAK .....	51
6. POPIS SIMBOLA I KRATICA .....	52
7. POPIS LITERATURE.....	55
8. PRILOZI.....	57
ŽIVOTOPIS .....	64

## 1. UVOD

Problem slatke vode namijenjene piću sve je izraženiji u svijetu. Slatka voda obuhvaća svega 2,5 % vode na Zemlji. Navedeni postotak uključuje vodu u obliku ledenjaka i trajnog snježnog pokrivača (68,9 %), podzemne vode (30,8 %) i vodu rijeka i jezera (0,3 %) [1,2]. Rast populacije i moderan stil života sa sobom nose zahtjeve za većim količinama vode odgovarajuće kakvoće. Trećina svjetske populacije već danas nema pristup sigurnoj, pitkoj vodi. Jedno od rješenja za dobivanje vode tražene kvalitete je primjena membranskih tehnologija. Membrane su komercijalno dostupnije i pouzdanije, zbog čega se sve više primjenjuju [1] u industrijskom mjerilu te na taj način doprinose smanjenju opterećenja sustava za opskrbu vodom. Najveća primjena je u desalinaciji bočate i morske vode u pitku vodu pomoću reverzno osmotskih (RO) membrana. Koriste se i u pripremi i obradi pitke vode, gdje se njima uklanjaju koloidne tvari, protozoe, bakterije i virusi. Očekuje se kako će sve stroži standardi za pitku vodu doprinijeti širenju membranskih tehnologija. Industrije koje imaju visoke zahtjeve po pitanju kvalitete vode, kao što su farmaceutska ili industrija poluvodiča također koriste membranske tehnologije u svrhu osiguranja dovoljnih količina super čiste vode. Korištenje membranskih tehnologija u biokatalizi u vodeno - organskim sustavima reprezentativan je primjer prakse usklađene s načelima „zelene kemije“. Postiže se bolja konverzija reaktanata u produkte, veći je doseg reakcije, veća je volumna produktivnost i lakša izolacija produkta, a moguće je izbjeći probleme zbog inhibicije reaktantom ili produktom.

Membranske tehnologije ubrajaju se u najbolje raspoložive tehnike (engl. *best available techniques*, BAT) za obradu otpadnih voda različitog podrijetla. Njihovom samostalnom primjenom ili u kombinaciji s drugim tehnologijama učinkovito se smanjuje volumen otpadne vode, kao i opterećenje onečišćujućim tvarima. Upravo zbog toga su uključene od strane Europske komisije u direktive za područje voda [3]. Obrada industrijskih otpadnih voda membranskim tehnologijama omogućuje ponovnu primjenu vode i pomoćnih tvari iz procesa obrade ili ispuštanje obrađene vode u sustave javne odvodnje. Nanofiltracijom (NF) i reverznom osmozom (RO) moguće je iz vode ukloniti i onečišćujuće tvari za koje se pokazalo da ih standardne metode ne uklanjaju. Tu spadaju farmaceutici,

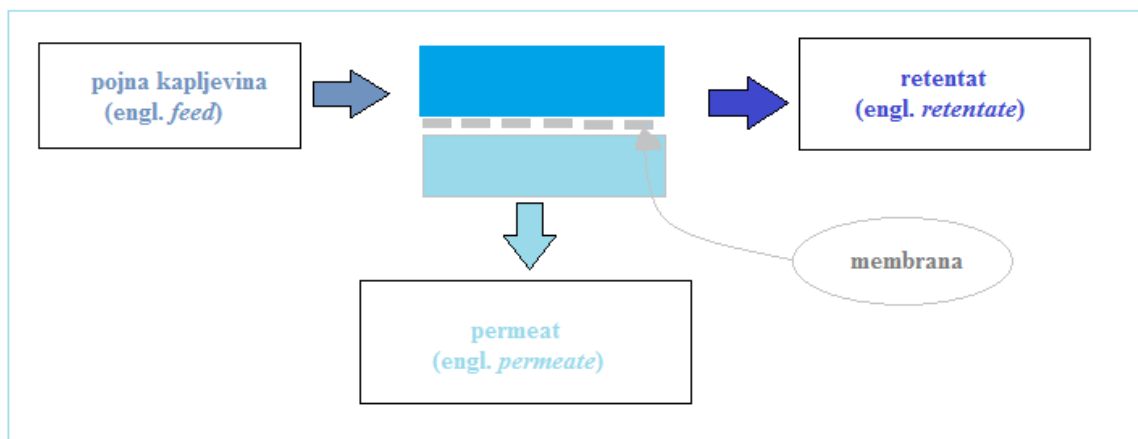
sredstva za osobnu higijenu, endokrini lijekovi, pesticidi, arsen, teški metali i drugi. Obradene komunalne otpadne vode moguće je iskoristiti za navodnjavanje ili ih ispustiti u prirodni prijemnik [4]. Nanofiltracija je posebno zanimljiva jer su potrebni znatno niži radni tlakovi u odnosu na RO.

Blokiranje membrana je fenomen koji smanjuje konkurentnost membranskih procesa u primjeni. To je posljedica povećanja operacijskih troškova uzrokovanog povećanom potražnjom za energijom, kemijskim čišćenjem, dodatnim radom na održavanju i smanjenim radnim vijekom membrana. Preduvjet za odabir učinkovite strategije za kontrolu blokiranja je identifikacija tvari koje uzrokuju blokiranje i mehanizma koji dovodi do blokiranja.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Membranski procesi

Membranski procesi definiraju se kao separacijski procesi u kojima se pomoću membrane ulazna struja (pojna kapljevina, eng. *feed*) dijeli na dvije struje: permeat (eng. *permeate*) koji sadrži tvari koje prolaze kroz membranu i retentat (koncentrat, eng. *retentate*) koji sadrži tvari koje membrana zadržava (sl. 2.1).



Slika 2.1. Shematski prikaz membranskog procesa.

Primjena membranskih procesa ima brojne značajne prednosti u odnosu na konvencionalne metode obrade voda, a najčešće se navode [1,4,5]:

- definirana membranska poroznost koja omogućuje uklanjanje tvari sve do molekulsko-ionske razine i mogućnost optimalnog odabira membrana,
- postizanje željene kvalitete vode prema strogo propisanim standardima,
- jednostavnost u operacijskom smislu,
- blagi uvjeti pri provođenju procesa,
- mogućnost kombiniranja s drugim separacijskim postupcima i modularni dizajn koji omogućuje lako proširivanje,
- kontinuirano zadržavanje,

- manji utrošak kemikalija,
- manje energetske potrebe i troškovi,
- manji prostor zbog mogućnosti velike gustoće pakiranja membrana i
- sustav samopročišćavanja, automatsko vođenje procesa i održavanje opreme.

Uz brojne prednosti, uz membranske procese vežu se sljedeći negativni aspekti [1,4,5]:

- sklonost membranskog materijala blokiranju (engl. *fouling*), što zahtijeva predtretman vode koja se obrađuje ili često kemijsko čišćenje membrana,
- koncentracijska polarizacija,
- relativno kratki životni vijek membrana (ispod 10 godina),
- potrebna obrada retentata i
- nastajanje „otpadnog mulja“ nakon pranja membrana kojeg je potrebno adekvatno zbrinuti.

Membrana je osnovni element svake membranske operacije i separacijski učinak bilo kojeg membranskog postupka ovisi o njezinim svojstvima i ponašanju. 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. Definicija se odnosi na permselektivne membrane i podrazumijeva da postoji razlika kemijskog potencijala između dviju faza. Membrana je funkcionalan, aktivan, rjeđe pasivan materijal. Do separacije dolazi jer membrana ima sposobnost prenošenja jedne komponente pojne kapljevine ( smjese), mnogo lakše nego ostalih komponenti zbog razlika u fizikalno-kemijskim svojstvima između membrane i komponenti koje su transportirane kroz nju. Pokretačka sila preko membrane uzrokuje strujanje permeata iz pojne kapljevine prema propusnoj strani membrane [1,5].

Membranski procesi klasificiraju se prema pokretačkoj sili. Pokretačka sila može biti:

- razlika tlakova ( $\Delta p$ ),
- razlika temperature ( $\Delta T$ ),
- razlika koncentracije ( $\Delta c$ ),
- razlika električnog potencijala ( $\Delta E$ ).

### 2.1.1. Tlačni membranski procesi

U industrijskoj praksi najviše se primjenjuju membranski procesi kod kojih je pokretačka sila gradijent tlaka. U tlačne membranske procese spadaju: mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i reverzna osmoza (RO). Najpropusnije membrane, one najvećih pora, koriste se pri MF, dok je pri RO veličina pora najmanja. Što je manja veličina pora membrane to je potrebni radni tlak veći zbog većeg hidrodinamičkog otpora (tablica 2.1). Veličina pora membranskog materijala definirana je najmanjom vrijednošću molarne mase tvari koju je njome moguće ukloniti, odnosno koju membrana zadržava najmanje 90 %. Granična molarna masa (eng. *molecular weight cut-off*, MWCO) izražava se jedinicom Dalton (Da) [1,4].

Tablica 2.1. Podjela tlačnih membranskih procesa i njihove karakteristike s obzirom na veličinu pora membranskog materijala.

Membranski proces	Pokretačka sila	Mehanizam separacije	Granična molarna masa [g mol <sup>-1</sup> ]	Veličina pora [nm]	Operativni tlak [bar]
Mikrofiltracija	$\Delta p$	Zadržavanje čestica prema veličini	> 5 000 000	>100	< 2
Ultrafiltracija	$\Delta p$	Zadržavanje čestica prema veličini	1 000 – 5 000 000	2 – 100	1 – 5
Nanofiltracija Reverzna osmoza (niži tlakovi)	$\Delta p$	Zadržavanje čestica prema veličini + interakcija membrana-otopina (otopljena tvar) + elektrostatske interakcije	100 – 1 000	1 – 2	5 – 20
Reverzna osmoza	$\Delta p$	Zadržavanje čestica prema veličini + interakcije membrana-otopina (otopljena tvar) + difuzija	< 100	< 1	10 – 100

Postoje tri glavna mehanizma zadržavanja ili selektivnog uklanjanja tvari pomoću membrana. Mikrofiltracijom i UF se uklanjanju suspendirane tvari, krute čestice, bakterije i virusi na temelju razlike između veličine čestica i veličine pora membrane. Mehanizam se naziva i efekt prosijavanja (“sieve“ efekt), ili efekt isključenjem po veličini. Kod NF i RO, uklanjanje tvari se uz zadržavanje na temelju njihove veličine postiže i zbog difuzije i elektrostatskih interakcija između površine membrane i tvari u otopini. Upravo zato se RO/NF membrane smatraju aktivnim, funkcionalnim, a ne pasivnim materijalom. Mehanizam otapanja ili difuzije se temelji na razlici u topljivosti i difuzivnosti materijala membrane i otopine koja dolazi u kontakt s membranom. Separacija do koje dolazi zbog razlike u naboju čestice koju treba separirati i membrane naziva se elektrokemijski učinak, odnosno isključenje nabojem [1,4,6].

## 2.2 Nanofiltracija

Nanofiltracija je najmlađi membranski proces za separaciju u kapljevitom fazi. Tehnički se primjenjuje od ranih 1980-ih, s prvom primjenom za kombinirano mekšanje i uklanjanje organskih tvari iz vode. Definira se kao proces između RO i UF koji zadržava molekule veličine 1–2 nm [7,8].

NF se koristi kada je potrebno odvojiti tvari malih molekularnih masa, primjerice anorganske soli ili male organske molekule, od otapala. Zadržavanje monovalentnih soli i neioniziranih organskih molekula molekulske mase manje od  $150 \text{ g mol}^{-1}$  je nisko, dok se di- i viševalentne soli i organske molekule veće od  $300 \text{ g mol}^{-1}$  uklanjaju učinkovito [8]. Nanofiltracijska membrana zadržava, primjerice, > 99 % bakterija i virusa, > 99 % molekulu saharoze, > 90 % dvovalentnih iona ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) i > 50 % jednovalentnih iona ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) [1].

Molekule otapala prelaze iz koncentrirane faze prema razrijeđenoj kada je radni tlak veći od osmotskog tlaka. Osmotski tlak javlja se kada su otopine različitih koncentracija međusobno odijeljene propusnom (permeabilnom) membranom koja je propusna za otapalo (vodu), ali ne i za otopljenu tvar. Kada je radni tlak manji od osmotskog tlaka, voda prolazi iz razrijeđene otopine (čista voda) prema koncentriranoj otopini jer je kemijski potencijal molekula otapala u razrijeđenoj fazi puno viši (negativniji) od potencijala u koncentriranoj



fazi. Ova razlika u kemijskom potencijalu uzrokuje protok molekula otapala iz razrijeđene u koncentriranu fazu (osmoza) sve dok se ne uspostavi osmotska ravnoteža. S obzirom da je membrana malo propusna i za tvari niske molekulske mase, u praksi se razlika stvarnog osmotskog tlaka s obje strane membrane množi s koeficijentom  $\sigma$ . Koeficijent uzima u obzir odbijanje membrane prema određenoj otopljenoj tvari [5].

Na separacijsku učinkovitost NF membrana utječe izbor materijala za njihovu pripravu. Membrana mora imati veliku sklonost prema otapalu (uglavnom vodi) i slab afinitet prema otopljenoj tvari. Poliamidne (PA) membrane smatraju se visoko selektivnima [1]. NF membrane razlikuje se od MF i UF membrana, kod kojih je separacijska učinkovitost određena promjerom pora, a izbor materijala utječe tek na kemijsku otpornost [5]. Općenito, kompozitna NF membrana sastoji se od tankog gornjeg površinskog selektivnog sloja debljine 100 – 200 nm (engl. *skin*), mikroporozne podloge debljine  $\approx 40 \mu\text{m}$  (engl. *supporting sublayer*) i poliesterskog tkanja. Poliestersko tkanje membrani daje mehaničku stabilnost. Ono je debelo, porozno, neselektivno i može podnijeti visoke tlakove. Površinski selektivni sloj određuje permeabilnost, selektivnost, hrapavost površine i hidrofobnost, a što je tanji to je membrana permeabilnija [1,5].

Da bi se membrana smatrala odgovarajućom za određenu primjenu, uz zadovoljavajuću separacijsku učinkovitost potrebno je da u separacijskom procesu omogućuje postizanje visokog protoka po jediničnoj površini. Bitno je i zadržavanje svojstava kroz radni vijek, odnosno vremenska stabilnost, te kemijska i biološka otpornost. Dok je selektivnost PA membrana njihova prednost, osjetljivost na slobodni klor je njihov najveći nedostatak. Klor se koristi za dezinfekciju bakterija u pitkoj vodi, a stvara drastične promjene u svojstvima PA membrane [1].

### 2.2.1. Primjena nanofiltracije

NF membrane se koriste za uklanjanje boje i organskih tvari iz površinskih voda, uklanjanje tvrdoće, uklanjanje sulfata iz bunarske i morske vode. Primjenjuju se i za istovremeno uklanjanje NaCl i koncentriranje organskih tvari molekulske mase 300- 1000 g

mol<sup>-1</sup> u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji. U opskrbi pitkom vodom, NF membranama uklanjaju se arsen, pesticidi i endokrini lijekovi [8].

Nanofiltracija se sve više koristi i u obradi otpadnih, jako obojenih i organski opterećenih voda. Među njima se posebno ističu otpadne vode papirne i tekstilne industrije. Tekstilnu industriju karakterizira visoka potrošnja vode i kemikalija, a otpadna voda pripada kategoriji najjače opterećenih otpadnih voda unutar cijelog industrijskog sektora [4,9].

Ispitivan je potencijal NF i RO membrana za uklanjanje "novih onečišćivala". U ovu grupu spadaju sintetski i prirodni hormoni, fenolni endokrini lijekovi, antibiotici i drugi humani i veterinarski farmaceutici te sredstva za osobnu higijenu, kao i različiti razgradni produkti. Njihova maksimalna dopuštena koncentracija u okolišu još nije regulirana zakonom, no dokazani su negativni učinci na određene organizme do kojih dolazi uslijed kontinuirane upotrebe i postojanosti u okolišu. Posebno zabrinjava pojava antibiotika u okolišu. Ona dovodi do razvoja rezistentnosti kod bakterija, a predstavlja i potencijalni problem za mikroorganizme koji sudjeluju u biološkoj obradi otpadne vode. Konvencionalni postupci obrade pokazali su se nedovoljno učinkovitim za uklanjanje "novih onečišćivala". Napredni oksidacijski procesi su učinkoviti, no zbog brojnih i nepoznatih razgradnih produkata te njihove povezanosti s pojavom raka i drugim zdravstvenim posljedicama, istraživanja su fokusirana na NF i RO. NF i RO membrane postigle su zadovoljavajuće rezultate u uklanjanju veterinarskih antibiotika iz modelnih voda [9].

Nanofiltracija se u Španjolskoj primjenjuje za tercijarnu obradu otpadnih voda nastalih u proizvodnji maslinovog ulja, koje su visoko opterećene fenolnim spojevima te stoga toksične za biljke i vodne organizme. Španjolsko zakonodavstvo uljarama strogo brani ispuštanje otpadne vode u okoliš bez obrade [10].

Izazove u primjeni NF predstavljaju blokiranje membrana, učinkovitost separacije koju je moguće postići, obrada retentata, kemijska otpornost membrana, nedovoljna retencija u pripremi pitke vode (uklanjanje nitrata, bora i različitih novih onečišćivala) te modeliranje i simulacija procesa [7]. Blokiranje membrana predstavlja problem kod svih membranskih procesa, no kod NF je još kompleksnije i teže shvatljivo jer se odvija na nanoskali. Blokiranje i modeliranje procesa teme su poglavlja u nastavku rada.

S obzirom da je zadržavanje multivalentnih soli veće od zadržavanja monovalentnih, NF membrane mogu se koristiti za frakcioniranje soli iz otopina više soli. Proces je komercijalno primjenjiv za izdvajanje nitrata, fluorida, arsena ili šesterovalentnog kroma, no limitiran je nedovoljno visokim faktorom separacije. Zadržavanje neioniziranih tvari u ovisnosti o molekulskoj masi opisano je sigmoidalnom krivuljom. Zbog toga permeat sadrži tvari različitih molarnih masa, i veće i manje od deklarirane veličine pora membrane. Za finije razdvajanje neioniziranih tvari različite molarne mase, NF bi trebala prethoditi UF, a uslijediti RO [7].

Koncentrat (retentat) je često neželjeni produkt u procesima pročišćavanja te kao takav zahtijeva daljnju obradu. Nepravilno zbrinjavanje i obrada koncentrata može rezultirati nepovoljnim učincima na okoliš zbog tvari koje sadrži. Tijekom membranskog procesa dolazi do separacije onečišćujućih tvari, ali ne i njihove transformacije ili potpune razgradnje. Zbog toga je sastav koncentrata isti kao i sastav pojne kapljevine, ali je koncentracija tvari zadržanih membranom veća. U sastav koncentrata ulaze i antiskalanti, sredstva za kemijsko čišćenje membrana i sredstva za dezinfekciju. Ovisno o sastavu koncentrata, on se može ponovno upotrijebiti, dalje obrađivati kako bi se uklonile onečišćujuće tvari, termički obraditi (spaliti), odložiti na za tu svrhu predviđeno odlagalište ili direktno ili indirektno ispustiti u okoliš. Ponovna upotreba je za okoliš i ekonomsku bilancu procesa najbolja opcija. No, primjenjiva je u malom broju slučajeva kada je koncentrat željeni produkt, kao što je slučaj u prehrambenoj industriji [7].

### 2.3. Blokiranje membrana

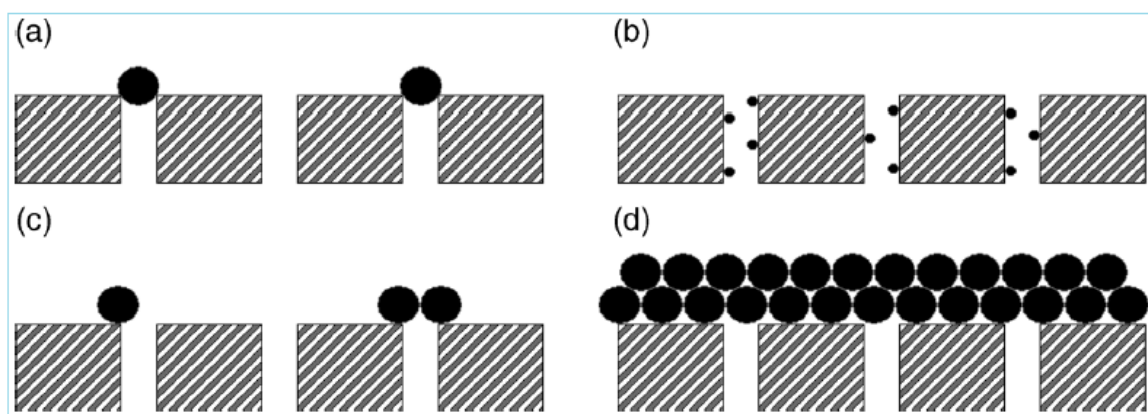
Blokiranje membrana (engl. *membrane fouling*) je proces u kojem dolazi do smanjenja učinkovitosti membrane uslijed taloženja ili adsorpcije suspendiranih ili otopljenih tvari na vanjskoj površini membrane, na otvorima pora ili unutar pora [11]. Pritom dolazi do pada protoka permeata i do pogoršanja njegove kvalitete [5]. Blokiranje je iznimno bitan fenomen jer smanjuje konkurentnost membranskih procesa u primjeni, povećavaju se operacijski troškovi uzrokovani povećanom potražnjom za energijom, učestalijim kemijskim čišćenjem, dodatnim radom na održavanju i smanjenim radnim vijekom membrana. Zbog

smanjenog protoka permeata za jednaku učinkovitost potrebna je ili veća pokretačka sila (veći transmembranski tlak) ili veća površina membrana [12].

Karakteristike membrane i tvari koja uzrokuje blokiranje imaju značajnu ulogu u samom blokiranju. Općenito, guste membrane su manje sklone blokiranju od rahlih. Bitnu ulogu u blokiranju ima naboj membrane. Poželjno je da otopljena tvar i membranska površina imaju istovrsni naboj kako bi dolazilo do međusobnog odbijanja. Time se smanjuje mogućnost taloženja na površini membrane [12]. Na formiranje koloidnog kolača, uz naboj površine utječu i hrapavost i hidrofobnost gornjeg sloja membrane, naboj i veličina koloidnih čestica te pH i ionska jakost otopine [5].

### 2.3.1. Mehanizmi blokiranja membrana

Prema Hermiji, četiri su osnovne vrste blokiranja pora: potpuno blokiranje (engl. *complete pore blocking*), standardno blokiranje (engl. *internal pore blocking*), umjereno blokiranje (engl. *partial pore blocking*) i blokiranje uslijed formiranja kolača (engl. *cake filtration*) (sl. 2.2) [13,14]. Kod poroznih membrana, aktivna površina membrane su pore. Procesi uslijed kojih dolazi do blokiranja smanjuju broj aktivnih pora [14].



Slika 2.2. Mehanizmi blokiranja pora: (a) potpuno blokiranje, (b) standardno blokiranje, (c) umjereno blokiranje, (d) blokiranje uslijed formiranja kolača.

Do potpunog blokiranja dolazi kada molekula koja dolazi do površine membrane potpuno blokira njenu površinu. Svaka molekula blokira površinu i na nju ne može doći

druga molekula. Posljedica je smanjenje aktivne površine membrane, a blokiranje je ovisno o brzini strujanja pojne kapljevine [4,13,14].

Standardno blokiranje pora uzrokuju molekule koje su manje od pora membrane. Molekule se talože na zidove pora membrane, što znači da je blokiranje zastupljeno unutar pora membranskog materijala. Kao rezultat toga, volumen pora se smanjuje proporcionalno volumenu permeata. Poprečni presjek pora se smanjuje s vremenom, uz pretpostavku da je duljina i promjer pora konstantan na cijeloj površini membrane. Povećava se otpor membrane. Standardno blokiranje nije ovisno o brzini strujanja pojne kapljevine [4,13,14].

Do umjerenog blokiranja pora dolazi kada su molekule veličine približne veličini pora. Molekula blokira ulaz pore, a na nju mogu doći i druge molekule. One mogu stvarati premoštenja i inaktivne zone te time smanjiti aktivnu površinu membrane [4,13].

Blokiranje uslijed formiranja kolača je posljedica formiranja kolača na samoj površini membrane do kojeg dolazi separacijom molekula većih od pora. S obzirom da su molekule veće od pora membranskog materijala, ne ulaze u pore niti se u njima nakupljaju. Molekule se zadržavaju na površini membrane te jedna na drugoj tvoreći kolač. Otpor strujanju permeata je zbroj otpora membrane i otpora kolača [4,13,14].

### 2.3.2. Uzročnici blokiranja membrana

Uzročnici blokiranja membrana (engl. *foulants*) mogu se podijeliti u tri skupine [1]:

1. anorganske tvari, tj. teško topljive soli, npr.  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,
2. organske tvari: huminske kiseline, proteini, ugljikohidrati,
3. biološki materijal: mikroorganizmi i ekstracelularna polimerna tvar (engl. *extra-cellular polymeric substances*, EPS) koju luče bakterije.

Navedene tvari dovode do blokiranja membrana na neki od sljedećih načina [12]:

- uslijed taloženja umjerenom topljivih anorganskih soli kada je pređena granica topljivosti (engl. *scaling*),
- taloženjem fino suspendiranih koloidnih čestica,
- kemijskom reakcijom otopljenih tvari na površini membrane (primjerice, nastajanje željezovog hidroksida),

- kemijskom reakcijom otopljenih tvari sa polimerom od kojeg je izrađena membrana,
- adsorpcijom tvari male molekulske mase na polimer membrane,
- ireverzibilnim nastajanjem gela od makromolekulskih tvari ili
- kolonizacijom bakterijskih kolonija na membranskoj površini pri čemu nastaje mikrobiološki film (engl. *biofouling*).

### 2.3.3. Kontrola blokiranja

Blokiranje membrana ne može se spriječiti no učinkovitim postupcima ga je moguće svesti na najmanju moguću mjeru. Za efikasnu kontrolu blokiranja bitno je reagirati na rane znakove blokiranja i ispravno identificirati mehanizam do kojeg dolazi. Također, bitno je identificirati uzročnike blokiranja [12]. Na taj način omogućuje se primjena odgovarajuće strategije za kontrolu, odnosno smanjivanje blokiranja i produžuje se radni vijek membrane. Kontrola blokiranja postiže se kroz predobradu pojne kapljevine, kroz pravilan izbor membrane (materijal od kojeg je izrađena membrana, naboj membrane, hidrofobnost, osjetljivost na prisutnost klora i dr.), kroz odgovarajući dizajn membranskog sustava i kroz odgovarajuće čišćenje [15]. Konkretni primjeri za kontrolu blokiranja s obzirom na uzročnike blokiranja dani su u tablici 2.2 [5,15].

Tablica 2.2. Blokirajuće tvari i načini za kontrolu blokiranja membrana.

Blokirajuća tvar	Kontrola blokiranja
Općenito	Hidrodinamika/ smicanje, rad ispod kritičnog fluksa, kemijsko čišćenje
Anorganske tvari (CaSO <sub>4</sub> , BaSO <sub>4</sub> , CaCO <sub>3</sub> , H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> , Ca <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ...)	Rad ispod granice topljivosti, predobrada, dodatak kiseline za dovođenje pH u područje 4- 6, manja konverzija, dodatak antiskalanata, neki metali se mogu oskidirati s kisikom
Organske tvari	Biološka predobrada, predobrada aktivnim ugljenom, predobrada ionskom izmjenom, predobrada ozonom, pojačana koagulacija u predobradi (primjerice, sa FeCl <sub>3</sub> )
Koloidi (< 0,5 μm)	Predobrada koagulacijom i filtracijom, MF, UF
Biološke tvari	Dezinfekcija u predobradi (kloriranje, dekloriranje s aktivnim ugljenom ili NaHSO <sub>3</sub> ), filtracija, MF, UF

Blokiranje i često čišćenje NF membrana izbjegava se različitim vrstama predobrade pojne kapljevine. Koagulacijom i flokulacijom uklanjaju se suspendirane čestice. Za njihovo uklanjanje mogu se primijeniti i MF i UF. Upotrebom biocidnih sredstava i kloriranjem sprječava se *biofouling* [5,12].

Za industrijsku primjenu preferira se ukriženi tok zbog manje tendencije blokiranja u odnosu na jednoizlazni način rada. Kod ukriženog toka pojna kapljevina teče paralelno s membranskom površinom. Sastav pojne kapljevine se mijenja unutar modula kao funkcija udaljenosti u modulu. Za dani dizajn modula i pojnu kapljevinu, protok (engl *cross-flow velocity*) je glavni parametar koji određuje prijenos tvari u modulu [5].

Čišćenje membrana definira se kao proces u kojem se materijal oslobađa tvari koja nije sastavni dio materijala [5]. Fizikalno čišćenje uključuje primjenu mehaničke sile za uklanjanje uzročnika blokiranja. Koriste se povratno ispiranje permeatom (engl. *backflush*),

čišćenje zrakom, automatsko čišćenje mekanom spužvom, vibracije i ultrazvuk. Upotrebom ultrazvuka učinkovito se uklanja kolač s površine, no metoda nije učinkovita u čišćenju pora. Zbog toga se koristi u kombinaciji s povratnim ispiranjem permeatom ili kemijskim čišćenjem. Kemijsko čišćenje se odnosi na upotrebu alkalnih otopina, kiselina, enzima, metalnih kelatnih sredstava, površinski aktivnih tvari, oksidirajućih sredstava i komercijalnih sredstava za čišćenje koja su najčešće smjese navedenih komponenti. Proizvođači sredstava za čišćenje membrana često surađuju s proizvođačima membrana kako bi razvili najučinkovitiji proces za čišćenje [12]. Odabir

odgovarajućeg sredstva ovisi o pojnoj kapljevini, odnosno o onečišćujućim tvarima i o membranskom materijalu. Čišćenje uglavnom uključuje otapanje materijala s površine membrane. Pritom nekoliko faktora utječe na proces kemijskog čišćenja: temperatura, pH, koncentracija sredstva za čišćenje, kontaktno vrijeme otopine za čišćenje i membrane. Radni uvjeti također mogu utjecati na učinkovitost čišćenja. Važno je i na koji način sredstvo za čišćenje djeluje s membranom i mijenja li strukturu površine membrane [5,12].

Kontrolu blokiranja moguće je ostvariti optimizacijom radnih uvjeta. Radni uvjeti u provedbi membranskih procesa su temperatura i pH pojne kapljevine, radni tlak, vrijeme i površina membrane. Eksperimentalno ispitati utjecaj svakog od navedenih uvjeta, kao i njihovo međudjelovanje bilo bi dugotrajno (zbog velikog broja eksperimenata) i skupo. Zbog toga se pokusi planiraju primjenom statističkih metoda. Planiranje pokusa (engl. *design of experiment*, DOE) temelji se na analizi varijance (ANOVA). DOE omogućuje dobivanje empirijskog modela sustava. Empirijski model u ispitivanom području daje odziv procesa za bilo koju kombinaciju vrijednosti radnih uvjeta i omogućuje izbor optimalnih uvjeta [16].



## 2.4. Modeliranje blokiranja

### 2.4.1. Osnovne jednadžbe za opisivanje membranskih procesa

Prijenos kroz membranu rezultat je pokretačke sile koja djeluje na komponente u pojnoj kapljevini. U mnogim je slučajevima brzina permeacije kroz membranu proporcionalna pokretačkoj sili. Fluks (specifični protok) permeata,  $J_P$  [ $\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ] predstavlja volumen koji prolazi kroz membranu po jedinici površine  $A$  [ $\text{m}^2$ ] i u jediničnom vremenu  $t$  [s]. Općenito, proporcionalnost između fluksa ( $J$ ) i pokretačke sile dana je izrazom:

$$J = -A \cdot \frac{dX}{dx} \quad (2.1)$$

gdje su  $A$  fenomenološki koeficijent, a  $dX/dx$  pokretačka sila izražena kao gradijent od  $X$  (temperatura, koncentracija, tlak) duž koordinate  $x$  okomite na transportnu barijeru [5].

Kod tlačnih procesa pokretačka sila je gradijent tlaka. Veza između primijenjenog tlaka na ulaznu struju koju je potrebno separirati i fluksa permeata kroz membranu opisuje se pomoću Darcyjeve jednadžbe:

$$J_P = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R} \quad (2.2)$$

gdje su  $\Delta P$  [bar] transmembranski tlak, gdje su  $\mu$  viskoznost kapljevine [ $\text{Pa s}$ ] i  $R$  [ $\text{m}^{-1}$ ] otpor čiste membrane.

Izraz 2.2 opisuje fluks čiste vode kroz membranu. Kod NF-a otopina koje sadrže uzročnike blokiranja pokretačka sila je smanjena za vrijednost osmotskog tlaka. U graničnom sloju uz membranu dolazi do pojave koncentracijske polarizacije. U neposrednoj blizini površine membrane nakuplja se otopljeni tvar i njena koncentracija se postepeno povećava. To za posljedicu ima povećani osmotski tlak uz membransku površinu u odnosu na osmotski tlak u masi otopine i smanjeni čisti pogonski tlak s obje strane membrane [5]. Također, osim otpora same membrane, ukupan otpor protoku permeata čine dodatni otpori. Otpori se nadovezuju jedan na drugi serijski, odnosno ukupan otpor je suma svih prisutnih otpora [17]:

$$J_P = \frac{\Delta P - \Delta \Pi}{\mu \cdot (R_m + R_{ads} + R_{rev} + R_{irev})} \quad (2.3)$$

gdje su  $\Delta \Pi$  [bar] razlika osmotskog tlaka s obje strane membrane,  $\mu$  viskoznost kapljevine [Pa s],  $R_m$  [ $m^{-1}$ ] otpor čiste membrane,  $R_{ads}$  [ $m^{-1}$ ] je otpor zbog adsorpcije na površini ili u porama membrane,  $R_{rev}$  [ $m^{-1}$ ] reverzibilni otpor tijekom filtracije i  $R_{irev}$  [ $m^{-1}$ ] ireverzibilni otpor tijekom filtracije.

Otpor čiste membrane,  $R_m$ , određuje se mjerenjem fluksa čiste vode (otapala).  $R_{ads}$  se odnosi na tvari adsorbirane na membranu neovisno o fluksu. Dovođenjem membrane u kontakt sa pojnom kapljevnom u odsutnosti fluksa kroz nekoliko sati i potom mjerenjem fluksa čiste vode pri poznatom tlaku,  $R_{ads}$  se može odrediti kao razlika dobivenog otpora i  $R_m$ .  $R_{rev}$  i  $R_{irev}$  odnose se na povećani otpor koji pruža blokirana membrana tijekom procesa. Reverzibilna komponenta,  $R_{rev}$ , se uklanja primjenom fizikalnih metoda čišćenja (pr. povratnim tokom permeata). Ireverzibilnu komponentu,  $R_{irev}$ , moguće je ukloniti kemijskim čišćenjem, iako ni to ponekad nije dovoljno [17]. Za membrane s unutarnjim otporom, dakle, nanofiltracijske i reverzno osmotske, otpor kolača je često beznačajan u usporedbi s otporom same membrane [5].

Fluks pri kojem se prvi put opaža blokiranje za danu pojnu kapljevnu i promatranu brzinu strujanja pojne kapljevne naziva se kritični fluks (engl. *critical flux*). Njegovo postojanje je potrebno utvrditi prilikom dizajniranja svakog tlačnog procesa [17]. Provođenjem procesa pri vrijednostima fluksa ispod kritičnog, smanjuje se koncentracijska polarizacija i blokiranje. U nekim slučajevima, provođenjem nanofiltracije u subkritičnom području flukseva moguće je gotovo u potpunosti izbjeći čišćenje [12]. Razlikuju se jaki i slabi oblik kritičnog fluksa. Jaki oblik,  $J_{cs}$  [ $m^3 m^{-2} s^{-1}$ ], se odnosi na fluks čija vrijednost s porastom tlaka počinje padati u odnosu na fluks čiste vode. Slabi oblik fluksa,  $J_{cw}$  [ $m^3 m^{-2} s^{-1}$ ], označava vrijednost koja više ne slijedi linearnu ovisnost fluksa o tlaku [18]. Uz pretpostavku da je moguće zanemariti osmotski tlak, vrijede sljedeći izrazi:

- kada je  $J < J_{cs}$  :  $J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_m}$  (2.4),

- kada je  $J > J_{cs}$  :  $J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot (R_m + (R_{rev} + R_{irev}))}$  (2.5), gdje je barem jedan od otpora koji se javljaju tijekom nanofiltracije različit od nule [17].

Za slabi oblik fluksa vrijedi:

○ kada je  $J < J_{cw}$ :  $J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot (Rm + Rads)}$  (2.6),

○ kada je  $J > J_{cw}$ :  $J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot (Rm + Rads + (Rrev + Rirev))}$  (2.7), gdje je barem jedan od otpora koji se javljaju tijekom nanofiltracije različit od nule [17].

Literatura navodi kako vrijednost kritičnog fluksa odgovara 2/3 vrijednosti limitirajućeg fluksa. Limitirajući fluks (engl. *limiting flux*) je najviši fluks koji se postiže pri visokom transmembranskom tlaku, a daljnje povećanje tlaka ne dovodi do povećanja fluksa. Njegova vrijednost ovisi o svojstvima pojne kapljevine: pH, ionskoj jakosti i koncentraciji dvovalentnih iona [17].

#### 2.4.2. Modeli blokiranja

Izvedeni su brojni modeli za opisivanje blokiranja pora membrana. Često primjenjivan je Hermijin model [4]. Ovaj empirijski model izveden je za separaciju uz jednoizlazni tok, tzv. *dead-end* filtraciju, no moguće ga je primijeniti i kod separacije uz ukriženo strujanje (engl. *cross-flow*) [19]. Temelji se na sljedećem izrazu:

$$\frac{d^2 t}{dV^2} = K \left( \frac{dt}{dV} \right)^n \quad (2.8)$$

gdje su  $t$  [s] vrijeme,  $V$  [m<sup>3</sup>] volumen permeata,  $K$  je konstanta koji ovisi o parametru  $n$  i  $n$  je konstanta ovisna o vrsti blokiranja.

Za opis potpunog blokiranja, u izraz (2.8) potrebno je uvrstiti  $n=2$ . Nakon linearizacije, izraz poprima oblik:

$$\ln J_p = \ln J_0 - K_C \cdot t, \quad (2.9)$$

gdje su  $J_p$  fluks permeata [m s<sup>-1</sup>],  $J_0$  [m s<sup>-1</sup>] početni fluks permeata i  $K_C$  [s<sup>-1</sup>] parametar modela potpunog blokiranja pora.  $K_C$  se može izraziti kao umnožak blokirane membranske

površine po jedinici ukupnog volumena permeata koji prođe kroz membranu,  $K_A$ , i početnog fluksa permeata:

$$K_C = K_A \cdot J_0 \quad (2.10)$$

Standardno blokiranje se opisuje izrazom koji se dobiva uvrštavanjem  $n=3/2$  u izraz 2.8:

$$\frac{1}{J_P^{1/2}} = \frac{1}{J_0^{1/2}} + K_S \cdot t, \quad (2.11)$$

gdje je  $K_S$  [ $m^{-1/2} s^{-1/2}$ ] parametar standardnog blokiranja pora.  $K_S$  se može izraziti kao:

$$K_S = 2 \cdot \frac{K_b}{A_0} \cdot A \cdot J_0^{1/2} \quad (2.12)$$

gdje su  $K_b$  parametar koji se odnosi na suženje poprečnog presjeka pora po jedinici ukupnog volumena permeata koji je prošao kroz membranu [ $m^{-1}$ ],  $A_0$  [ $m^2$ ] površina pora membrane,  $A$  površina membrane [ $m^2$ ] i  $J_0$  [ $m s^{-1}$ ] početni fluks permeata.

Za model umjerenog blokiranja  $n=1$ , uvrštavanjem u izraz (2.8) dobiva se:

$$\frac{1}{J_P} = \frac{1}{J_0} + K_i \cdot t, \quad (2.13)$$

gdje je  $K_i$  [ $m^{-1}$ ] parametar umjerenog blokiranja pora membrana. Vrijednost  $K_i$  jednaka je vrijednosti blokirane membranske površine po jedinici ukupnog volumena permeata koji prođe kroz membranu,  $K_A$ :

$$K_i = K_A \quad (2.14)$$

Za model blokiranja uslijed formiranja kolača  $n=0$ , uvrštavanjem u izraz (2.8.) dobiva se:

$$\frac{1}{J_P^2} = \frac{1}{J_0^2} + K_{gl} \cdot t, \quad (2.15)$$

gdje je  $K_{gl}$  [ $s m^{-2}$ ] parametar blokiranja pora uslijed formiranja kolača.  $K_{gl}$  se može izraziti kao:

$$K_{gl} = \frac{2 \cdot R_g \cdot K_d}{J_0 \cdot R_m} \quad (2.16)$$

gdje su  $R_g$  otpor formiranog kolača [ $m^{-1}$ ],  $K_d$  površina kolača po jedinici ukupnog volumena permeata koji je prošao kroz membranu [ $m^{-1}$ ],  $R_m$  otpor membrane [ $m^{-1}$ ] i  $J_0$  [ $m \text{ s}^{-1}$ ] početni fluks permeata.

Field i Wu [20] modificirali su izraz 2.8. za ukriženu filtraciju:

$$-\frac{dJ}{dt} = k_n \cdot (J - J^*) \cdot J^{2-n} \quad (2.17)$$

gdje su  $k_n$  konstanta koja mijenja konstantu  $K$  u izrazu 2.8 i koja ovisi o parametru  $n$ ,  $n$  je konstanta ovisna o vrsti blokiranja, a  $J^*$  [ $m^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ] fluks permeata u stacionarnom stanju.

Za potpuno blokiranje pora,  $n=2$ :

$$J = (J_0 - J^*) \cdot \exp(-k_2 t) + J^* \quad (2.18)$$

Standardno blokiranje se opisuje izrazom koji se dobiva uvrštavanjem  $n=3/2$  u izraz 2.17:

$$J = J_0 \cdot \left(1 + \frac{1}{2} \cdot K_s \cdot (A \cdot J_0)^{0,5} \cdot t\right)^{-2} \quad (2.19)$$

gdje su  $K_s$  [ $m^{-1/2} \text{ s}^{-1/2}$ ] parametar standardnog blokiranja pora i  $A$  [ $m^2$ ] površina membrane.

Za model umjerenog blokiranja,  $n=1$  i vrijedi:

$$J = \frac{J^*}{\left[1 - \left(\frac{J_0 - J^*}{J_0}\right) \cdot \exp(-J^* \cdot k_1 \cdot t)\right]} \quad (2.20)$$

Za model blokiranja uslijed formiranja kolača,  $n=0$  i vrijedi:

$$k_0 \cdot t = \frac{1}{J^{*2}} \cdot \left[ \ln \left( \frac{J}{J_0} \cdot \frac{J_0 - J}{J - J^*} \right) - J^* \cdot \left( \frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} \right) \right] \quad (2.21)$$

Spomenuta četiri mehanizma blokiranja membrana mogu djelovati simultano ili slijediti jedan za drugim.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

##### 3.1.1. Nanofiltracijska membrana NF90

U svim eksperimentima korištena je NF90, komercijalno dostupna kompozitna poliamidna NF membrana proizvođača Dow-Filmtec, SAD. U tablici 3.1. navedena su njezina nazivna svojstva prema proizvođaču [21] te granična molekulska masa komponente preuzeta iz literature [1].

Tablica 3.1. Nazivna svojstva membrane NF90 (modula) prema proizvođaču i literaturi.

Svojstvo	
Radni tlak [bar]	4,8
Faktor zadržavanja NaCl [-]	0,90-0,96
Protok permeata [ $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ]	41,7
Maksimalni radni tlak [bar]	41,0
Maksimalna radna temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ]	45
Dozvoljena pH vrijednost [-]	2-11
Dozvoljena koncentracija slobodnog klora [ $\text{mg L}^{-1}$ ]	< 0,1
MCWO [Da]	100-200

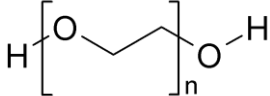
##### 3.1.2. Vodena otopina NaCl

Vodena otopina NaCl (Fluka, purum p.a.  $\geq 99,5\%$ ) masene koncentracije  $\gamma = 500 \text{ mg L}^{-1}$  korištena je za ispitivanje nanofiltracijske membrane NF90 radi utvrđivanja faktora zadržavanja pomoću električne vodljivosti.

### 3.1.3. Otopine polietilen glikola (PEG)

U radu su korištene otopine PEG-a različitih molarnih masa u rasponu od 300 - 35 000 g mol<sup>-1</sup>. Osnovni podaci za korištene kemikalije i njihove molarne mase dani su u tablici 3.2. Eksperimenti su provedeni sa otopinama različitih masenih koncentracija (0,1 g L<sup>-1</sup>, 0,25 g L<sup>-1</sup>, 0,5 g L<sup>-1</sup>, 0,75 g L<sup>-1</sup>, 1,0 g L<sup>-1</sup>).

Tablica 3.2. Podaci za PEG.

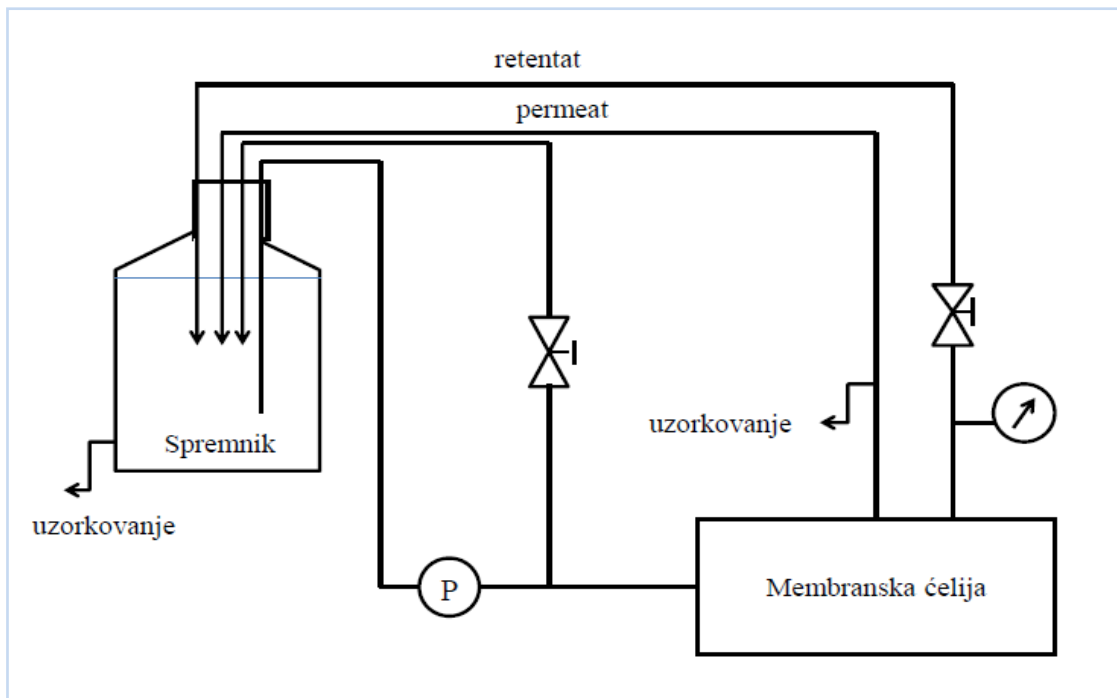
Proizvođač	Strukturna formula	Molarna masa [g mol <sup>-1</sup> ]
PEG-300		300
PEG-600		600
PEG-1 500		1 305-1 595
PEG-4 000		4 000
PEG-35 000		35 000

## 3.2. Mjerni instrumenti i oprema

### 3.2.1. Membranski laboratorijski sustav

Schema aparature za NF prikazana je na sl. 3.1. Korištena je membranska jedinica SEPA CF II, Sterlitech Corporation, SAD. Jedinica funkcionira na principu filter preše sa ukriženim protokom ulazne i izlazne struje (permeata). Unutar membranske jedinice se nalazi kanal pravokutnog oblika, čija je duljina 14.5 cm, širina 9.5 cm te visina 0.2 cm i koja zaprima uzorak membrane površine 138 cm<sup>2</sup>. Visinu kanala moguće je regulirati umetanjem mrežica raznih debljina koje ujedno služe i kao promotori turbulencije.





Slika 3.1. Membranska aparatura

Jedinica je umetnuta u njezin nosač proizvođača Sterlitech Corporation, SAD, kojim se sprječava curenje ulazne otopine izvan nje, a radi na principu hidrauličke preše (sl. 3.2). Aparatura obuhvaća i spremnik za ulaznu otopinu, pumpu (Hydra-Cell, Wanner Engineering, Inc., SAD) kojom se postiže tlak i određena brzina strujanja fluida na površini membrane, izmjenjivač topline (Danfoss District Heating, Rumunjska) kroz koji protječe rashladna voda iz vodene kupelji (Medingen, Njemačka), frekvencijski pretvarač (Allen Bradley PowerFlex4M, ACP&D Limited, Engleska) za regulaciju protoka ulazne struje te povratni tlačni ventil za regulaciju radnog tlaka.



Slika 3.2. Membranska jedinica SEPA CF II umetnuta u nosač.

### 3.2.2. Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala (FTIR)

FTIR uređaj korišten u ovom radu Vertex 70 (Bruker Corporation, globalna kompanija) opremljen je s MIR (eng. *Middle-InfraRed*) izvorom svjetla koji emitira zraku svjetlosti u srednjem infracrvenom području od  $370$  do  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Općenito, FTIR spektroskopija je instrumentalna metoda koja koristi infracrvene zrake (engl. *InfraRed*, IR) kako bi dovela do vibracija veza u molekuli. Do vibracija dolazi kada je frekvencija zračenja i vibracija jednaka. Apsorpcija zračenja od strane molekule kao funkcija valne duljine naziva se IR spektar. Spektar je jedinstven za pojedinu molekulu i omogućuje detekciju, odnosno identifikaciju funkcionalnih skupina koje su prisutne u molekuli. U ovom radu spektri su korišteni za potvrđivanje kemijske strukture membrana te za utvrđivanje prisutnosti blokiranja na površini membrana uslijed nanofiltracije otopine PEG-a. Prije snimanja FTIR spektra uzoraka površine membrane ( $\approx 0,5 \times 0,5\text{ cm}$ ) snimao se pozadinski spektar, tj. snimao se spektar zraka kako bi se uklonili njegovi signali. FTIR spektri snimani su u radnom području instrumenta ( $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ ) s rezolucijom  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.3. Konduktometar

Konduktometar Lab 960, Schott Instruments, Njemačka, korišten je za mjerenje električne vodljivosti vodene otopine NaCl prije ulaska u NF ćeliju i permeata. Uređaj je baždaren otopinom KCl koncentracije  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . Područje mjerenja za taj uređaj je  $0 - 500 \text{ mS cm}^{-1}$ .

### 3.2.4. Analizator ugljika

Analizator ugljika Shimadzu TOC-Vws, Japan, korišten je za određivanje masene koncentracije organske tvari (engl. *Total Organic Carbon*, TOC) u ulaznoj otopini i u permeatu. Prema izrazu 2.22 izračunat je faktor zadržavanja. On nije odredivan konduktometrijski iz razloga što je PEG nenabijena čestica.

Instrument radi na principu fotokemijske oksidacije organskog ugljika u uzorku. Uzima mikrolitarsku količinu otopine koja se ispituje te u nju dodaje fosfornu kiselinu i persulfat. Persulfat služi kao oksidacijsko sredstvo, a djelovanjem UV zračenja generiraju se slobodni radikali. Ugljik u uzorku se prevodi u  $\text{CO}_2$  koji nošen strujom dušika dolazi do detektora. Instrument je opremljen nedisperzivnim infracrvenim (engl. *Non-dispersive infrared*, NDIR) detektorom. Kroz NDIR ćeliju prolazi  $\text{CO}_2$  i mjeri se apsorbancija IR svjetla. Područje apsorbancije IR svjetla specifično za  $\text{CO}_2$  je  $2350 \text{ cm}^{-1}$ . Programska podrška instrumenta omogućuje mjerenje površine pika i uz pomoć baždarnih krivulja određuje se ukupni ugljik (engl. *Total Carbon*, TC). U ovom slučaju on je jednak TOC-u. Korištene su baždarne krivulje  $0 - 15 \text{ mg C L}^{-1}$  i  $5 - 75 \text{ mg C L}^{-1}$  za permeat i  $50 - 250 \text{ mg C L}^{-1}$  i  $200 - 1000 \text{ mg C L}^{-1}$  za otopinu PEG-a prije nanofiltracije.

### 3.3. Provedba procesa nanofiltracije

#### 3.3.1. Predobrada i stabilizacija

Membrana NF90 izrezana je na dimenzije koje odgovaraju površini od 138 cm<sup>2</sup> te je umetnuta u aparaturu. Isprana je s 10 L demineralizirane vode kako bi se uklonili konzervansi. Potom je napravljena tlačna predobrada membrane kojoj je svrha stabilizirati protok permeata propuštanjem demineralizirane vode kroz membranu pod tlakom od 15 bar u vremenskom razdoblju od sat vremena i pod tlakom od 10 bar u vremenskom razdoblju od sat vremena, uz recirkulaciju, pri temperaturi  $t = 25 \pm 0,1$  °C. Protok permeata je praćen vaganjem mase permeata na tehničkoj vagi KERN 440-35A, Njemačka, u vremenskim intervalima od 10 sekundi.

#### 3.3.2. Karakterizacija membrane s NaCl otopinom

Nakon stabilizacije prema postupku opisanom u poglavlju 3.3.1. provedena je karakterizacija membrane NF90 s NaCl otopinom. Pripremljena NaCl otopina kontinuirano je uvedena u NF ćeliju iz spremnika kroz sat vremena, pri radnom tlaku od 10 bar i uz održavanje temperature na  $25,0 \pm 0,1$  °C. Brzina strujanja ulazne struje iznosila je  $2,97 \pm 0,02$  L min<sup>-1</sup>. Recirkulacija je postignuta vraćanjem retentata u spremnik ulazne otopine. Mjerena je masa permeata svakih 10 sekundi, iz čega su izračunati protoci. Koncentracija soli u pojnoj kapljevinu i u permeatu određene su konduktometrijski i izračunat je faktor zadržavanja. Faktor zadržavanja ili retencije računa se prema jednadžbi:

$$R_f = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (2.22)$$

gdje je  $c_f$  koncentracija tvari u ulaznoj otopini, a  $c_p$  koncentracija tvari u permeatu.  $R_f$  je bezdimenzijski parametar, njegova vrijednost je  $\leq 1$ , tj.  $\leq 100$  % i on ne ovisi o jedinici kojom je koncentracija tvari u otopini izražena.

Po završetku rada, membrana je isprana s oko 10 L demineralizirane vode pod radnim tlakom (10 bar). Izvađena je iz NF ćelije i osušena na zraku.

### 3.3.3. Nanofiltracija otopine PEG-a

Provedeno je pet serija pokusa (P1- P5) PEG otopina - različitih molekulskih masa (tablica 3.2) pri radnim tlakovima od 5, 10 i 15 bar. Koncentracije ulaznih otopina ( $\gamma$ ) i radni tlakovi ( $p$ ) za pojedine pokuse navedeni su u tablici 3.3.

Svaki pokus je proveden s novom membranom uz tlačnu predobradu u trajanju od 30 minuta pri tlaku za 5 bara većem od radnoga. Demineralizirana voda je zatim recirkulirala 30 minuta pri radnom tlaku. Nakon toga je kroz ćeliju propuštena otopina PEG-a pri radnom tlaku u trajanju od 2 sata, uz recirkulaciju. Temperatura tijekom cijelog pokusa iznosila je  $25 \pm 0,1$  °C. Praćen je protok permeata prema postupku opisanom u poglavlju 3.3.1. Na kraju pokusa uzeti su uzorci ulazne otopine i permeata za TOC analizu. Membrana je isprana s 10 L demineralizirane vode, izvađena iz ćelije te osušena na zraku.

Tablica 3.3. Masene koncentracije ulaznih PEG otopina i radni tlakovi pri provođenju NF u pokusima P1-1 – P5-5.

Pokus #		PEG	$\gamma$ [g L <sup>-1</sup> ]	$p$ [bar]
P1	P1-1	300	0,5	10
P2	P2-1	600	0,1	10
	P2-2		0,25	10
	P2-3		0,5	5
	P2-4		0,5	10
	P2-5		0,5	15
	P2-6		0,75	10
	P2-7		1,0	10
P3	P3-1	1 500	0,1	10
	P3-2		0,25	10
	P3-3		0,5	5
	P3-4		0,5	10
	P3-5		0,5	15
	P3-6		0,75	10
	P3-7		1,0	10
P4	P4-1	4 000	0,25	10
	P4-2		0,5	5
	P4-3		0,5	10
	P4-4		0,5	15
	P4-5		1,0	10
P5	P5-1	35 000	0,25	10
	P5-2		0,5	5
	P5-3		0,5	10
	P5-4		0,5	15
	P5-5		1,0	10

### 3.4. Obrada podataka

Na temelju eksperimentalnih podataka procijenjeni su parametri Hermijinih modela i modela modificiranih za ukriženo strujanje koristeći programski jezik Python. Upotrijebljen je Savitzky-Golayev filtar kako bi se iz eksperimentalnih podataka uklonili šumovi, odnosno kako bi se podaci izgladili (engl. *smoothing*). Za procjenu parametara modela, provedeno je usklađivanje krivulje pomoću funkcije ScyPy paketa koja koristi najmanju razliku kvadrata za procjenu. Program za proračun nalazi se u Prilogu 1.

Za usporedbu je provedeno testiranje hipoteze o jednakosti varijanci analizom varijanci (eng. *analysis of variance*, ANOVA), uz nivo signifikantnosti od 0,05. ANOVA je statistički test koji omogućuje usporedbu eksperimentalnih podataka i podataka dobivenih matematičkim modeliranjem.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

U radu je ispitivana primjenjivost Hermijinih modela i modela modificiranih za ukriženu filtraciju kako bi se opisao mehanizam blokiranja NF membrana. Ispravna identifikacija mehanizma blokiranja, uz poznate uzročnike blokiranja, omogućuje izbor odgovarajuće strategije za kontrolu ovog fenomena.

Pokusima je prethodila karakterizacija NF membrane s NaCl i PEG otopinama s ciljem određivanja faktora zadržavanja radi usporedbe sa specifikacijama navedenim od strane proizvođača, a zatim u membrane testirane s vodenim otopinama polietilenglikola (PEG). PEG se koristi kao standardna makromolekula za ispitivanje modela blokiranja u MF i UF [19]. Molekulske mase PEG-a iznosile su:  $300 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $600 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $1\,500 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $4\,000 \text{ g mol}^{-1}$  i  $35\,000 \text{ g mol}^{-1}$ . Pokusi su provedeni sa različitim koncentracija pojne kapljevine pri radnim tlakovima od 5, 10 i 15 bar. Eksperimentalni podaci služili su za procjenu parametara ispitivanih modela. Nakon provedene separacije, snimljeni su FTIR spektri NF membrana kako bi se utvrdilo je li došlo do interakcije PEG-a i membrana.

### 4.1. Karakterizacija membrane s NaCl i PEG otopinama

Postupkom opisanom u poglavlju 3.3.2. provedena je karakterizacija NF90 membrane s NaCl otopinom. Iz vrijednosti dobivenih mjerenjem električne provodnosti ulazne struje i permeata izračunat je faktor zadržavanja prema izrazu 2.22. Rezultat je dan u tablici 4.1.



Tablica 4.1. Električna provodnost pojne kapljevine i permeata pri  $t = 25 \pm 0,2$  °C i faktor zadržavanja za membranu NF90.

$\kappa$ (pojna kapljevina) [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]	1026,0
$\kappa$ (permeat) [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]	86,8
$R_f$ [%]	91,5

Dobivena vrijednost faktora zadržavanja u skladu je s vrijednosti koju navodi proizvođač za korištenu membranu [21] te je viša od donje granice navedene za NF membrane u literaturi [1,22]. Zadržavanje nabijenih komponenti kod NF ovisi prvenstveno o naboju membrane, ali i difuzijskom koeficijentu soli u vodi.

Postupkom opisanim u poglavlju 3.3.3. ispitani su protoci i separacija NF90 membrane s otopinom PEG-a. Iz rezultata TOC analize pojne kapljevine i permeata prema izrazu 2.22 izračunat je faktor zadržavanja. Rezultati su prikazani u tablici 4.2. Uvjeti u kojima su provedeni pokusi navedeni su u tablici 3.3.

Tablica 4.2. TOC pojne kapljevine i permeata pri  $t = 25 \pm 0,1$  °C i faktori zadržavanja za membranu NF90.

Pokus	P2-4	P3-4	P4-3	P5-3
TOC (ulaz) [ $\text{mg L}^{-1}$ ]	225,3	559,3	173,7	274,9
TOC (permeat) [ $\text{mg L}^{-1}$ ]	7,1	6,5	8,7	2,9
$R_f$ [%]	96,8	98,8	95,0	98,9

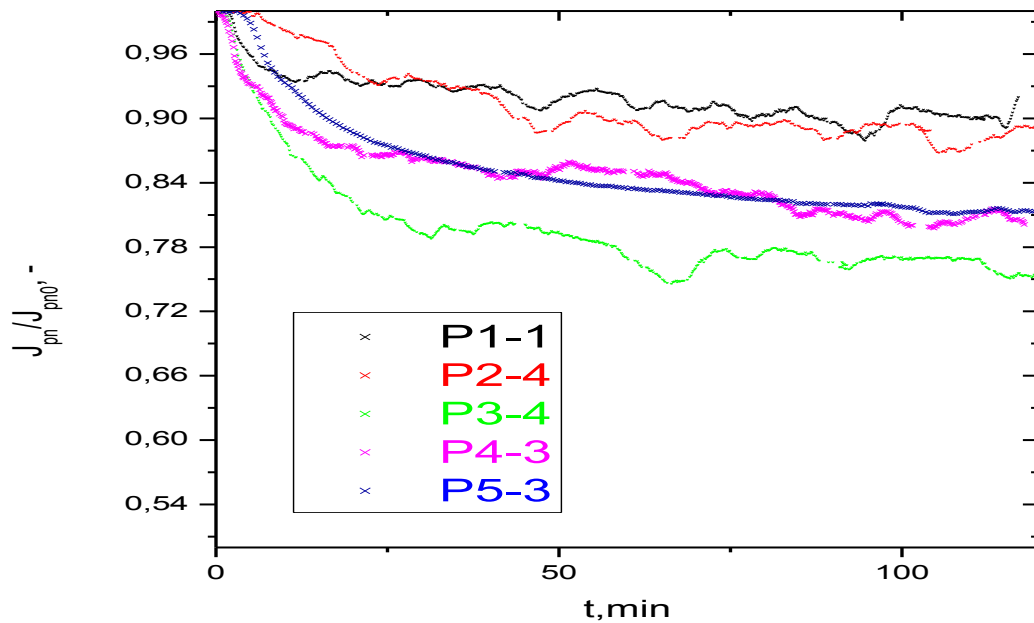
Vrijednosti faktora zadržavanja postignute pri NF otopina PEG-a različitih molarnih masa i različitih koncentracija vrlo su slične. Za membranu NF90 u literaturi su navedene vrijednosti faktora zadržavanja u rasponu između 41% i 97%. Navedene vrijednosti odnose

se na zadržavanje nenabijenih molekula [22]. Za zadržavanje PEG-a odgovoran je mehanizam isključenja prema veličini.

Usprkos tome što su molekule PEG-a mnogo veće od pora membrane, faktor zadržavanja upućuje na to da su neke od molekula ipak prošle kroz membranu i našle se u permeatu. Razlog može biti oblik molekula. Molekule PEG-a nisu sferične i moguće je da zbog svog izduženog oblika prolaze kroz membranu. Na nepotpuno zadržavanje utječe i raspodjela veličina pora u membrani i moguće nepravilnosti u strukturi.

## 4.2. Nanofiltracija PEG otopina

Nanofiltracija PEG otopina provedena je prema postupku opisanom u poglavlju 3.3.3. Molekulske mase PEG-a, koncentracije pojne kapljevine i radni tlakovi za pojedine pokuse navedeni su u tablici 3.3. Praćena je promjena protoka permeata s vremenom. Na temelju eksperimentalnih podataka određene su vrijednosti normaliziranog fluksa. Rezultati su dani u nastavku (sl. 4.1).

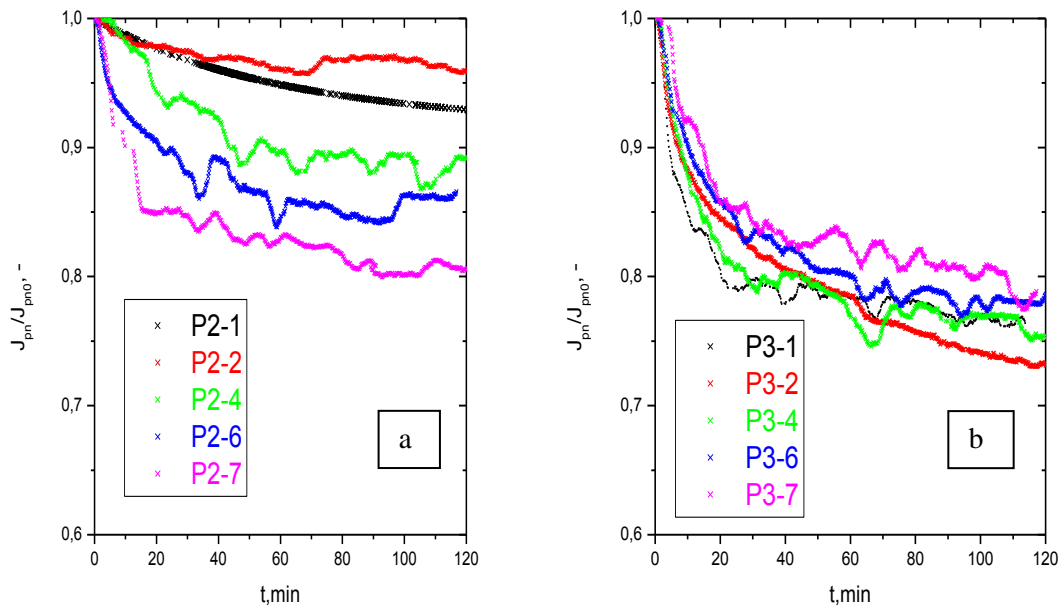


Slika 4.1. Promjena normaliziranog fluksa permeata NF90 membrane s PEG otopinama molekulskih masa od 300, 600, 1 500, 4 000 i 35 000 g mol<sup>-1</sup>.

Pad vrijednosti normaliziranog fluksa izraženiji je s porastom molekulske mase PEG-a (sl. 4.1). Za NF90 membranu karakterističan je raspon veličina pora između 100 i 200 Da te su molarne mase korištene u pokusim P1-P5 veće od deklarirane veličine pora membrane. Pad fluksa permeata nepoželjan je pri provedbi membranskih procesa jer zahtijeva dodatnu energiju za dobivanje iste količine permeata.

Pad fluksa najizraženiji je u prvih 25 minuta, nakon čega pada znatno sporije. Nakon 120 minuta provedbe pokusa, fluks permeata u pokusima P1-1 i P2-4 pao je na 88-94 %. U pokusima P4-3 i P5-3, fluks permeata pao je na 80 %. Najveći pad fluksa nakon 120 minuta postignut je u pokusu P3-4 i iznosi 75%. Pokus je proveden sa PEG-om molekulske mase  $1\ 500\ \text{g mol}^{-1}$ , te pad fluksa nije u skladu s očekivanom vrijednošću koja bi trebala biti između onih za pokuse P2-4 i P4-3.

Ispitan je utjecaj koncentracije ulazne struje na pad vrijednosti normaliziranog fluksa. U serijama pokusa P2 i P3, NF je provedena sa otopinama masenih koncentracija  $0,1\ \text{g L}^{-1}$ ,  $0,25\ \text{g L}^{-1}$ ,  $0,5\ \text{g L}^{-1}$ ,  $0,75\ \text{g L}^{-1}$  i  $1,0\ \text{g L}^{-1}$  (sl. 4.2).

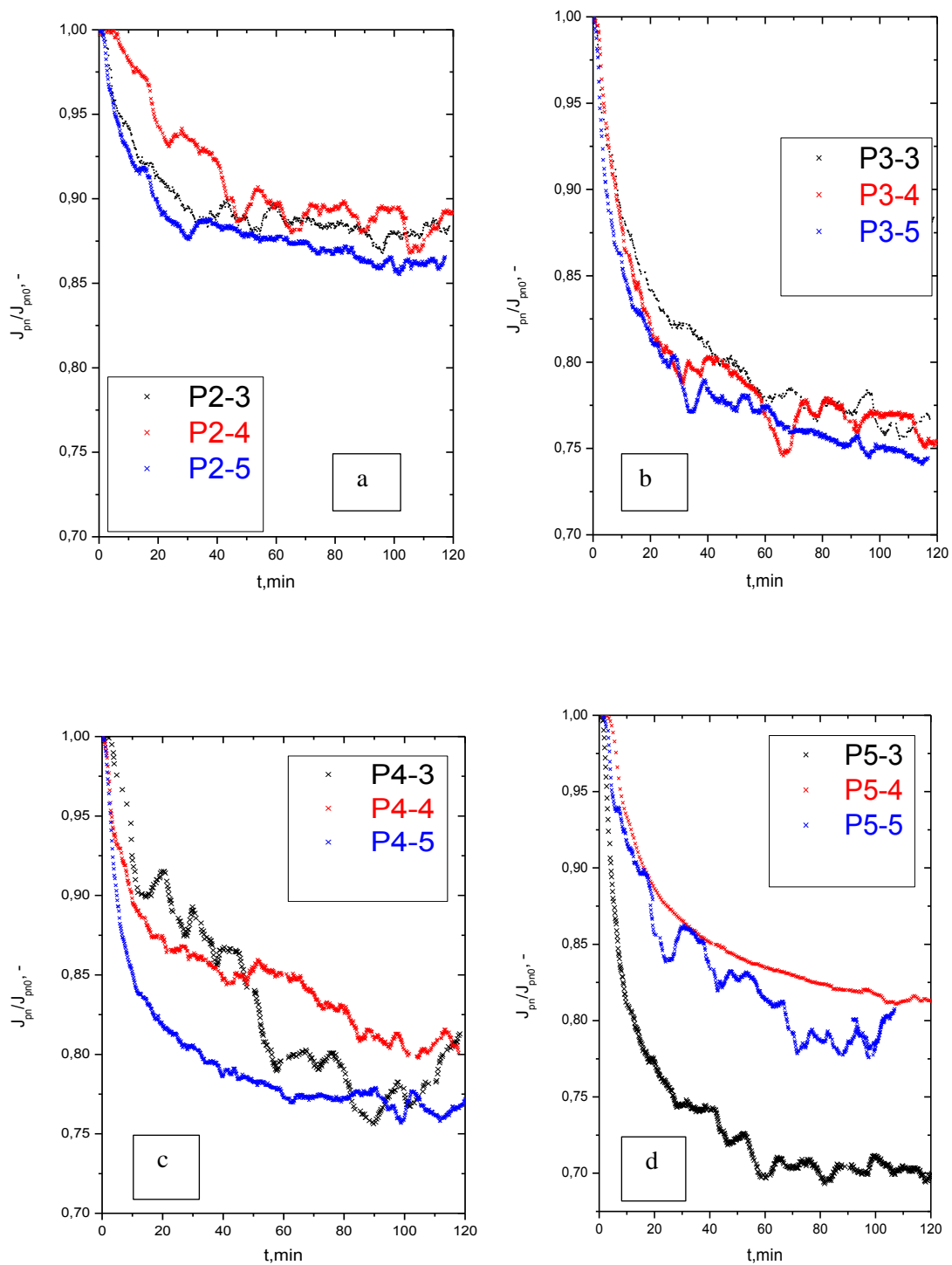


Slika 4.2. Promjena normaliziranog fluksa permeata NF90 membrane s PEG otopinama različitih koncentracija u seriji pokusa s PEG 600 (a) i PEG 1 500 (b).

#### 4. Rezultati i rasprava

Koncentracija PEG-a u pojnoj kapljevine ima znatan utjecaj na pad fluksa permeata pri NF PEG otopine niže molekulske mase (sl. 4.2.a). U seriji pokusa P2 pad vrijednosti normaliziranog fluksa izraženiji je u pokusima s većim početnim koncentracijama PEG-a. Pad fluksa postignut nakon 120 minuta u pokusima P2-1 i P2-2 iznosi 94-96 %, dok je u pokusu P2-7 najveći i iznosi 81 %. U seriji pokusa P3 (sl. 4.2.b) pad fluksa je izraženiji nego kod pokusa P2, što upućuje na mogućnost da veća molekulska masa PEG-a uzrokuje brže opadanje fluksa. Najveći pad je zabilježen u prvih 20 minuta provođenja pokusa. Za sve ispitivane koncentracije iz serije pokusa P3 iznosi između 73 i 80 %.

Ispitan je i utjecaj radnih tlakova na pad normaliziranog fluksa permeata. Pokusi su provedeni sa radnim tlakovima od 5, 10 i 15 bar, što odgovara tlakovima koji se koriste pri NF (sl. 4.3) [4,5]. U serijama pokusa P2 (sl. 4.3.a) i P3 (sl. 4.3.b) pad fluksa permeata slijedi sličan trend kod svih ispitivanih tlakova. U pokusima P2 iznosi između 86 i 90 %, a u pokusima P3 između 74 i 77 %. U seriji pokusa P4 (sl. 4.3.c), pad fluksa je najbrži kod NF pri tlaku od 15 bar, no razine do kojih je fluks pao nakon 120 min su slične u svim pokusima iz te serije i kreću se između 77 i 83 %. Niži tlakovi manje pogoduju blokiranju, čime bi trebali uzrokovati manji pad fluksa permeata [19]. No, to nije slučaj u pokusu P5-3. Fluks permeata u ovom pokusu (sl. 4.3.d) pao je na 70 %, što je ujedno najniža vrijednost postignuta u provedenim eksperimentima. Pokus je proveden pri radnom tlaku od 5 bar.

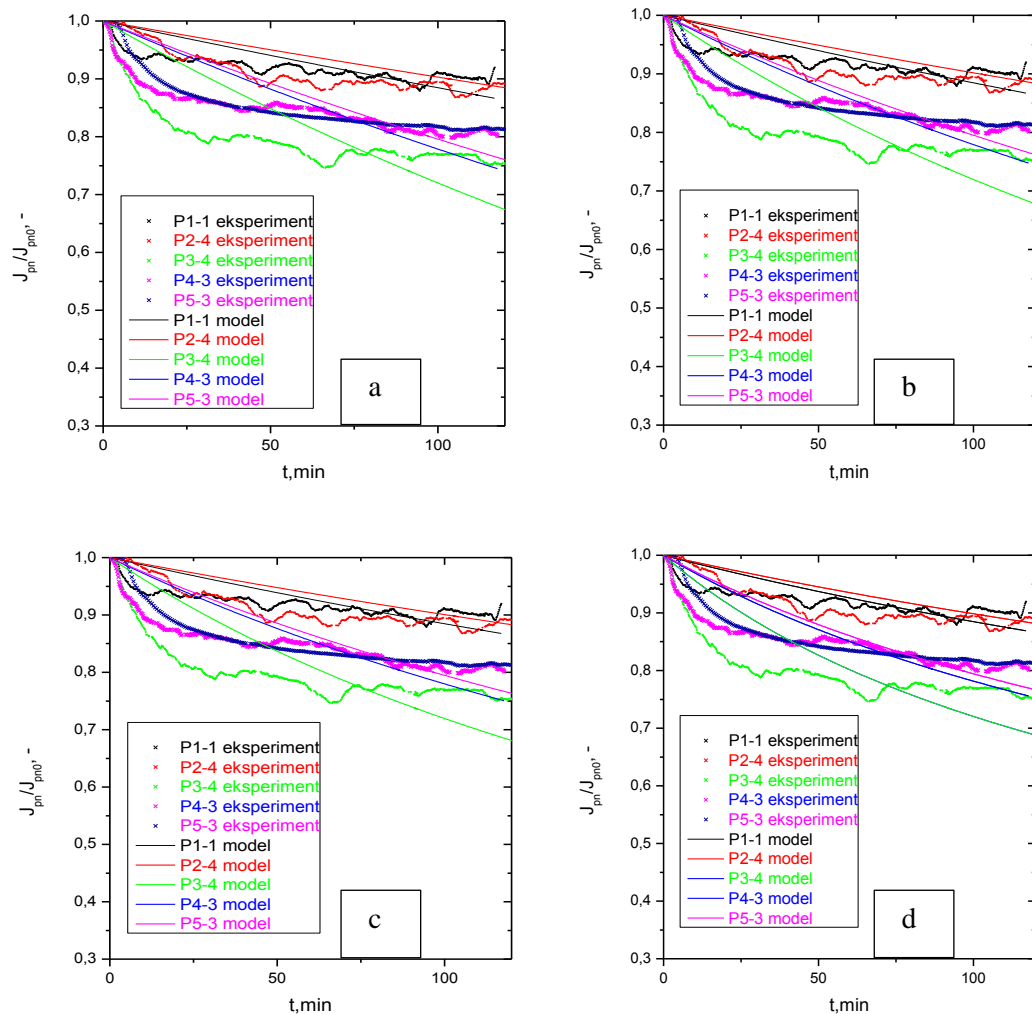


Slika 4.3. Promjena normaliziranog fluksa permeata NF90 membrane s PEG otopinama pri radnim tlakovima od 5, 10 i 15 bar u seriji pokusa s PEG 600 (a), PEG 1 500 (b), PEG 4 000 (c) i PEG 35 000 (d).

### 4.3. Procjena modela blokiranja pora PEG otopinama

#### 4.3.1. Hermijini modeli

Ispitana je primjenjivost Hermijinih modela za opis mehanizama blokiranja NF membrana. Hermija navodi četiri osnovne vrste blokiranja pora: potpuno blokiranje (CB), standardno blokiranje (IPB), umjereno blokiranje (PPB) i blokiranje uslijed formiranja kolača (CF) [13]. Modeli su izvedeni za separaciju uz jednoizlazni tok, no literatura navodi mogućnost primjene za separaciju uz ukriženo strujanje [19].



Slika 4.4. Promjena fluksa permeata NF90 membrane prema Hermijinom modelu: (a) CB, (b) IPB, (c) PPB i (d) CF.

#### 4. Rezultati i rasprava

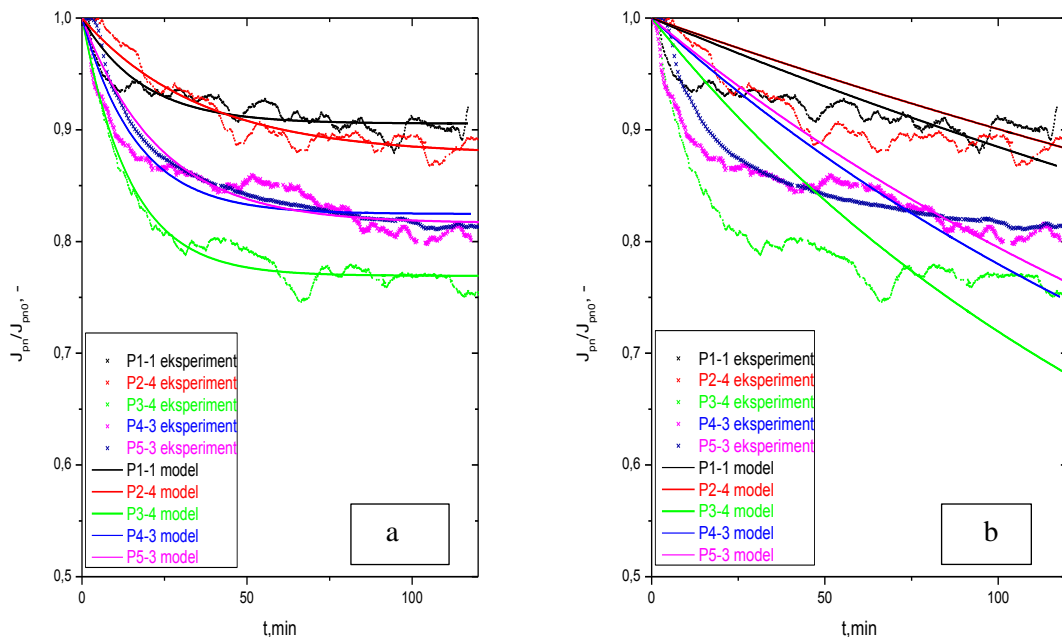
Tablica 4.3. Procijenjeni parametri Hermijinih modela blokiranja pora za NF90 membranu i rezultati analize varijance.

	$K_c \cdot 10^3$ [s <sup>-1</sup> ]	F <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>	$K_s \cdot 10^3$ [m <sup>-1/2</sup> s <sup>-1/2</sup> ]	F <sub>s</sub>	P <sub>s</sub>	$K_i \cdot 10^3$ [m <sup>-1</sup> ]	F <sub>i</sub>	P <sub>i</sub>	$K_{gl} \cdot 10^3$ [s m <sup>-2</sup> ]	F <sub>gl</sub>	P <sub>gl</sub>
<b>P1-1</b>	1,23	44,97	1,000	0,63	41,86	1,000	1,30	38,94	1,000	2,77	33,67	1,000
<b>P2-1</b>	0,74	24,71	1,000	0,38	23,49	1,000	0,77	22,32	1,000	1,60	20,13	1,000
<b>P2-2</b>	0,42	2,00	0,842	0,21	1,93	0,834	0,43	1,85	0,826	0,88	1,71	0,809
<b>P2-3</b>	1,81	53,13	1,000	0,95	47,69	1,000	1,98	42,74	1,000	4,35	34,15	1,000
<b>P2-4</b>	1,02	24,48	1,000	0,53	21,65	1,000	1,10	19,09	1,000	2,39	14,71	0,999
<b>P2-5</b>	1,57	50,22	1,000	0,81	45,64	1,000	1,70	41,42	1,000	3,68	33,98	1,000
<b>P2-6</b>	1,97	46,08	1,000	1,04	40,56	1,000	2,18	35,63	1,000	4,82	27,36	1,000
<b>P2-7</b>	2,18	40,46	1,000	1,17	34,00	1,000	2,50	28,46	1,000	5,75	19,68	1,000
<b>P3-1</b>	3,41	48,47	1,000	1,85	40,03	1,000	4,03	32,91	1,000	9,56	21,90	1,000
<b>P3-2</b>	3,33	29,01	1,000	1,82	22,60	1,000	3,98	17,49	1,000	9,52	10,23	0,999
<b>P3-3</b>	3,64	43,02	1,000	1,99	34,15	1,000	4,36	26,92	1,000	10,45	16,34	0,999
<b>P3-4</b>	3,28	39,67	1,000	1,79	31,68	1,000	3,90	25,09	1,000	9,27	15,32	0,999
<b>P3-5</b>	3,37	24,02	1,000	1,83	18,99	1,000	3,97	14,91	0,999	9,34	8,99	0,997
<b>P3-6</b>	2,98	34,52	1,000	1,61	27,85	1,000	3,47	22,33	1,000	8,09	14,04	0,999
<b>P3-7</b>	2,70	26,60	1,000	1,44	22,01	1,000	3,08	18,11	1,000	7,05	12,03	0,999
<b>P4-1</b>	2,50	40,18	1,000	1,33	34,66	1,000	2,84	29,80	1,000	6,44	21,81	1,000
<b>P4-2</b>	3,30	59,59	1,000	1,80	48,69	1,000	3,92	39,56	1,000	9,33	25,65	1,000
<b>P4-3</b>	2,50	29,30	1,000	1,33	25,32	1,000	2,82	21,85	1,000	6,37	16,18	0,999
<b>P4-4</b>	2,92	4,93	0,973	1,57	3,66	0,943	3,35	2,69	0,898	7,66	1,39	0,761
<b>P4-5</b>	3,26	48,29	1,000	1,78	39,64	1,000	3,89	32,33	1,000	9,27	21,08	1,000
<b>P5-1</b>	2,90	36,16	1,000	1,57	29,59	1,000	3,38	24,05	1,000	7,89	15,58	0,999
<b>P5-2</b>	2,96	20,77	1,000	1,58	16,87	1,000	3,39	13,62	0,999	7,78	8,69	0,997
<b>P5-3</b>	2,28	9,94	0,998	1,21	8,26	0,996	2,58	6,82	0,991	5,85	4,56	0,966
<b>P5-4</b>	4,42	44,38	1,000	2,49	32,64	1,000	5,63	23,62	1,000	14,31	11,74	0,999
<b>P5-5</b>	3,24	24,64	1,000	1,74	20,13	1,000	3,74	16,39	0,999	8,61	10,73	0,999

Dobiveni rezultati upućuju na velika odstupanja vrijednosti dobivenih Hermijimim modelima od eksperimentalnih podataka (sl. 4.4, tablica 4.3). Važno je napomenuti kako spomenuto odstupanje nije u skladu s dobrim slaganjem Hermijih modela i eksperimentalnih podataka dobivenih pri UF PEG-a [4,19]. Modeli predviđaju izraženiji pad fluksa permeata nego što je bio slučaj u provedenim eksperimentima. Rezultati analize varijance dani u tablici 4.3 potvrđuju loše slaganje modela i eksperimentalnih podataka.  $F$  postiže vrijednosti između 1,39 i 59, no  $p$ - vrijednosti upućuju na to da je vjerojatnost da su  $F$ - vrijednosti dobivene kao pogreška 99,9 ili čak 100 %.

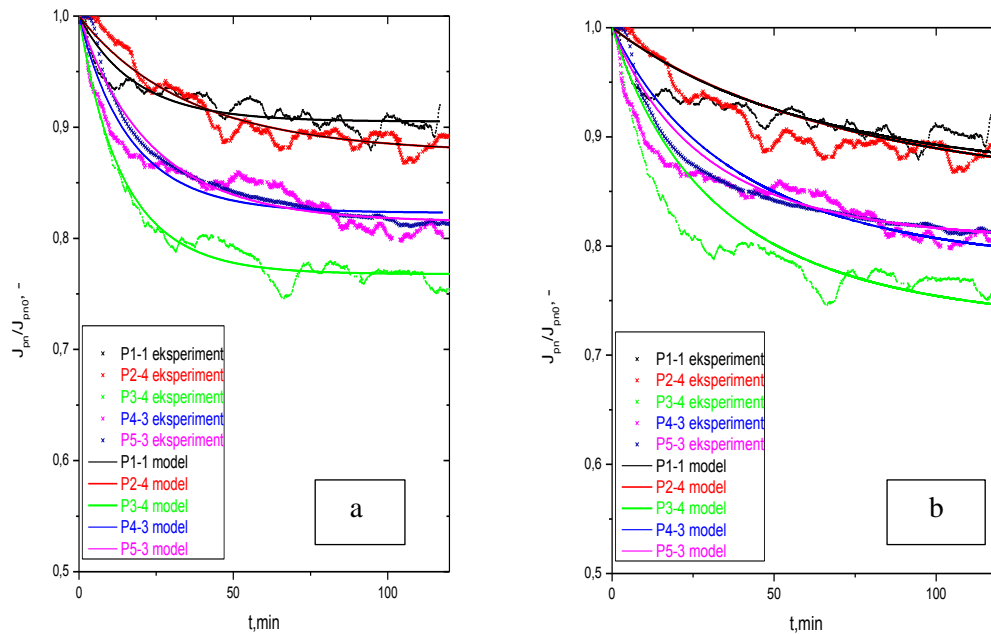
#### 4.3.2. Modeli modificirani za ukriženu nanofiltraciju

Ispitana je primjenjivost modela modificiranih za ukriženo strujanje za opis mehanizama blokiranja NF membrana. Rezultati su dani u nastavku (sl. 4.5-4.14, tablica 4.4).



Slika 4.5. Promjena fluksa permeata NF90 membrane prema modelu modificiranom za ukriženo strujanje: (a) CB i (b) IPB.





Slika 4.6. Promjena fluksa permeata NF90 membrane prema modelu modificiranom za ukriženo strujanje: (a) PPB i (b) CF.

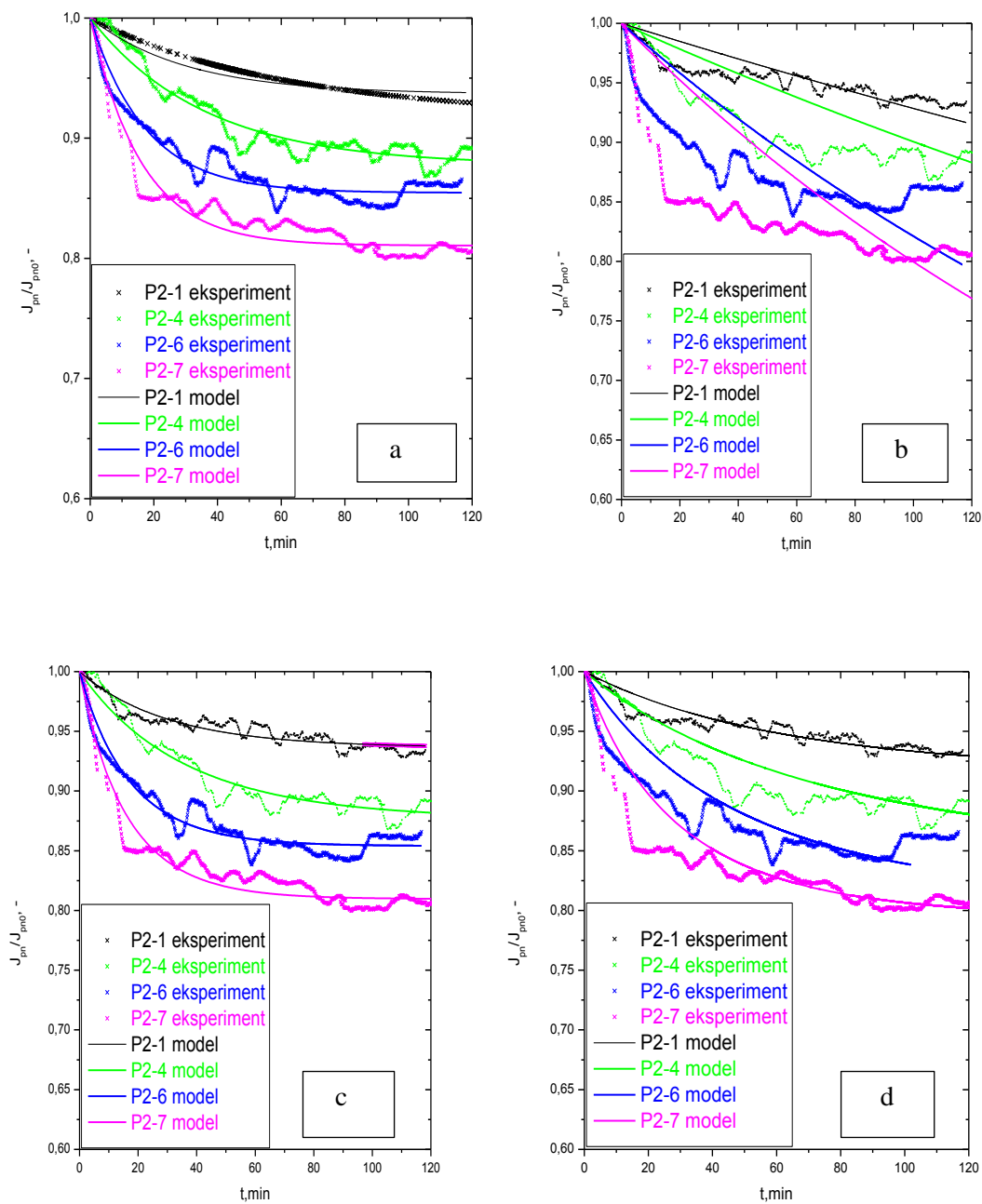
Grafički prikaz eksperimentalnih podataka i modela pokazuje da su podaci dobro opisani modelima za potpuno blokiranje (sl. 4.5.a) i umjereno blokiranje (sl. 4.6.a) te, u kasnijoj fazi procesa, modelom blokiranja usred formiranja kolača (sl. 4.6.b). Moguće je da dio pora bude blokiran molekulama PEG-a mehanizmom potpunog blokiranja, do kojeg dolazi kada su molekule veće od pora membrane, ili mehanizmom umjerenog blokiranja, do kojeg dolazi kada se molekule manje od veličine pora zadržavaju na membrani. Nakon potpunog ili umjerenog blokiranja može uslijediti stvaranje gela na površini membrane i odvijanja NF uz mehanizam blokiranja uslijed formiranja kolača. Kombinacija različitih mehanizama blokiranja koji djeluju jedan za drugim zabilježena je u literaturi [19,23].

Vidljivo je kako eksperimentalni podaci nisu dobro opisani modelom standardnog blokiranja pora (sl. 4.5.b). Standardno blokiranje pora uzrokuju molekule koje su manje od pora membrane. Molekule se talože na zidove pora membrane i tako dovode do povećanog otpora prolasku permeata i pada fluksa permeata. U pokusima je korišten PEG molekulskih

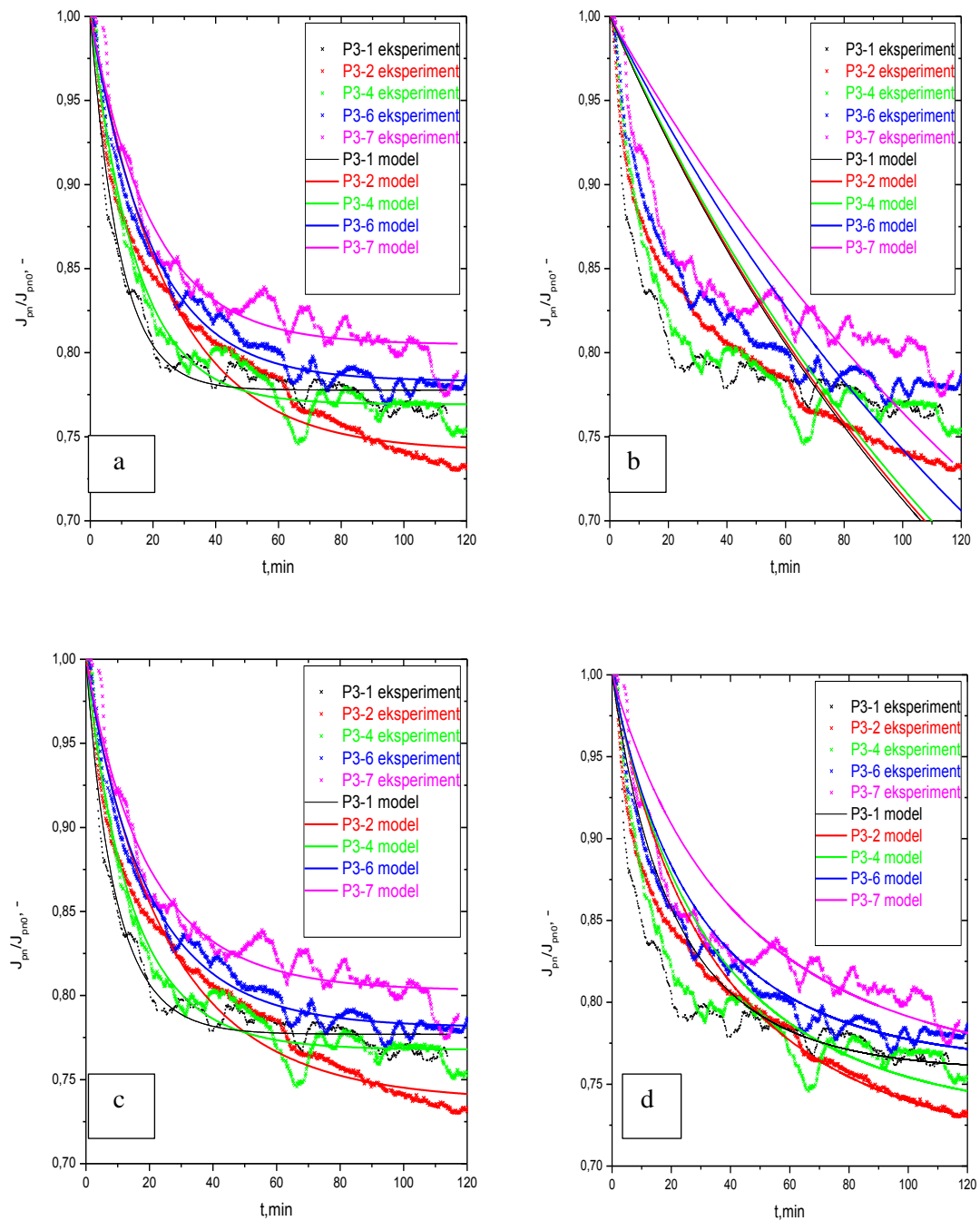
masa većih od veličine pora membrane zbog čega nije moglo doći do ulaska molekula PEG-a u pore membrane.

U svim provedenim eksperimentima, pad fluksa permeata s vremenom postaje sve manje intenzivan. Za ukriženo strujanje karakteristično je da fluks postiže približno konstantnu vrijednost, odnosno sustav ulazi u stacionarno stanje. Valja imati na umu kako to nije stvarno stacionarno stanje i kako će fluks u stvarnim sustavima s vremenom opadati, makar se to događalo jako sporo [19].

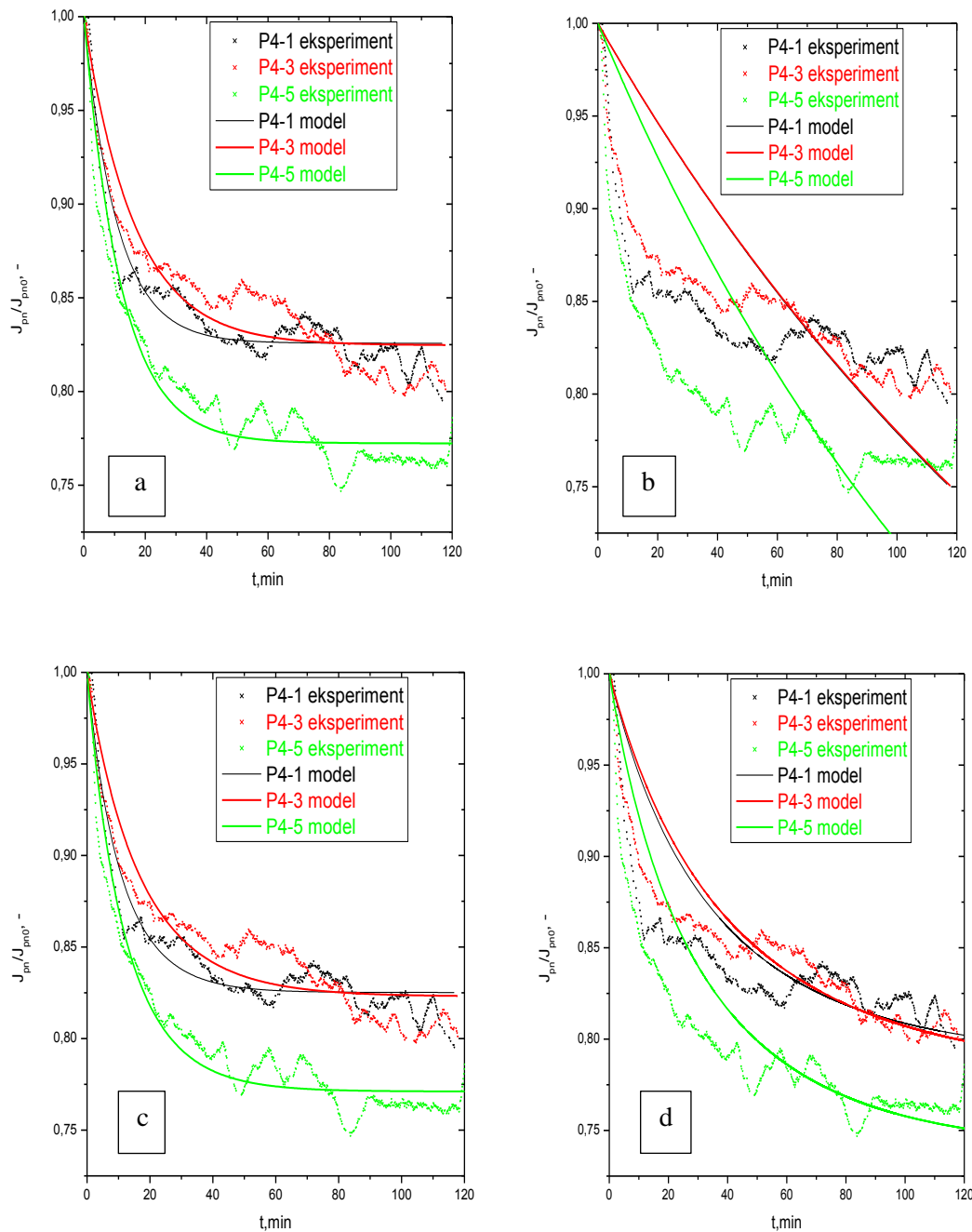
U nastavku su prikazani rezultati PEG otopina različitih molekulskih masa, uz različite koncentracije, te podaci dobiveni primjenom modela modificiranih za ukriženi tok (sl. 4.7-4.10). Vidljivo je da za sve provedene pokuse modeli potpunog blokiranja pora i umjerenog blokiranja pora najbolje opisuju eksperimentalne podatke, dok je najveće odstupanje prisutno za model standardnog blokiranja. Tijekom svih provedenih pokusa dolazi do blokiranja pora i pada fluksa permeata kao i normaliziranog fluksa bez obzira na veličinu i koncentraciju PEG molekula. Kao što je ranije spomenuto, najizraženiji i najnagliji pad uočen je pri separaciji PEG-a većih molekulskih masa (sl. 4.8-4.11). Koncentracije od  $0,1 \text{ g mol}^{-1}$  i  $0,25 \text{ g mol}^{-1}$  u pravilu uzrokuju manji pad fluksa permeata, osim u pokusima iz serije P3 (sl. 4.8.).



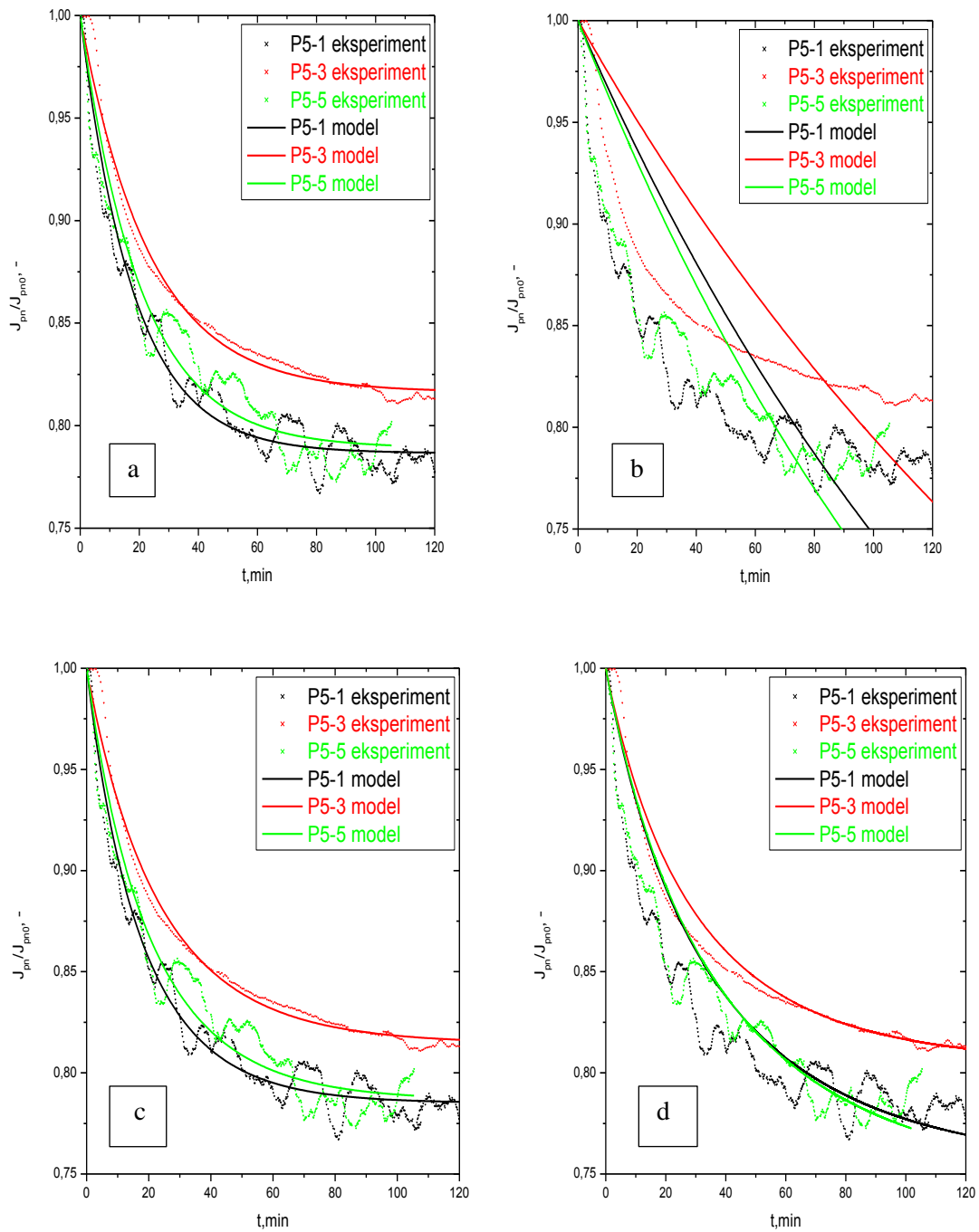
Slika 4.7. Promjena fluksa permeata NF90 membrane prilikom NF otopine PEG 600 različitih koncentracija prema modelu modificiranom za ukriženo strujanje: (a) CB, (b) IPB, (c) PPB i (d) CF.



Slika 4.8. Promjena fluksa permeata NF90 membrane dobivne s otopinom PEG 1 500 različitih koncentracija prema modelu modificiranom za ukriženo strujanje: (a) CB, (b) IPB, (c) PPB i (d) CF.

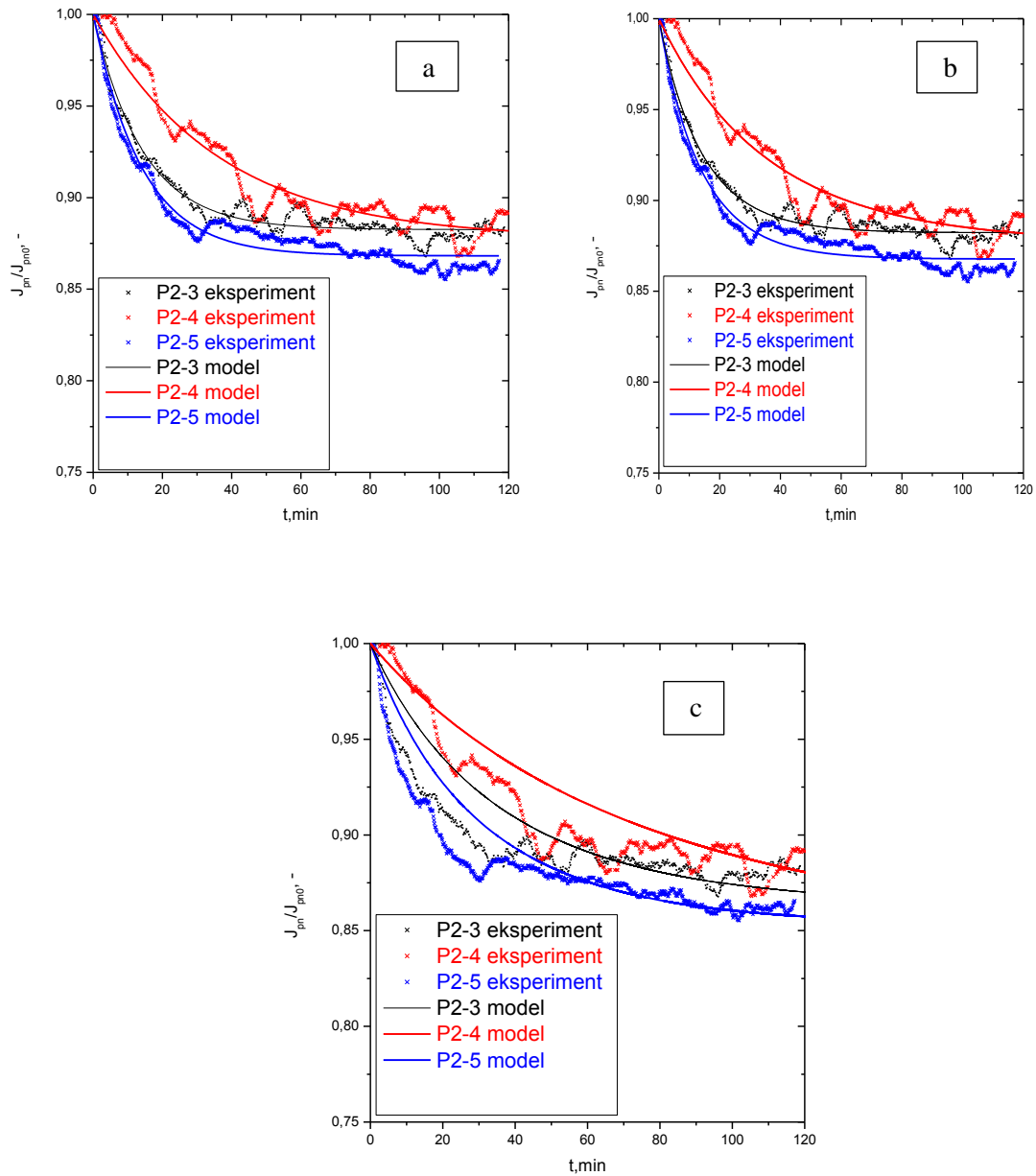


Slika 4.9. Promjena fluksa permeata NF90 membrane s PEG 4 000 otopinom različitih koncentracija prema modelu modificiranom za ukriženo strujanje: (a) CB, (b) IPB, (c) PPB i (d) CF.



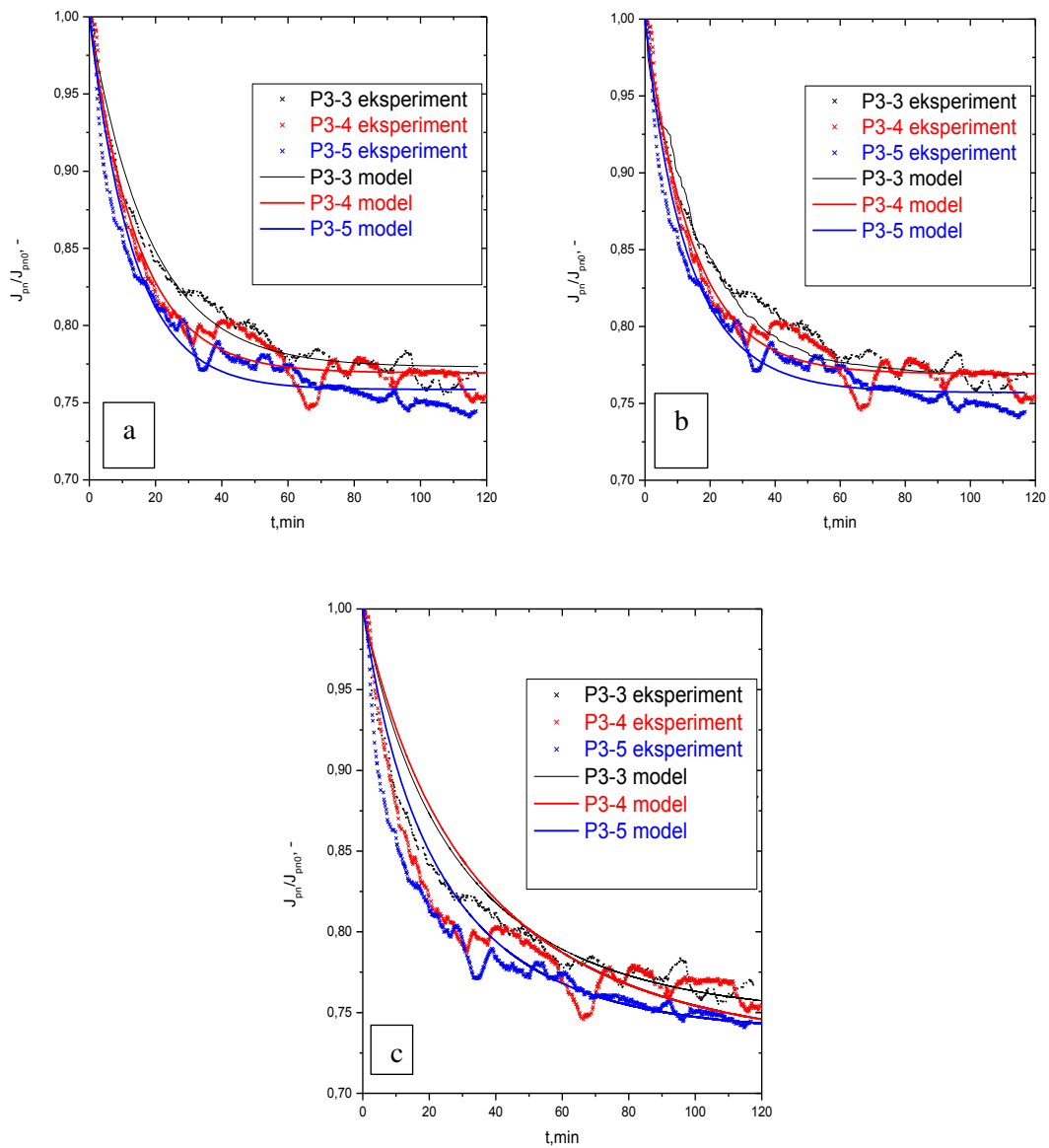
Slika 4.10. Promjena fluksa permeata NF90 membrane testirane s PEG 35 000 otopinom različitih koncentracija prema modelu modificiranom za ukriženo strujanje: (a) CB, (b) IPB, (c) PPB i (d) CF.

U nastavku su prikazani rezultati obrade PEG otopina različitih molarnih masa, uz različite radne tlakove, te podaci dobiveni primjenom modela modificiranih za ukriženo strujanje (sl. 4.11-4.14).



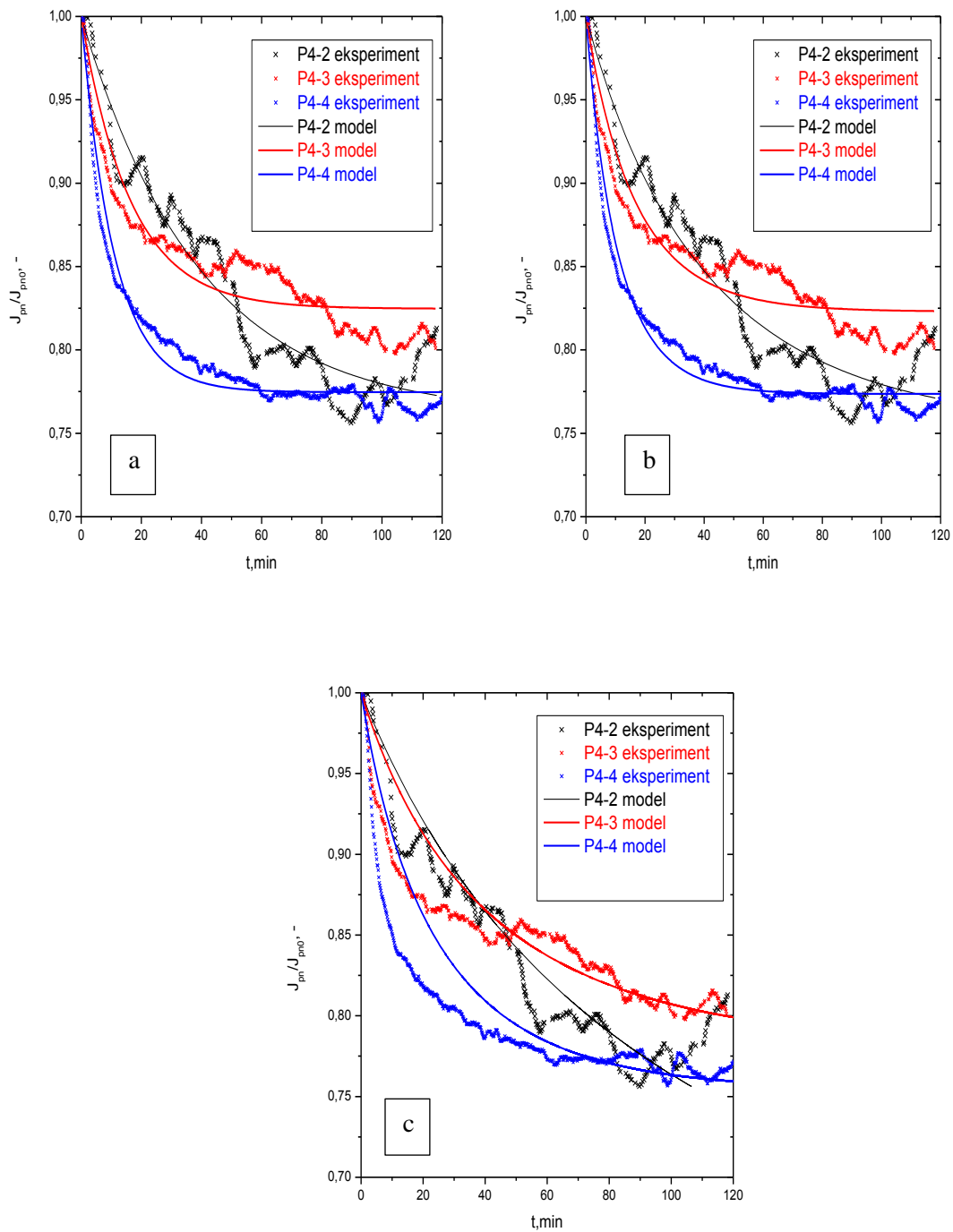
Slika 4.11. Promjena fluksa permeata NF90 membrane PEG 600 otopinom pri različitim radnim tlakovima prema modelu modificiranom za ukriženo strujanje: (a) CB, (b) PPB i (c)

CF.



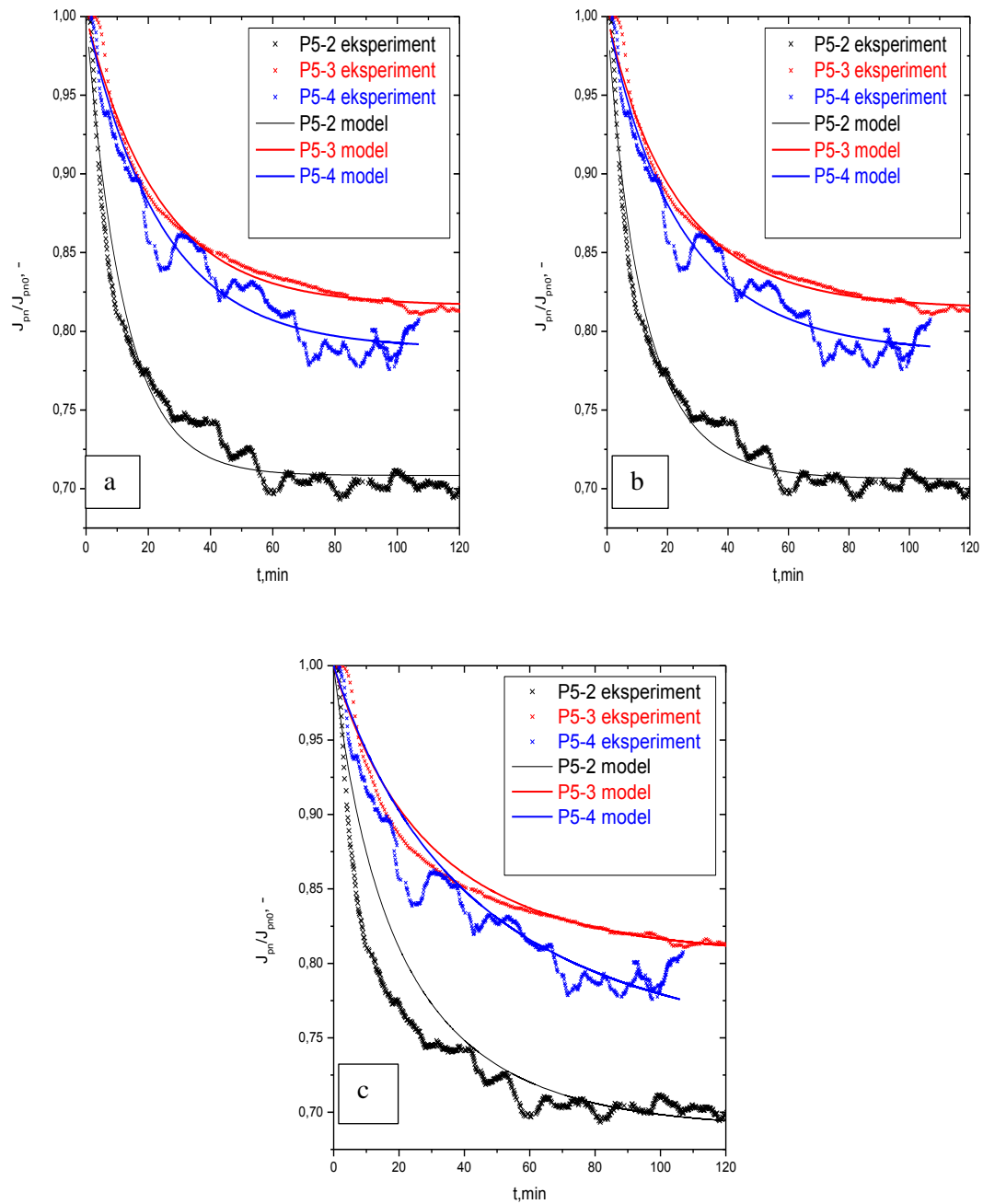
Slika 4.12. Promjena fluksa permeata NF90 membrane s PEG 1 500 otopinom pri različitim radnim tlakovima prema modelu modificiranom za ukriženo strujanje: (a) CB, (b) PPB i (c) CF.





Slika 4.13. Promjena fluksa permeata NF90 membrane otopine PEG 4 000 pri različitim radnim tlakovima prema modelu modificiranom za ukriženo strujanje: (a) CB, (b) PPB i (c)

CF.



Slika 4.14. Promjena fluksa permeata NF90 membrane s otopinom PEG 35 000 pri različitim radnim tlakovima prema modelu modificiranom za ukriženo strujanje: (a) CB, (b) PPB i (c) CF.

Tablica 4.4. Procijenjeni parametri modela modificiranih za ukriženo strujanje za NF90 membranu pri NF PEG otopine i rezultati analize varijance.

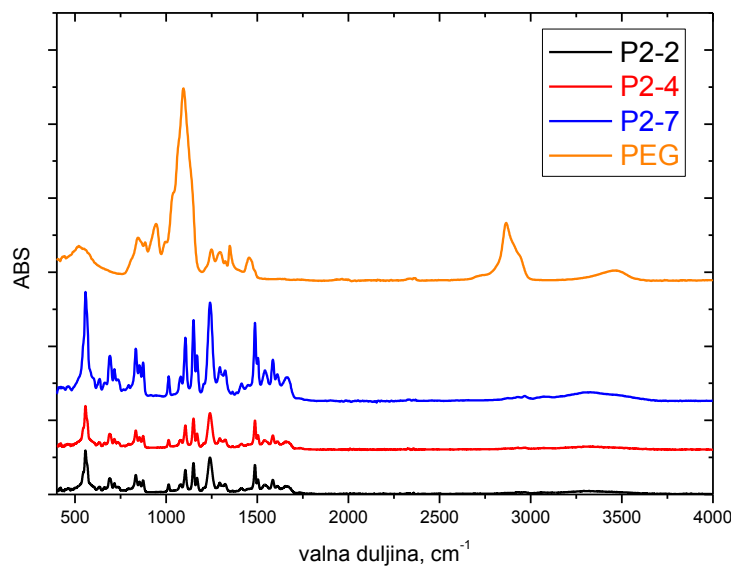
	$k_2 * 10^{-3}$ [s <sup>-1</sup> ]	F <sub>2</sub>	p <sub>2</sub>	$K_s * 10^{-3}$ [m <sup>-1/2</sup> s <sup>-1/2</sup> ]	F <sub>s</sub>	p <sub>s</sub>	$k_1 * 10^{-3}$ [m <sup>-1</sup> ]	F <sub>1</sub>	p <sub>1</sub>	$k_0$ [s m <sup>-2</sup> ]	F <sub>0</sub>	p <sub>0</sub>
<b>P1-1</b>	54,62	0,55	0,542	0,22	38,94	1,000	56,32	0,48	0,511	61,23	1,81	0,822
<b>P2-1</b>	32,96	0,25	0,384	0,13	22,32	1,000	33,42	0,22	0,363	60,41	0,52	0,528
<b>P2-2</b>	71,50	0,01	0,086	0,33	42,74	1,000	74,80	0,01	0,062	26,87	1,66	0,802
<b>P2-3</b>	27,82	0,15	0,299	0,19	19,09	1,000	28,80	0,16	0,308	69,96	0,16	0,312
<b>P2-4</b>	70,11	0,00	0,009	0,29	41,42	1,000	73,29	0,00	0,028	32,66	1,33	0,751
<b>P2-5</b>	57,75	0,12	0,273	0,37	35,63	1,000	61,22	0,08	0,225	44,72	0,93	0,664
<b>P2-6</b>	62,55	0,01	0,065	0,42	28,46	1,000	66,98	0,00	0,034	25,51	0,50	0,519
<b>P2-7</b>	106,23	0,00	0,037	0,68	32,91	1,000	115,73	0,00	0,006	18,84	1,11	0,708
<b>P3-1</b>	40,11	0,43	0,486	0,67	17,49	1,000	43,63	0,26	0,390	30,71	0,36	0,451
<b>P3-2</b>	75,58	0,07	0,207	0,74	26,92	1,000	83,15	0,04	0,149	19,51	0,97	0,675
<b>P3-3</b>	68,49	0,00	0,002	0,66	25,08	1,000	74,85	0,00	0,039	29,27	1,10	0,705
<b>P3-4</b>	55,09	0,04	0,156	0,67	14,91	0,999	59,95	0,02	0,104	24,59	0,52	0,529
<b>P3-5</b>	50,91	0,03	0,135	0,59	22,32	1,000	55,13	0,01	0,076	25,99	0,74	0,609
<b>P3-6</b>	50,60	0,00	0,015	0,52	18,11	1,000	53,68	0,00	0,044	38,91	0,94	0,667
<b>P3-7</b>	92,48	0,00	0,034	0,48	29,80	1,000	98,68	0,01	0,058	31,28	1,08	0,700
<b>P4-1</b>	90,88	0,03	0,140	0,66	39,56	1,000	99,20	0,01	0,087	20,64	1,99	0,841
<b>P4-2</b>	60,59	0,24	0,377	0,48	21,85	1,000	63,15	0,19	0,340	35,80	0,69	0,592
<b>P4-3</b>	25,55	0,00	0,029	0,57	2,69	0,898	26,54	0,00	0,001	85,69	0,07	0,215
<b>P4-4</b>	82,22	0,11	0,264	0,66	32,33	1,000	89,71	0,07	0,206	25,82	1,87	0,829
<b>P4-5</b>	55,50	0,04	0,152	0,57	24,05	1,000	60,23	0,02	0,097	30,28	0,96	0,673
<b>P5-1</b>	41,13	0,05	0,182	0,57	13,62	0,999	43,82	0,02	0,117	37,92	0,40	0,475
<b>P5-2</b>	42,70	0,01	0,084	0,44	6,82	0,991	45,23	0,02	0,106	26,45	0,09	0,234
<b>P5-3</b>	81,59	0,01	0,083	0,95	23,62	1,000	91,82	0,00	0,012	16,73	0,93	0,666
<b>P5-4</b>	48,66	0,22	0,361	0,63	16,39	0,999	52,06	0,14	0,293	32,30	0,54	0,536
<b>P5-5</b>	3,24	24,64	1,000	1,74	20,13	1,000	3,74	16,39	0,999	8,61	10,73	0,999

Najbolje slaganje eksperimentalnih podataka i modela potpunog i umjerenog blokiranja postignuto je za eksperimente P2-4, P2-6, P2-7, P3-3, P3-5 i P3-7. Oba mehanizma vrlo dobro opisuju eksperimentalne podatke.

Empirijski modeli mogu precizno predvidjeti pad fluksa permeata tijekom NF i to je njihova prednost, no ne mogu objasniti mehanizam blokiranja. Za tu svrhu potrebni su teorijski modeli. No, teorijski modeli koje je moguće pronaći u literaturi ne opisuju dobro ponašanje realnih sustava i zahtijevaju eksperimentalno određivanje parametara [19].

#### 4.4. FTIR karakterizacija membrana

Po završetku pokusa P2-2, P2-4 i P2-7, membrane su osušene te su snimljeni FTIR spektri. Spektri su korišteni za potvrđivanje kemijske strukture membrana te za utvrđivanje prisutnosti blokiranja. Rezultati su prikazani na sl. 4.15.



Slika 4.15. FTIR spektri PEG-a i NF membrana korištenih u pokusima P2-2, P2-4 i P2-7.

Dobiveni spektri ukazuju na to da se PEG uspješno isprao s površine membrane. Izražene vrpce kod PEG spektra u području 3200 do 3600  $\text{cm}^{-1}$  i između 1040 i 1150  $\text{cm}^{-1}$  predstavljaju hidroksilne skupine. Navedene skupine nisu vidljive na spektrima membrane kao što bi se očekivalo u slučaju da je membrana prekrivena PEG-om.

## 5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih istraživanja primjenjivosti Hermijinih modela i modela modificiranih za ukriženo strujanje za opis mehanizama blokiranja NF membrana pri NF PEG otopina, može se zaključiti sljedeće:

1. Karakterizacijom NF90 membrane PEG i NaCl otopinama potvrđene su deklarirane specifikacije navedene od strane proizvođača i pronađene u literaturi.
2. Pad fluksa permeata sve je izraženiji kako raste molarna masa PEG-a.
3. Najizraženiji pad fluksa permeata dogodio se u pokusu P5-3 gdje je fluks pao ispod 70 %. Pokus P5-3 proveden je sa PEG 35 000, masenom koncentracijom  $0,5 \text{ g mol}^{-1}$  i pri radnom tlaku 5 bar. Fluks permeata najmanje se promijenio u tijeku pokusa P2-2, gdje je pao na 96 %. Pokus P2-2 proveden je sa PEG 600, masenom koncentracijom  $0,25 \text{ g mol}^{-1}$  i pri radnom tlaku 10 bar.
4. Modeli modificirani za ukriženo strujanje bolje opisuju ispitane sustave od Hermijinih modela.
5. Modeli potpunog i umjerenog blokiranja pora najbolje opisuju dobivene rezultate svih provedenih eksperimenata.
6. Model blokiranja uslijed formiranja kolača dobro opisuje rezultate dobivene u kasnijoj fazi provođenja eksperimenata. To upućuje na pojavu više mehanizama blokiranja.
7. Blokiranje membrana jedan je od najvećih izazova primjene NF. Dobar opis formiranja/procesa blokiranja omogućio bi bolju procjenu očekivanih svojstva membrane, a time i samih procesnih troškova.

## 6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

$A$	površina membrane [ $\text{m}^2$ ]
$A_0$	površina pora membrane [ $\text{m}^2$ ]
ABS	<i>absorbance</i> , apsorbancija
ANOVA	<i>analysis of variance</i> , analiza varijance
BAT	<i>best available techniques</i> , najbolje raspoložive tehnike
CB	<i>complete pore blocking</i> , potpuno blokiranje
CF	<i>cake filtration</i> , blokiranje uslijed formiranja kolača
DOE	<i>design of experiments</i> , planiranje pokusa
EPS	<i>extracellular polymeric substance</i> , ekstracelularna polimerna tvar
IPB	<i>internal pore blocking</i> , standardno blokiranje
$J^*$	fluks permeata u stacionarnom stanju [ $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]
$J_0$	početni fluks permeata [ $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]
$J_c$	kritični fluks [ $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]
$J_p$	fluks (specifični protok) permeata [ $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]
$K$	konstanta koji ovisi o parametru $n$
$K_C$	parametar modela potpunog blokiranja pora [ $\text{s}^{-1}$ ]
$K_d$	površina kolača po jedinici ukupnog volumena permeata koji je prošao kroz membranu [ $\text{m}^{-1}$ ]
$K_{gl}$	parametar blokiranja pora uslijed formiranja kolača [ $\text{s m}^{-2}$ ]

## 6. Popis simbola i kratica

$K_i$	parametar umjerenog blokiranja pora membrana [ $m^{-1}$ ]
$k_n$	konstanta ovisna o parametru $n$ u modelu modificiranom za ukriženi tok
$K_S$	parametar standardnog blokiranja pora [ $m^{-1/2} s^{-1/2}$ ]
MF	mikrofiltracija
MWCO	<i>molecular weight cut-off</i> , granična molekulska masa [Da]
$n$	konstanta ovisna o vrsti blokiranja
NF	nanofiltracija
P1, P2, P3, P4, P5	PEG otopine, broj predstavlja seriju pokusa
PA	poliamid
PEG	polietilen glikol
PPB	<i>partial pore blocking</i> , umjereno blokiranje
$R_{ads}$	otpor zbog adsorpcije na površini ili u porama membrane [ $m^{-1}$ ]
$R_f$	faktor zadržavanja
$R_g$	otpor formiranog kolača [ $m^{-1}$ ]
$R_{irev}$	ireverzibilni otpor [ $m^{-1}$ ]
$R_m$	otpor čiste membrane [ $m^{-1}$ ]
RO	reverzna osmoza
$R_{rev}$	reverzibilni otpor [ $m^{-1}$ ]
$t$	vrijeme provedbe eksperimenta [min]
UF	ultrafiltracija

## 6. *Popis simbola i kratica*

$V$	volumen permeata [ $\text{m}^3$ ]
$\kappa$	električna provodnost [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]
$\mu$	viskoznost kapljevine [ $\text{Pa s}$ ]
$\Delta P$	transmembranski tlak [bar]
$\Delta \Pi$	razlika osmotskog tlaka s obje strane membrane [bar]



## 7. POPIS LITERATURE

1. Dolar, D., Utjecaj poroznosti i ostalih karakteristika NF/RO membrana na njihovu separacijsku djelotvornost pri obradi voda, Disertacija, (2009) 3-48.
2. Sincero, A.P., Sincero, G.A., Physical-Chemical Treatment of Water and Wastewater, New York, CRC Press, 2002.
3. <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/> (pristup 26. kolovoza 2017.)
4. Zebić Avdičević, M., Primjena membranskih separacijskih postupaka pri obradi otpadnih voda tekstilne industrije, doktorski rad, (2017) 4-19.
5. Košutić, K., Membranske tehnologije obrade voda, Zbirka nastavnih tekstova, (2014),
6. Federation, W. E., Membrane Systems for Wastewater Treatment, McGraw-Hill, 2006., str. 151.
7. Van der Bruggen, B., Mänttari, M., Nyström, M., Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review, Sep. Purif. Techn. 63 (2008) 251–263.
8. Eriksson, P., Nanofiltration extends the range of membrane filtration, Environ. Prog. 7 (1) (1988) 58–62.
9. Košutić, K., Dolar, D., Đukić, J., Mutavdžić Pavlović, D., Ašperger, D., Izbor RO/NF membrana za obradu otpadnih voda u proizvodnji veterinarskih preparata, Hrvatske vode, 17 (2009) 197-206.
10. Ochando-Pulido, J.M., Stoller, M., Martinez-Ferez, A., A focus on fouling of nanofiltration membranes in the treatment of two-phase olive mill wastewater by boundary flux and pore blocking theories, Chem. Eng. Trans., 57 (2017) 541-546.
11. Koros, W.J., Ma, Y. H., Shimizu, T., Terminology for membranes and membrane processes -IUPAC recommendations 1996, J. Membr. Sci., 120 (1996) 149-159.
12. Schäfer, A.I., Andritsos, N., Karabelas, A.J., Hoek, E.M.V., Schneider, R., Nyström, M., Fouling in Nanofiltration, u: Schäfer, A.I., Waite, T.D., Fane, A.G., Nanofiltration – Principles and Applications, Elsevier, 20 (2004) 169-239.
13. Hermia, J., Constant pressure blocking filtration laws - application to power-law, Chem. Eng. Res. Des. 60a (1982) 183-187.

14. Field, R., Fundamentals of Fouling, u: Peinemann, K.-V., Pereira Nunes, S., Membrane Technology: Membranes for Water Treatment, Weinheim, Wiley-VCH, 4 (2010) 11-15.
15. Fane, A. G., Beatson, P., Li, H., Membrane fouling and its control in environmental applications, Water Sci. Technol. 41 (10-11) (2000), 303-308.
16. Norafifah, H., Noordin, M.Y., Wong, K.Y., Izman, S., Aizat Ahmad, A.N., A study of operational factors for reducing the fouling of hollow fibermembranes during wastewater filtration, Procedia CIRP 26 ( 2015 ) 781-785.
17. Field, R.W., Pearce, G.K., Critical, sustainable and treshold fluxes for membrane filtration with water industry applications, Adv. Colloid. Interface Sci., 164 (2011) 38-44.
18. Mänttari, M., Nystrom, M., Critical flux in NF of high molar mass polysaccharides and effluents from the paper industry, J. Membr. Sci. 170 (2) (2000) 257-273.
19. Vela, M. C. V., Álvarez Blanco, S., García, J. L., Bergantiños Rodríguez, E., Analysis of membrane pore blocking models applied to the ultrafiltration of PEG, Sep. Purif. Techn. 62 (2008) 489-498.
20. Field, R.W., Wu, J.J., Modelling of permeability loss in membrane filtration: Re-examination of fundamental fouling equations and their link to critical flux, Desalination 283 (2011) 68-74.
21. <https://dowac.custhelp.com/> (pristup 16. rujna 2017.)
22. Yangali-Quintanilla, V., Fujioka, T., Kennedy, M., Amy, G., Rejection of emerging contaminants by NF membranes, High Quality Drinking Water Conference, Delft, Nizozemska, 2009.
23. Bowen, W.R., Calvo, J.I., Hernandez, A., Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration, J. Membr. Sci. 101 (1995) 153 - 165.

## 8. PRILOZI

### Prilog 1.

```

import numpy as np
import pandas as pd
import csv
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.optimize import curve_fit

def open_csv_as_df(filename):
    # otvaranje csv datoteke s kolonama Time, Volume i Flux
    # filename => naziv datoteke
    with open(filename) as f:
        lines = f.readlines()
        new_lines = []
        for line in lines[2:]:
            line = line.replace(',', '.')
            splited_line = line.split(';')
            splited_line[0] = float(splited_line[0])
            splited_line[1] = float(splited_line[1])
            splited_line[2] = float(splited_line[2])
            new_lines.append(splited_line)
        df = pd.DataFrame(new_lines, columns=['Time', 'Volume', 'Flux'])

def smooth(y, window_size, order, deriv=0, rate=1):
    # y => podaci kojima je potrebno smanjiti sum
    # window_size => broj točaka koje uzima za fitanje polinoma
    # order => red polinoma kojim se fita na podatke
    from math import factorial
    try:
        window_size = np.abs(np.int(window_size))
        order = np.abs(np.int(order))
    except ValueError:
        raise ValueError("window_size and order have to be of type int")
    if window_size % 2 != 1 or window_size < 1:
        raise TypeError("window_size size must be a positive odd number")
    if window_size < order + 2:
        raise TypeError("window_size is too small for the polynomials order")
    order_range = range(order + 1)
    half_window = (window_size - 1) // 2
    # precompute coefficients
    b = np.mat([[k**i for i in order_range] for k in range(-half_window, half_window + 1)])
    m = np.linalg.pinv(b).A[deriv] * rate**deriv * factorial(deriv)
    # pad the signal at the extremes with
    # values taken from the signal itself
    firstvals = y[0] - np.abs(y[1:half_window + 1][::-1] - y[0])
    lastvals = y[-1] + np.abs(y[-half_window - 1:-1][::-1] - y[-1])
    y = np.concatenate((firstvals, y, lastvals))
    return np.convolve(m[::-1], y, mode='valid')

def model_plotting(mw, conc, press):
    for m in mw:
        for c in conc:

```

```

for p in press:
    file = str(m) + '-' + str(c) + '-' + str(p) + '-TVF.csv'
    with open(file) as f:
        lines = f.readlines()
        new_lines = []
        for line in lines[2:]:
            line = line.replace(',', '.')
            splited_line = line.split(';')
            splited_line[0] = float(splited_line[0])
            splited_line[1] = float(splited_line[1])
            splited_line[2] = float(splited_line[2])
            new_lines.append(splited_line)
        df = pd.DataFrame(new_lines, columns=['Time', 'Volume', 'Flux'])

        #####SMOOTHING###
        df['Flux'] = smooth(np.array(df['Flux'].values), 21, 1)
        #####NORMALIZATION###
        J0 = df.iloc[0]['Flux']
        df['Flux'] = df['Flux'].values / J0

        ###APROX. Jst###
        Jst_pr = df.iloc[-1]['Flux']
        J0 = df.iloc[0]['Flux']
        #####PLOTED DATA###
        plt.scatter(df['Time'], df['Flux'], label=str(m), s=2, alpha=0.1,)

        #####MODEL FITTING###
        cpb_popt, cpb_pcov = curve_fit(complete_pore_blocking, df[:, 'Time'].values, df[:, 'Flux'].values,
p0=[0.1, Jst_pr])

        #####MODEL PLOTTING###
        plt.plot(df['Time'], complete_pore_blocking(df['Time'].values, *cpb_popt))
        plt.xlabel('Vrijeme, min')
        plt.ylabel('Normalizirani fluks, -')
        plt.ylim(ymin=0.75)
        plt.xlim(xmin=0, xmax=120)
        plt.legend()
        plt.show()

#####
# _____ MODELI _____#
#####
# CROSS-FLOW MODELI

# COMPLETE PORE BLOCKING
def complete_pore_blocking(t, k, Jst):
    J0 = 1
    return (J0 - Jst) * np.exp(-k * t) + Jst
# INTERNAL PORE BLOCKING
def internal_pore_blocking(t, k):
    A = 140
    #J0 = df[0]['Flux']
    J0 = 1
    return J0 / (1 + (1 / 2) * k * np.sqrt(A * J0) * t)
# PARTIAL PORE BLOCKING
def partial_pore_blocking(t, k, Jst):

```

```

    #J0 = df[0]['Flux'].values
    J0 = 1
    return Jst / (1 - ((J0 - Jst) / J0) * np.exp(-Jst * k * t))
# CAKE FORMATION
def cake_formation(j, k, Jst):
    #J0 = df[0]['Flux']
    J0 = 1
    t = k * (np.log((j / J0) * (J0 - Jst) / (j - Jst)) - Jst * (1 / j - 1 / J0)) / Jst**2
    return t
#####

#####
# HERMIA MODEL1

# COMPLETE PORE BLOCKING
def hermia_complete_pore_blocking(t, k):
    J0 = 1
    return J0 * np.exp(-k * t)

# INTERNAL PORE BLOCKING

def hermia_internal_pore_blocking(t, k):
    J0 = 1
    return 1 / (((1 / np.sqrt(J0)) + k * t)**2)
# PARTIAL PORE BLOCKING

def hermia_partial_pore_blocking(t, k):
    J0 = 1
    return 1 / (1 / J0 + k * t)
# CAKE FORMATION

def hermia_cake_formation(t, k):
    J0 = 1
    return np.sqrt(1 / (1 / J0**2 + k * t))

from fouling_models import *
from scipy.stats.stats import linregress
import scipy.stats
# import seaborn

mw = [300, 600, 1500, 4000, 35000]
conc = ['0,1', '0,25', '0,5', '0,75', '1,0']
press = [15, 10, 5]

num = 0
data = []
for m in mw:
    for c in ['0,1', '0,25', '0,5', '0,75', '1,0']:
        for p in press:
            file = str(m) + '-' + str(c) + '-' + str(p) + '-TVF.csv'
            try:
                with open(file) as f:
                    lines = f.readlines()

```

```

new_lines = []
for line in lines[2:]:
    line = line.replace(',', '.')
    splited_line = line.split(';')
    splited_line[0] = float(splited_line[0])
    splited_line[1] = float(splited_line[1])
    splited_line[2] = float(splited_line[2])
    new_lines.append(splited_line)
df = pd.DataFrame(new_lines, columns=['Time', 'Volume', 'Flux'])
except:
    print(file + ' NIJE OTVOREN')
    df = None
    continue
####SMOOTHING###
df['Flux'] = smooth(np.array(df['Flux'].values), 21, 1)
####NORMALIZATION###
J0 = df['Flux'].max()
df['Flux'] = df['Flux'].values / J0
####APROX. Jst###
Jst_pr = df.iloc[-1]['Flux']
J0 = df.iloc[0]['Flux']
####PLOTED DATA###
plt.scatter(df['Time'], df['Flux'], label='Podaci', s=2, alpha=0.9,)
####MODEL FITTING###
x = df['Time'].values
y = df['Flux'].values
try:
    # HERMIA MODELI
    # Complete pore blocking
    cpb_popt, cpb_pcov = curve_fit(hermia_complete_pore_blocking, x, y, p0=[0.1])
    F_cpb, p_cpb = scipy.stats.mstats.f_oneway(y, hermia_complete_pore_blocking(x, *cpb_popt))

    # Internal pore blocking
    ipb_popt, ipb_pcov = curve_fit(hermia_internal_pore_blocking, x, y, p0=[0.1])
    F_ipb, p_ipb = scipy.stats.mstats.f_oneway(y, hermia_internal_pore_blocking(x, *ipb_popt))

    # partial pore blocking
    ppb_popt, ppb_pcov = curve_fit(hermia_partial_pore_blocking, x, y, p0=[0.1])
    F_ppb, p_ppb = scipy.stats.mstats.f_oneway(y, hermia_partial_pore_blocking(x, *ppb_popt))

    # cake filtration
    cf_popt, cf_pcov = curve_fit(hermia_cake_formation, x, y, p0=[0.1])
    F_cf, p_cf = scipy.stats.mstats.f_oneway(y, hermia_cake_formation(x, *cf_popt))

    data.append([int(m), float(c.replace(',', '.')), int(p), cpb_popt[0], F_cpb, 1 - p_cpb, ipb_popt[0], F_ipb,
1 - p_ipb, ppb_popt[0], F_ppb, 1 - p_ppb, cf_popt[0], F_cf, 1 - p_cf])
    ####MODEL PLOTING###

    plt.plot(df['Time'], hermia_complete_pore_blocking(df['Time'].values, *cpb_popt), label='CPB')
    plt.plot(df['Time'], hermia_internal_pore_blocking(df['Time'].values, *ipb_popt), label='IPB')
    plt.plot(df['Time'], hermia_partial_pore_blocking(df['Time'].values, *ppb_popt), label='PPB')
    plt.plot(df['Time'], hermia_cake_formation(df['Time'].values, *cf_popt), label='CF')

    plt.xlabel('Vrijeme, min')
    plt.ylabel('Normalizirani fluks, -')
    plt.ylim(ymin=0.6)

```

```

plt.xlim(xmin=0, xmax=120)
plt.title('M = ' + str(m) + 'g/mol' + ', konc. = ' + str(c) + ', tlak = ' + str(p) + ' bar')
plt.legend()

plt.savefig('C://Users//mracar//Desktop//Python
projekti//3_FKIT//Diplomski//2017_jelena_setinc//Data//Slike//' + 'Hermia_modeli' + str(m) + '-' + str(c) + '-' +
str(p) + '.png')
plt.show()

df_flux = pd.DataFrame({'Time': df['Time'], 'J': df['Flux'],
                        'Jhcpb': hermia_complete_pore_blocking(df['Time'].values, *cpb_popt),
                        'Jhipb': hermia_internal_pore_blocking(df['Time'].values, *ipb_popt),
                        'Jhppb': hermia_partial_pore_blocking(df['Time'].values, *ppb_popt),
                        'Jhcf': hermia_cake_formation(df['Time'].values, *cf_popt)})

writer = pd.ExcelWriter('C://Users//mracar//Desktop//Python
projekti//3_FKIT//Diplomski//2017_jelena_setinc//Data//Rezultati//' + str(m) + '-' + str(c) + '-' + str(p) + '-'
Flux_Hermia_Modela.xlsx')

df_flux.to_excel(writer, 'Sheet1')
writer.save()
print(df_flux.head())

num += 1
except:
    print('PROBLEM OPTIMIZACIJE:' + file)
...
plt.ylim(ymin=0.5)
plt.xlim(xmin=0, xmax=120)
plt.legend()
plt.show()
'''
df = pd.DataFrame(data, columns=['Molekulska masa', 'Koncentracija', 'Tlak', 'Khcpb', 'F-hcpb', 'p-hcpb',
'Khipb', 'F-hipb', 'p-hipb', 'Khppb', 'F-hppb', 'p-hppb', 'Khcf', 'F-hcf', 'p-hcf'])
# print(df)

print(num)

writer = pd.ExcelWriter('C://Users//mracar//Desktop//Python
projekti//3_FKIT//Diplomski//2017_jelena_setinc//Data//Rezultati//Hermia_modeli.xlsx')
df.to_excel(writer, 'Sheet1')
writer.save()

from fouling_models import *
from scipy.stats.stats import linregress
import scipy.stats
# import seaborn

mw = [300, 600, 1500, 4000, 35000]
conc = ['0,1', '0,25', '0,5', '0,75', '1,0']
press = [15, 10, 5]

num = 0

```

```

data = []
for m in mw:
    for c in ['0,1', '0,25', '0,5', '0,75', '1,0']:
        for p in press:
            file = str(m) + '-' + str(c) + '-' + str(p) + '-TVF.csv'
            try:
                with open(file) as f:
                    lines = f.readlines()
                    new_lines = []
                    for line in lines[2:]:
                        line = line.replace(',', '.')
                        splited_line = line.split(';')
                        splited_line[0] = float(splited_line[0])
                        splited_line[1] = float(splited_line[1])
                        splited_line[2] = float(splited_line[2])
                        new_lines.append(splited_line)
                    df = pd.DataFrame(new_lines, columns=['Time', 'Volume', 'Flux'])
            except:
                print(file + ' NIJE OTVOREN')
                df = None
                continue

#####SMOOTHING###
df['Flux'] = smooth(np.array(df['Flux'].values), 21, 1)
#####NORMALIZATION###
J0 = df['Flux'].max()
df['Flux'] = df['Flux'].values / J0

###APROX. Jst###
Jst_pr = df.iloc[-1]['Flux']
J0 = df.iloc[0]['Flux']
###PLOTED DATA###
plt.scatter(df['Time'], df['Flux'], label='Podaci', s=2, alpha=0.9)

###MODEL FITTING###
x = df['Time'].values
y = df['Flux'].values
try:

    # Complete pore blocking
    cpb_popt, cpb_pcov = curve_fit(complete_pore_blocking, x, y, p0=[0.1, Jst_pr])
    F_cpb, p_cpb = scipy.stats.mstats.f_oneway(y, complete_pore_blocking(x, *cpb_popt))

    # Internal pore blocking
    ipb_popt, ipb_pcov = curve_fit(internal_pore_blocking, x, y, p0=[0.1])
    F_ipb, p_ipb = scipy.stats.mstats.f_oneway(y, internal_pore_blocking(x, *ipb_popt))

    # partial pore blocking
    ppb_popt, ppb_pcov = curve_fit(partial_pore_blocking, x, y, p0=[0.1, Jst_pr])
    F_ppb, p_ppb = scipy.stats.mstats.f_oneway(y, partial_pore_blocking(x, *ppb_popt))

    # cake filtration
    cf_popt, cf_pcov = curve_fit(cake_formation, y, x, p0=[30, 0.1 * df['Flux'].min()])
    F_cf, p_cf = scipy.stats.mstats.f_oneway(x, cake_formation(y, *cf_popt))

```



```

data.append([int(m), float(c.replace(',','.')), int(p), cpb_popt[0], cpb_popt[1], F_cpb, 1 - p_cpb,
ipb_popt[0], F_ipb, 1 - p_ipb, ppb_popt[0], ppb_popt[1], F_ppb, 1 - p_ppb, cf_popt[0], cf_popt[1], F_cf, 1 -
p_cf])

###MODEL PLOTTING###

plt.plot(df['Time'], complete_pore_blocking(df['Time'].values, *cpb_popt), label='CPB')
plt.plot(df['Time'], internal_pore_blocking(df['Time'].values, *ipb_popt), label='IPB')
plt.plot(df['Time'], partial_pore_blocking(df['Time'].values, *ppb_popt), label='PPB')
plt.plot(cake_formation(df['Flux'].values, *cf_popt), df['Flux'], label='CF')
plt.xlabel('Vrijeme, min')
plt.ylabel('Normalizirani fluks, -')
plt.ylim(ymin=0.6)
plt.xlim(xmin=0, xmax=120)
plt.title('M = ' + str(m) + 'g/mol' + ', konc. = ' + str(c) + ', tlak = ' + str(p) + ' bar')
plt.legend()

plt.savefig('C://Users//mracar//Desktop//Python
projekti//3_FKIT//Diplomski//2017_jelena_setinc//Data//Slike//' + 'Cross-Flow_modeli' + str(m) + '-' + str(c) +
 '-' + str(p) + '.png')
plt.show()

df_flux = pd.DataFrame({'Time': df['Time'], 'J': df['Flux'],
                        'Jcpb': complete_pore_blocking(df['Time'].values, *cpb_popt),
                        'Jipb': internal_pore_blocking(df['Time'].values, *ipb_popt),
                        'Jppb': partial_pore_blocking(df['Time'].values, *ppb_popt),
                        'Time,cf': cake_formation(df['Flux'].values, *cf_popt),
                        'Jcf': df['Flux']})

writer = pd.ExcelWriter('C://Users//mracar//Desktop//Python
projekti//3_FKIT//Diplomski//2017_jelena_setinc//Data//Rezultati//' + str(m) + '-' + str(c) + '-' + str(p) + '-'
FluxCross-FlowModela.xlsx')

df_flux.to_excel(writer, 'Sheet1')
writer.save()
print(df_flux.head())

num += 1
except:
    print('PROBLEM OPTIMIZACIJE:' + file)
...
plt.ylim(ymin=0.5)
plt.xlim(xmin=0, xmax=120)
plt.legend()
plt.show()
'''

df = pd.DataFrame(data, columns=['Molekulska masa', 'Koncentracija', 'Tlak', 'Kcpb', 'Jst cpb', 'F-cpb', 'p-cpb',
'Kipb', 'F-ipb', 'p-ipb', 'Kppb', 'Jst ppb', 'F-ppb', 'p-ppb', 'Kcf', 'Jst cf', 'F-cf', 'p-cf'])
# print(df)

print(num)

writer = pd.ExcelWriter('C://Users//mracar//Desktop//Python
projekti//3_FKIT//Diplomski//2017_jelena_setinc//Data//Rezultati//cross_flow_modeli.xlsx')
df.to_excel(writer, 'Sheet1')
writer.save(

```

## ŽIVOTOPIS

Jelena Šetinc [REDACTED]

Pohađala je Osnovnu školu Ljudevita Gaja u Zaprešiću. Srednjoškolsko obrazovanje započinje 2003. godine u XVI gimnaziji u Zagrebu. Sudjeluje u dvojezičnom programu na engleskom jeziku. Maturirala je 2007. godine. Ispit državne mature položila je 2012. godine. Iste godine upisuje preddiplomski studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu odrađuje u laboratoriju Zagrebačkih otpadnih voda u srpnju 2014. godine. Preddiplomski studij završava 2015. godine s dekanovom pohvalom, *cum laude*, nakon čega upisuje diplomski studij Ekoinženjerstvo. 2016. godine sudjelovala je na XI. Susretu mladih kemijskih inženjera s radom *"Izolacija i karakterizacija bakterijskih kultura prisutnih u otpadnoj vodi iz farmaceutske industrije"* i na Međunarodnom skupu studenata tehnologije u Novom Sadu kao koautor rada *"Povećanje učinkovitosti obrade farmaceutske otpadne vode bioaugmentacijom"*. Tijekom preddiplomskog i diplomskog studija odrađuje demonstrature na Zavodu za industrijsku ekologiju. 2017. godine radi kao kemičar u TEVI, TAPI Hrvatska. Govori engleski, talijanski i norveški jezik.