

# Membranski postupak ultrafiltracije - pregled stanja

---

Pavičić, Iva

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:855111>

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 PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Iva Pavičić

MEMBRANSKI POSTUPAK ULTRAFILTRACIJE - PREGLED STANJA

ZAVRŠNI 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. Vladimir Dananić

Zagreb, rujan 2017.

*Zahvaljujem svojem mentoru prof. dr. sc. Krešimiru Košutiću na uloženom trudu i savjetima prilikom izrade ovog rada.*

*Zahvaljujem se na podršci svojoj obitelji i prijateljima. Ponajprije i najviše se zahvaljujem Lori i Neveni, bez čije podrške, motivacije, ljubavi i mudrih savjeta ne bih došla ovako daleko. Hvala vam što postojite u mome životu.*

## Sažetak

Ultrafiltracija je jedan od membranskih postupaka separacije koji pomoću gradijenta tlaka kao pokretačke sile uzrokuje prolazak otapala i jedne vrste otopljenih tvari kroz permsektivnu poroznu membranu, dok se ostale tvari zadržavaju na membrani. Ovisno o željenome produktu, naglasak ultrafiltracijskog procesa je u proizvodnji pročišćenog permeata ili ugušćenog koncentrata.

Ultrafiltracijske membrane su većinom anizotropne strukture, mogu biti izrađene od polimernog ili anorganskog materijala. Polimerne se membrane više primjenjuju zbog manje cijene i postizanja bolje poroznosti površine, dok su keramičke membrane kao glavni predstavnici anorganskog materijala bolje za primjenu u teškim operativnim uvjetima, otpornije su na mikroorganizme i lakše su za čišćenje.

Nanomaterijali postaju sve češće primjenjivani u postupcima modifikacije ultrafiltracijskih membrana zbog izvrsnih pripadajućih svojstava kojima poboljšavaju membranska svojstva, odnosno smanjuju tendenciju blokiranja i pad fluksa. Koriste se nanočestice raznih metalnih oksida, gline, ugljičnog materijala i blok kopolimeri.

Konfiguracije modula, u kojima su smještene ultrafiltracijske membrane, pojavljuju se u različitim dizajnim: šuplja vlakna, filter preše, spiralni namotaji i cijevni moduli. Uz navedene module, danas se koriste i takozvani dinamični moduli, u kojima membranska ploča rotira ili vibrira, a kao još jedan od načina poboljšanja brzine prijenosa tvari u membranskim modulima primjenjuju se vanjska polja, električno i ultrazvučno.

Ultrafiltracija je dobro uhodani proces koji se danas primjenjuje u mnogim sektorima industrije. U ovom su radu istaknute primjene u mliječnoj i tekstilnoj industriji, biotehnologiji, bistrenju voćnih sokova industrije pića, obradi otpadnih voda u membranskom bioreaktoru, obradi kompleksnih emulzija ulje/voda, kao i u predobradi pojne vode za reverznu osmozu.

**Ključne riječi:** ultrafiltracija, blokiranje, polimerne membrane, nanočestice

## **Abstract**

Ultrafiltration is a membrane separation procedure that uses pressure gradient as a driving force to ensure passage of solvent and one type of solubles through permselective porous membrane, while other unwanted molecules stay retained on the membrane surface. Depending on the wanted product, emphasis of the ultrafiltration system is on either the production of purified permeate, or on the production of concentrated retentate.

Ultrafiltration membranes are generally anisotropic and can be made of either polymer or inorganic material. Polymer membranes are more frequently used because of their lower price range and because they can attain better porous surface, while ceramic membranes, the main representatives of the abovementioned inorganic material, are more used in heavy operation conditions, are more microbe resistant, and easier to clean.

Nanomaterials are becoming more frequently applied in ultrafiltration membrane modifications due to their belonging extraordinary properties, with which they achieve enhanced membrane characteristics, i.e. reduce membrane fouling and flux decrease. Nanoparticles of various metal oxides, clay nanoparticles, carbon nanomaterial and block copolymers are applied.

Module configurations, in which the ultrafiltration membranes are housed, appear in various designs: hollow-fiber, plate and frame, spiral wound and tubular. Nowadays, with abovementioned modules, dynamic or shear-enhanced modul designs have also been used, in which the membrane plate rotates or vibrates. Another very different approach for enhancing mass transfer rates in membrane modules is to employ external force fields, electric and ultrasonic.

Ultrafiltration is well established process which is applied in many industry sectors. In the scope of this state of the art work, its employment is distinguished in milk and textile industry, biotechnology, clarification of fruit juices in beverage industry, membrane bioreactor wastewater treatment, treatment of complexed oil/water emulsions, as in feed water pretreatment for reverse osmosis.

**Keywords:** ultrafiltration, fouling, polymer membranes, nanoparticles

# SADRŽAJ

|  |    |
|--|----|
| 1. Uvod .....  | 1  |
| 2. Opći dio .....  | 2  |
| 2.1. Membranski postupci separacije .....                                | 2  |
| 2.1.1. Primjena i prednosti membranskih postupaka separacije .....       | 2  |
| 2.1.2. Karakteristike i podjela membranskih postupaka separacije .....   | 3  |
| 2.2. Karakteristike ultrafiltracije .....                                | 4  |
| 2.3. Modeliranje UF membrana .....                                       | 6  |
| 2.3.1. Modeliranje fluksa vode .....                                     | 6  |
| 2.3.2. Modeliranje fluksa vode uz prisutnost fenomena blokiranja .....   | 7  |
| 2.4. Karakterizacija UF membrana .....                                   | 8  |
| 2.5. Negativne značajke ultrafiltracije .....                            | 9  |
| 2.5.1. Fenomen blokiranja membrana .....                                 | 10 |
| 2.5.2. Koncentracijska polarizacija .....                                | 12 |
| 3. MEMBRANE .....  | 13 |
| 3.1. Materijali .....  | 13 |
| 3.2. Polimerne membrane .....  | 14 |
| 3.3. Kompozitne polimerne membrane .....                                 | 15 |
| 3.4. Nanokompozitne polimerne membrane .....                             | 16 |
| 3.4.1. Nanočestice aluminijevog oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ..... | 16 |
| 3.4.2. Nanočestice cirkonijevog oksida ( $\text{ZrO}_2$ ) .....          | 17 |
| 3.4.3. Reaktivne katalitičke nanokompozitne membrane .....               | 18 |
| 3.4.4. Nanočestice gline .....   | 21 |
| 3.4.5. Ugljični nanomaterijali .....                                     | 22 |
| 3.5. Anorganske membrane .....   | 24 |

|   |    |
|---|----|
| 4. KONFIGURACIJA MODULA .....   | 27 |
| 4.1. Vrste i razvoj membranskih modula.....                                       | 27 |
| 4.1.1. Modul sa šupljim vlaknima.....   | 27 |
| 4.1.2. Cijevni modul.....   | 28 |
| 4.1.3. Modul na principu filter preše.....  | 29 |
| 4.1.4. Modul sa spiralnim namotajima.....   | 29 |
| 4.2. Nedavni napreci membranskih modula .....                                     | 30 |
| 4.2.1. Rotirajući sustavi modula .....  | 30 |
| 4.2.2. Vibrirajući sustavi modula .....   | 31 |
| 4.3. Primjena vanjskih polja .....  | 32 |
| 4.3.1. Električno polje .....   | 32 |
| 4.3.2. Ultrazvučno polje.....   | 33 |
| 5. PRIMJENA ULTRAFILTRACIJE .....   | 34 |
| 5.1. Primjena u mliječnoj industriji .....  | 35 |
| 5.2. Primjena u bistrenju pića .....  | 37 |
| 5.3. Ultrafiltracija kao predtretman RO.....                                      | 37 |
| 5.4. Primjena u obradi otpadnih voda.....   | 38 |
| 5.4.1. Obrada uljnih otpadnih voda.....   | 39 |
| 5.4.2. Membranski bioreaktor (MBR) .....  | 40 |
| 5.5. Primjena u metalurgiji: obnavljanje boja pri elektrobojanju automobila ..... | 40 |
| 5.6. Primjena u biotehnologiji .....  | 41 |
| 5.7. Primjena u tekstilnoj industriji .....                                       | 43 |
| 6. ZAKLJUČAK .....  | 44 |
| 7. SIMBOLI I POKRATE.....   | 45 |
| 8. LITERATURA.....  | 48 |
| 9. ŽIVOTOPIS .....  | 62 |

## 1. UVOD

Ubrzani rast populacije, praćen industrijalizacijom i naglom urbanizacijom, doveo je do značajnog povećanja onečišćenja prirodnih izvora voda. Smatra se da će do 2025. godine 1,8 milijardi ljudi živjeti u uvjetima apsolutne nestašice pitke vode te da će do 2050. godine između 2 do 7 milijardi ljudi biti suočeno s oskudicom vode. [1]

Usljed sve većih ograničenja i kontrola koje donose propisi zaštite okoliša, raste potreba za razvojem ekonomski isplativih i ekološki prihvatljivih tehnologija koje omogućavaju izvrsnu kvalitetu površinskih, podzemnih i otpadnih voda.

Membranski postupci separacije su postigli veliku popularnost u zadnja dva desetljeća te su postali jedna od najobećavajućih tehnologija 21. stoljeća pri rješavanju izazova u području obrade voda. Od velikog su interesa istraživača i industrijalaca diljem svijeta jer smanjuju broj jediničnih operacija, imaju nizak utrošak energije, djelotvorno recikliraju procesnu vodu i druge vrijedne produkte za razne primjene. Smatraju se ekološki prihvatljivim tehnologijama jer ne koriste kemikalije i ne stvaraju toksične produkte štetne po okoliš, što ih čini odličnom alternativom neodrživih konvencionalnih metoda obrade voda.

Ultrafiltracija se kao jedan od predstavnika membranskih separacijskih procesa uspješno primjenjuje u veoma širokom području, zahvaljujući ubrzanom razvoju i kontinuiranom napretku sustava. Njena se glavna područja primjene nalaze u mliječnoj industriji, industriji pića, metalurgiji, biotehnologiji, obradi otpadnih voda, farmaceutskoj, te naposljetku, tekstilnoj industriji. Samostalno instalirani ultrafiltracijski sustavi su kompetitivni na tržištu, nude održiva rješenja obrade voda i ekonomsku isplativost procesa povezanu s malim utroškom energije, primjenjivi su u ruralnim područjima zemalja u razvoju, a uspješna integracija u hibridne sustave omogućuje im još veći angažman u raznim industrijskim postrojenjima. Zahvaljujući iscrpnim istraživanjima materijala i načina pripreme membrana te dizajna membranskih modula, postignuta su poboljšanja sustava ultrafiltracije koja čine ovu vrstu membranskog postupka separacije neupitno potrebnom i neizbježnom sastavnicom daljnjeg razvoja industrije.

Ovaj pregled stanja stavlja ultrafiltraciju u povijesni kontekst razvoja membranskih tehnologija, opisuje principe rada ultrafiltracije, ističe njezine prednosti i nedostatke, pruža uvid u postojeće tehnologije i potencijalne buduće trendove, pokriva nedavno postignuta primjenjiva poboljšanja procesa i materijala, te prikazuje uspješnu primjenu ultrafiltracije u različitim sektorima industrije.



## 2. Opći dio

### 2.1. Membranski postupci separacije

Prvi povijesni zapisi u području istraživanja i proučavanja fenomena membrana datiraju iz 1748. godine, otkuda je iz prve demonstracije fenomena semipermeabilnosti proizašla riječ „osmoza“, dok je prvu sintetičku membranu od nitroceluloze izradio Fick 1855. [2]

U drugoj polovici 19. stoljeća, proučavanjem fenomena osmotskog tlaka i kontinuiranim radom na razvoju sintetskih membrana, znanstvenici Traube i Pfeffer svojim rezultatima otvaraju vrata van't Hoffu, koji uspostavlja danas poznatu relaciju za procjenjivanje osmotskog tlaka razrijeđenih otopina ( $\pi = c R T$ ), koja nosi njegovo ime. Daljnjim razvojem i istraživanjem, dolazimo do prve komercijalizacije membrana 1927. godine u Njemačkoj, nakon čega njihova primjena i razvoj ubrzano rastu kroz godine.

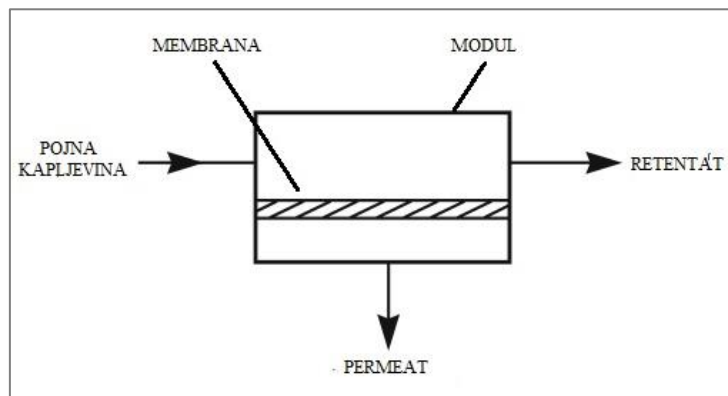
Od 1960. godine, membranski su se postupci separacije iz laboratorija počeli seliti u industriju i primjenjivati u postrojenjima velikih razmjera (engl. "large-scale"). Smatra se da je za njihovu komercijalizaciju najvećim dijelom zaslužan razvoj modula velikih površina u malome volumenu, ekonomična prihvatljivost cijene izrade dijelova membrana te razvoj naprednih materijala sa kontroliranom sposobnošću razdvajanja molekularno sličnih komponenti (npr. plinova, koloida, proteina). [3,4]

#### 2.1.1. Primjena i prednosti membranskih postupaka separacije

Prednosti membranskih separacija su mnoge, od kojih valja istaknuti sljedeće: jednostavnost izvođenja operacija i lakoća održavanja sustava, visoka učinkovitost i pouzdanost u radu, niska nabavna cijena u odnosu na druge tehnologije koje se primjenjuju u iste svrhe, kontinuirani i automatizirani rad, postojanje sustava samopročišćavanja, ekološki prihvatljive tehnologije zbog minimalnog utroška kemikalija prilikom rada sustava, čvrstoća i otpornost konstrukcije te fleksibilnost sustava zbog modularnog dizajna, čime je naposljetku omogućeno lako proširivanje sustava. [5,6]

### 2.1.2. Karakteristike i podjela membranskih postupaka separacije

Membranski postupak separacije je operacija kojom se pomoću membrane ulazna struja, odnosno pojna kapljevina dijeli na dva toka: permeat, koji prolazi kroz membranu, i retentat (koncentrirana otopina), koji zaostaje na membrani. Općenita shema procesa prikazana je Slikom 1. Separaciju omogućuje membrana koja ima sposobnost lakše prenijeti jednu komponentu od ostalih komponenti u sustavu, zbog razlika u fizičkim i/ili kemijskim svojstvima između membrane i komponenata u permeatu. [7] U današnje su vrijeme membranski postupci dobro uspostavljeni u industriji.



**Slika 1.** Shema membranskog postupka separacije.

Kontinuiranim i dugoročnim razvojem membranskih tehnologija se postižu odlični rezultati željenih separacija, a njihova se osnovna podjela sa pripadajućim karakteristikama može iščitati iz Tablice 1.

**Tablica 1.** Najvažniji membranski postupci separacije. [8]

| Membranski postupak           | Pokretačka sila                               | Mehanizam separacije  | Struktura membrane<br>~<br>Veličina pora | Faza   |         |
|-------------------------------|---|---|--|--|---------|
|                               |   |   |  | Ulaz   | Permeat |
| <b>Mikrofiltracija (MF)</b>   | $\Delta P$                                    | Isključenje prema veličini  | Makropore > 50 nm                        | L  | L       |
| <b>Ultrafiltracija (UF)</b>   |   |   | Mezopore 2-50 nm                         | L  | L       |
| <b>Nanofiltracija (NF)</b>    |   | Isključenje prema veličini<br>Isključenje nabojem<br>Interakcije membrana-otopina | Mikropore < 2 nm                         | L  | L       |
| <b>Reverzna osmoza (RO)</b>   |   |   |  | Isključenje prema veličini<br>Interakcije membrana-otopina | L       |
| <b>Pervaporacija</b>          | $\Delta p$ - aktivitet (parcijalni tlak)      | Difuzija  | Guste                                    | L  | G       |
| <b>Membranska destilacija</b> | $\Delta T/\Delta p$ - aktivitet (temperatura) | Isparavanje   | Makropore                                | L  | L       |
| <b>Dijaliza</b>               | $\Delta c$ - aktivitet (koncentracija)        | Difuzija  | Mezopore                                 | L  | L       |

## 2.2. Karakteristike ultrafiltracije

Riječ „ultrafiltrar“ prvi je put skovao Bechhold 1906. godine, a njezino značenje odnosi se na filter čije su pore koloidnih ili molekularnih dimenzija, pri čemu se postupak filtracije kroz takav filter, sa ciljem potpunog ili djelomičnog zadržavanja pojedinih vrsta makromolekula ili koloida, naziva „ultrafiltracijom“. [9]

UF je jedan od tlačnih membranskih procesa, gdje je pokretačka sila gradijent tlaka, odnosno radni tlak koji uzrokuje prolazak otapala i jedne vrste otopljenih molekula kroz poroznu membranu, dok se ostale molekule zadržavaju na membrani.

Nalazi se između MF i NF, obzirom na područje tlakova i flukseva, što je vidljivo iz Tablice 2. MF membrane sadrže pore većih promjera od UF membrana, što znači da su radni tlakovi koje je potrebno primijeniti u MF sustavu manji uspoređujući s UF sustavom. S druge strane, NF i RO sustavi zahtijevaju veće radne tlakove zbog pora koje su manjih promjera od onih kod UF, iz razloga što je teže protjerati pojnu kapljevину kroz uže pore uslijed većeg hidrodinamičkog otpora.

**Tablica 2.** Tlačni membranski procesi. [10]

| Tlačni membranski proces | Veličina pora | Područje tlakova [bar] | Područje flukseva [l m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup> ] |
|--------------------------|---------------|------------------------|--|
| MF                       | > 50 nm       | 0,1 – 2,0              | > 50   |
| UF                       | 2 - 50 nm     | 1,0 – 5,0              | 10 – 50  |
| NF                       | < 2,0 nm      | 5,0 – 20,0             | 1,4 – 12   |
| RO                       | < 2,0 nm      | 10 – 100               | 0,05 – 1,4   |

Transportni mehanizam kod tlačnih membranskih procesa može se opisati jednadžbom:

$$J = P \cdot \frac{\Delta p}{x} \quad (1)$$

gdje je:  $J$  fluks kapljevine,  $P$  konstanta permeabilnosti membrane,  $\Delta p$  razlika tlakova i  $x$  debljina membrane.

Vidljiva je proporcionalnost između fluksa (brzine permeacije) i pokretačke sile (gradijenta tlaka), dok je debljina membrane obrnuto proporcionalna fluksu. Zbog ekonomskih je razloga poželjan što veći fluks tlačnog membranskog procesa, stoga je poželjno da korištena membrana bude što manje debljine.

Tlačni membranski procesi MF i UF klasificiraju se kao membranski sustavi niskih tlakova, a RO i NF visokih, što je također vidljivo iz Tablice 2.

Instalirana UF i MF postrojenja su vlasnički, odnosno nestandardizirani sustavi, dok su RO i NF standardizirani u proizvodnji. Vlasnički sustavi su definirani kao oni koji djeluju na temelju jedinstvene tehnologije i na temelju jednog dobavljača sustava, dok nevlasnički funkcioniraju kao standardizirani proizvodi. Prednost takvih MF i UF vlasničkih sustava je poticanje razvoja, jer male tvrtke mogu pristupiti tržištu s inovativnim dizajnima čime se poboljšava postojeća tehnologija. Međutim, takvi sustavi nude previše raznovrsnih dizajna i proizvoda, što može dovesti do neodlučnosti i konfuzije potencijalnog kupca. Izgledno je da će upravo razvoj nevlasničkih, standardiziranih MF i UF sustava pomoći u samom napretku industrije, jer će time tehnologija postati isplativija i šire prihvaćena. Također, sve učestalije uparivanje MF i UF tehnologije s RO sustavima povećava potrebu za uobičajenim nevlasničkim i standardiziranim sustavima. [11]

## 2.3. Modeliranje UF membrana

### 2.3.1. Modeliranje fluksa vode

UF membrane su porozne strukture, što znači da se separacija komponenti odvija na temelju mehanizma prosijavanja, odnosno isključenja po veličini: one molekule koje su veće od samih pora bit će zadržane membranom u retentatu, a manje će proći kao permeat. Prema tome, strujanje permeata kroz UF membranu može se opisati modelom pora (engl. „pore-flow model“). Takav model podrazumijeva prolazak permeata konvektivnim tokom koji je uzrokovan razlikom tlakova kroz sitne pore membrane.

Prema Darcyjevom zakonu, fluks je proporcionalan primjenjenoj razlici tlakova:

$$J = P \cdot (p_f - p_p) = P \cdot \Delta p, \quad (2)$$

pri čemu je  $J$  volumetrijski fluks vode,  $P$  koeficijent permeabilnosti,  $p_f$  tlak pojne kapljevine,  $p_p$  tlak permeata i  $\Delta p$  transmembranski (radni) tlak. [12]

Ova je jednadžba temelj za modeliranje izvedbe UF čistih membrana u procesima obrade voda. Djelovanje osmotskog tlaka ne uzima se u obzir jer je osmotski tlak makromolekula prilikom njihovog odvajanja UF veoma nizak i time zanemariv.

Koeficijent permeabilnosti  $P$  ovisi o strukturi membrane: raspodjeli veličina pora i poroznosti, kao i o viskoznosti permeata. Uobičajeno se koriste dva pristupa za definiranje konstante permeabilnosti. Prvi pristup pretpostavlja jednolikost kapilara membranske strukture, tzv. Hagen-Poiseuilleov zakon, koji u kombinaciji s poroznosti membrane,  $\varepsilon$ , i zakrivljenosti pora,  $\tau$ , glasi:

$$J = \frac{\varepsilon D^2}{32\mu\tau} \frac{\Delta p}{L} \quad (3)$$

Gdje je  $D$  promjer pore,  $\mu$  viskoznost kapljevine i  $L$  duljina pore. [13]

Međutim, u realnim poroznim membranama pore većinom nisu ravne i cilindrične. Stoga se drugim pristupom pretpostavlja da je membrana zapravo raspoređena struktura gotovo sferičnih čestica, te se može primijeniti poznata Carman-Kozenyjeva jednadžba za opis fluksa:

$$J = \frac{\varepsilon^3}{K\mu S^2(1-\varepsilon)^2} \frac{\Delta p}{L} \quad (4)$$

Međutim, oba pristupa se temelje na idealiziranim jednadžbama, dok u stvarnosti struktura membrane odstupa od idealnih pretpostavki. Zato se koristi opće prihvaćena jednadžba za opisivanje fluksa čiste vode UF membrana, poznatija kao model osmotskog tlaka:

$$J = \frac{\Delta p - \Delta \pi}{\mu R_m} = \frac{\Delta p}{\mu R_m} \quad (5)$$

U jednadžbi se zanemaruje osmotski tlak ( $\Delta \pi$ ) kao što je već spomenuto, zbog uobičajenih niskih vrijednosti pri UF.  $R_m$  označava otpor membrane. [13]

### 2.3.2. Modeliranje fluksa vode uz prisutnost fenomena blokiranja

Kako bi se dobio egzaktniji uvid u izvedbu UF membrana, u obzir se svakako mora uzeti djelovanje fenomena blokiranja koji se neizbježno pojavljuje pri obradi realnih uzoraka vode. Modifikacija jednadžbe (5) uključuje potencijalni otpor blokiranja membrana koje se koriste pri obradi nečiste vode, što dovodi do razvoja često korištenog matematičkog modela:

$$J = \frac{\Delta p}{\mu(R_m + R_b)} = \frac{\Delta p}{\mu(R_m + R_{pov} + R_{nep})} \quad (6)$$

Ovaj se model temelji na jednadžbi koja opisuje odnos između fluksa permeata i tlaka, i koja uzima u obzir hidraulički otpor na koji kapljevina nailazi pri protjecanju kroz membranu. Uz hidraulički otpor, pojava će kapljevina naići i na ukupni otpor blokiranja ( $R_b$ ), odnosno otpore povratnog ( $R_{pov}$ ) i nepovratnog ( $R_{nep}$ ) blokiranja. Povratno se blokiranje može ukloniti raznim postupcima čišćenja, za razliku od nepovratnog koje uzrokuje stalni gubitak djelotvornosti membrane.<sup>[11,13]</sup> Prema provedenom istraživanju, ovaj se model pokazao pogodnim za karakterizaciju UF procesa obrade vode. [14]

Blokiranje utječe na hidrauličke značajke procesa na dva načina: smanjuje fluks (pri fiksnom radnom tlaku) ili povećava potreban radni tlak (pri konstantnom fluksu), odnosno povećava potrebu za tlakom. Zbog blokiranja se sužava put kojim prolazi permeat, što znači da je potreban veći radni tlak kako bi fluks ostao nepromijenjen.

Ako se operacija provodi pri konstantnom tlaku, jednadžba (6) pokazuje da će s povećanjem ukupnog otpora blokiranja s vremenom doći do pada fluksa.

Uobičajeno je da na početku procesa fluks pada ubrzano, a zatim nastavlja padati manjom brzinom, dok se na kraju ne stabilizira. Fluks otopljenih tvari i čestica prema površini membrane smanjuje se kako opada volumetrijski fluks kapljevine. Izbjegavaju se operacije sa visokim početnim fluksom jer dolazi do pretjerano velikog fluksa blokirajućih čestica prema membranskoj površini. Ako se s druge strane, operacija provodi pri konstantnom fluksu, tada blokiranje dovodi do povećanja potrebnog radnog tlaka. [15]

Osim fenomena blokiranja, na izvedbu fluksa membrane također značajno utječe i temperatura procesa. Dolje navedena procjena je od velike koristi i važnosti, jer se efekt fluktuacije temperature sirove vode može minimizirati, te se može jednostavnije kontrolirati proizvodnja pitke vode.

Protok permeata pri bilo kojoj temperaturi može se procijeniti korištenjem izraza:

$$Q_T = \frac{Q_{20^\circ\text{C}}}{e^{-0,0239(T-20)}}, \quad (7)$$

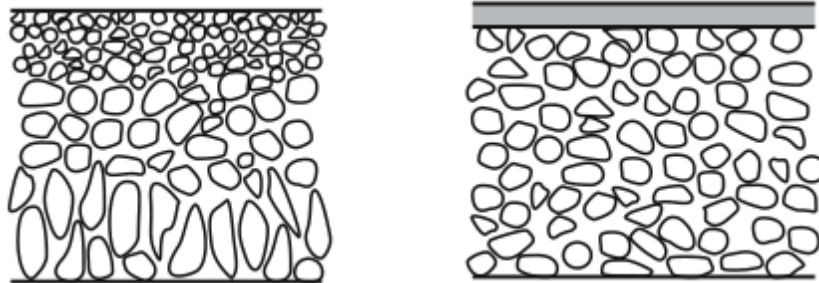
gdje je  $Q_T$  protok permeata pri temperaturi  $T$ ,  $Q_{20^\circ\text{C}}$  protok permeata pri  $20^\circ\text{C}$ . [13]

#### 2.4. Karakterizacija UF membrana

Membrane se karakteriziraju kako bi se utvrdilo za koje se vrste separacija ili specifične separacije mogu upotrijebiti. Ovisno o vrsti membrana, postoje različite metode karakterizacije. UF membrane su porozne membrane s anizotropnom strukturom.

Anizotropne membrane imaju relativno gusti i natprosječno tanki površinski sloj, permselektivni sloj (engl. „skin“) kojeg podupire znatno deblja porozna podstruktura. Separacijska svojstva i brzina permeacije u potpunosti su određene površinskim slojem, dok podsloj služi kao mehanička potpora. Stoga je karakterizacija UF membrana usmjerena na karakterizaciju gornjeg sloja, tj. njegove debljine, veličine pora, veličinske raspodjele pora (VRP) i poroznosti površine. Proizvodnja tih dvaju slojeva može se izvesti pojedinom operacijom ili odvojenim operacijama. Anizotropne membrane mogu se podijeliti na dvije kategorije: u prvoj su površinski sloj i podsloj izrađeni od istog materijala, to su asimetrične (Loeb-Sourirajan) membrane, a u drugoj je materijal površinskog sloja drugačiji od onog kod podsloja i nazivaju se kompozitnim membranama (Slika 2). [16]

Za karakterizaciju UF membrana koriste se razne metode: termoporometrija, permoporometrija, metoda adsorpcije-desorpcije plina, metoda pomaka kapljevine, metoda mjerenja faktora zadržavanja, i TEM (transmisijska elektronska mikroskopija). [17]



**Slika 2.** Anizotropne UF membrane: asimetrična (lijevo) i kompozitna (desno). [18]

Granična molekulska masa, u literaturi MWCO (engl. „molecular weight cut-off“) jedan je od najkorisnijih alata za karakterizaciju UF membrana koji služi za opis VRP i sposobnosti zadržavanja otopljenih tvari UF membrane.

Rane UF membrane služile su za pročišćavanje bioloških otopina kako bi se zadržale makromolekule kao što su proteini. Kako su makromolekule karakterizirane svojom molekulskom masom, sposobnost UF membrane da zadrži te makromolekule temelji se upravo na molekulskoj masi makromolekula. Definira se kao najmanja molekulska masa pri kojoj je 90% i više otopine poznate molekulske mase zadržano membranom. Često se izražava preko mjerne jedinice Dalton (Da) koji iznosi 1 g/mol. [19,20]

Definicija nije apsolutna jer makromolekule koje se zadržavaju mogu i ne moraju biti sferične. [20] U stvarnosti, MWCO je tek grubi pokazatelj sposobnosti membrane da zadrži određenu komponentu jer oblik molekule, polarnost i interakcija molekule s membranom utječu na njezino zadržavanje. Karakteristike površine membrane, poroznost i VRP mogu utjecati na veličinu zadržanih čestica. [21]

## 2.5. Negativne značajke ultrafiltracije

Glavni problemi koji se pojavljuju pri UF su koncentracijska polarizacija i blokiranje membrana, koji uzrokuju pad fluksa. Koncentracijska polarizacija uzrokuje ubrzani pad fluksa, dok blokiranje membrana uzrokuje postupni i dugotrajni pad. [22]



### 2.5.1. Fenomen blokiranja membrana

Blokiranje je proces taloženja materijala na površini membrane ili unutar pora membrane. [23] Materijali koji uzrokuju blokiranje mogu biti organskog, anorganskog ili biološkog podrijetla, ovisno o sastavu obrađivane pojne kapljevine.

Kada dođe do blokiranja pora membrane, sprječava se prolazak otapala kroz pore, podiže se tlak duž cijele membrane i smanjuje se količina permeata. Smanjenje toka permeata zahtijeva češće čišćenje ili čak zamjenu membrane. [24] Neke tvari mogu uništiti membrane i skratiti im životni vijek. Glavni pristup smanjenju blokiranja polimernih membrana je sprječavanje neželjene adsorpcije ili adhezije na površini membrane, kako bi se smanjila ili u potpunosti spriječila akumulacija koloida. [25]

Danas se primjenjuje mnogo tehnika za smanjenje blokiranja i čišćenje membrana kao što su kemijsko i biokemijsko čišćenje. Međutim, konvencionalni agensi za čišćenje mogu oštetiti membrane, smanjujući njihov (ionako već kratak) životni vijek, uzrokujući morfološke promjene i oštećenja. Uz to, ispušt tih kemikalija u otpadne vode ima negativan učinak na okoliš.

Iz tih su se razloga znanstvenici fokusirali na tehnike koje se temelje na sprječavanju pada fluksa za vrijeme membranske separacije kao što su: predtretman pojne kapljevine, upravljanje ukriženim tokom (razvoj turbulencije, povratno pranje, pulsiranje), smično-poboljšana filtracija (rotirajući i vibrirajući sustavi modula), injektiranje mjehurića plina, te naposljetku ultrazvučno i električno polje. [26]

Blokiranje se može podijeliti na povratno i nepovratno, ovisno o jačini vezanosti čestica na površini membrane. Povratno je ono koje je uzrokovano čvrstim nakupinama na površini membrane i obično se uklanja fizički, isprekidanim hidrauličkim ispiranjima. Nepovratno je ono blokiranje koje se pojavljuje pri vrlo jakoj učvršćenosti čestica na površini membrane i ne može se ukloniti fizičkim čišćenjem. [16] Ono zahtijeva kemijsko čišćenje membrane, što direktno ograničava održivost UF kao procesa obrade vode. [27] Kao posljedica blokiranja pojavljuje se smanjenje permeabilnosti membrane; fluks se smanjuje pri konstantnom tlaku ili potreban radni tlak za održavanje konstantnog fluksa raste, te dolazi do promjene u zadržavanju otopljenih tvari. [28]

## **Utjecaj hidrofilnosti i hrapavosti površine**

Smatra se kako se blokiranje membrana može smanjiti razvojem hidrofilnijih membrana jer su hidrofilne membrane otpornije na blokiranje od membrana koje su u cijelosti hidrofobne. Nekolicina se istraživača složila da drastično poboljšanje hidrofilnosti površine i pora membrane može potaknuti formiranje vodikovih veza između hidrofilne površine i molekula vode, čime se molekule vode jednoliko raspoređuju na površini membrane. Prema tome, potrebno je više energije da bi se hidrofobne blokirajuće čestice približile površini membrane, čime se rješava problem blokiranja. [29] Iz tog se razloga polimeri koji su topljivi u vodi dodaju u otopine za lijevanje membrana ili na površinu hidrofobnih polimera, čime se dobivaju poboljšana hidrofilna svojstva membrana. [30]

Membrane s visokim otporom blokiranju bi trebale uz svojstvo visoke hidrofilnosti imati i glatku površinu. S velikom hrapavosti površine povećava se lokalno područje za pričvršćivanje blokirajućih čestica i naposljetku rezultira začepljenjem brazda i udolina koje se nalaze na površini. Uz to, visoka hrapavost površine može povećati konvekciju blokirajućih tvari u blizini površine membrane i zakloniti male čestice od površinskog smicanja. Stoga je za poboljšanje antiblokirajućih sposobnosti poželjnije razviti strukturu UF membrane na način da se postignu manja površinska energija i hrapavost. [31]

Iako je istaknuto da su UF membrane s većom hrapavosti površine podložnije blokiranju uslijed akumulacije čestica unutar nabora strukture, postoje kontradiktorna mišljenja prema kojima bi veća hrapavost površine postignuta razgradnjom nanočestica na gornjem sloju membrane mogla značajno poboljšati hidrofilnost površine i time smanjiti interakciju između blokirajućih čestica i površine. [32]

## **Utjecaj naboja površine**

Još jedna važna karakteristika membrane koja utječe na fenomen blokiranja je naboj njezine površine. Mnogi koloidni materijali koji se obrađuju UF-om imaju pomalo negativan naboj zbog prisutstva karboksilnih, sulfonskih i ostalih kiselih skupina. Ako površina membrane također posjeduje negativni naboj, smanjuje se nepoželjna adhezija koloidnog gela na membranu, što omogućava održavanje velikog protoka i smanjuje blokiranje membrana, dok pozitivni naboj membrane ima suprotni efekt.

Naboj i hidrofilnost membrane ovise o kemijskoj strukturi membrana, ali se mogu izmijeniti postupcima kao što je modificiranje površine membrana. Kod modifikacije površine

membrana, tehnike koje se uobičajeno koriste su miješanje, nacjepljivanje (engl. „grafting“) i ugradnja nanočestica. [30]

### **Utjecaj antibakterijskih svojstava**

Neki su istraživači došli do spoznaje da i antibakterijska svojstva membrane mogu također znatno pridonijeti poboljšanju otporu blokiranju. [33,34,35] Primjerice, ugradnjom anorganskih nanočestica izvrsnih antibakterijskih svojstava, kao što su ZnO i Ag, u UF membrane. Prisutnost takvih nanočestica može utjecati na reprodukciju bakterija te u nekim slučajevima čak uništiti staničnu stijenku bakterija koje stvaraju neželjene naslage. [36]

### **2.5.2. Koncentracijska polarizacija**

Koncentracijska polarizacija je nepoželjni fenomen koji se pojavljuje kada se na ili blizu površine membrane formira koncentracijski gradijent zadržanih komponenti. [23]

Koncentracijska polarizacija se povezuje s kontinuiranim prijenosom onečišćene kapljevine na površinu membrane, te sa selektivnim zadržavanjem nekih komponenti, što dovodi do akumulacije otopljenih tvari na ili u blizini površine membrane. S vremenom njihova koncentracija raste i posljedično se stvara granični sloj veće koncentracije. [37] Taj se sloj sastoji od gotovo stagnirajućeg fluida i brzina je na membranskoj površini jednaka nuli. Znači da se jedini način prijenosa u tom sloju odvija isključivo difuzijom. Takvim porastom koncentracije nastaje difuzijski povratni protok čestica u masu otopine, ali se nakon nekog vremena uspostavlja stacionarno stanje. Veći fluks rezultira većom difuzijom. [38]

### 3. MEMBRANE

Membrana je selektivna porozna barijera koja ovisno o svojim karakteristikama omogućuje separaciju smjesa različitih komponenti i srce je svake membranske operacije. Kod membrana veliku važnost imaju sami materijali od kojih su izrađene, karakteristike pora (veličina, raspodjela i poroznost) te hidrofilnost, naboj površine, hrapavost, itd. [39] Učinkovitost membrane određuju dva parametra: selektivnost membrane i protok kroz membranu. [40] Koriste se razne tehnike pripreme membrana: fazna inverzija, sinteriranje, izvlačenje, jetkanje, kemijska modifikacija i međupovršinska polimerizacija (nanošenje tankog filma), koje se razvijaju s ciljem poboljšanja učinkovitosti membrana. [41]

Permselektivne UF membrane s obzirom na:

1. **Mehanizam separacije** spadaju u separaciju koja se temelji na razlici veličine čestica i veličini pora membrane, tzv. efekt prosijavanja.
2. **Morfologiju** mogu biti izotropne (simetrične) i anizotropne (asimetrične i kompozitne).
3. **Kemijsku prirodu** mogu biti organske (polimerne) ili anorganske (većinom keramičke) membrane.
4. **Geometriju** mogu biti strukturirane kao ravne ili cilindrične membrane, dok cilindrične mogu biti izvedene kao cijevne ili šupljikava vlakna.

#### 3.1. Materijali

Prikladan materijal za izradu kvalitetnih membrana mora biti robusan, tanak, jeftin te kemijski i termički otporan. Sintetski se materijali općenito mogu podijeliti na organske (polimeri) i anorganske (keramika, metal i staklo). [42] U konvencionalne materijale spadaju polimerni materijali, keramika i tankoslojni kompozitni materijali. Danas se uz konvencionalne materijale koriste i noviji materijali iz kojih su razvijene membrane koje se mogu definirati kao one koje se temelje na nanotehnologiji. Takve novo razvijene UF membrane koje se danas koriste su: nanokompozitne membrane, reaktivne katalitičke nanokompozitne membrane, keramičke membrane presvučene zeolitom te biološki inspirirane membrane (kao što su blok kopolimerne membrane). [39]

Glavni je cilj izraditi membrane visoke permeabilnosti, stabilnog protoka i odličnog zadržavanja komponenti koje uzrokuju blokiranje membrana, stoga se razvoj materijala za izradu membrana odnosi upravo na postizanje poboljšanja u navedenim područjima. [25]

### **3.2. Polimerne membrane**

Za izradu UF membrana preferencijalno se koriste polimeri, jer su jeftini i lako tvore poroznu strukturu. Polimerni su materijali kemijski stabilni unutar određenog raspona pH vrijednosti i termički su stabilni u širokom rasponu temperatura, te su dobre mehaničke čvrstoće. Polimerne su membrane najprimjenjivnije, od kojih se najviše koriste slijedeći materijali za izradu: celulozni acetat (CA), poliviniliden fluorid (PVDF), poliakrilovinil (PAN), polipropilen (PP), polietersulfon (PES), polivinil acetat (PVA) i polisulfon (PSf).

#### **Razvoj celuloznih membrana**

Celulozni acetat (CA) i njegovi derivati znatno se primjenjuju u proizvodnji membrana zbog dobre permeabilnosti i dobre otpornosti na blokiranje te visoke otpornosti na degradaciju klorom. Međutim, podložni su mikrobiološkim napadima i hidrolizi izvan uskog područja pH vrijednosti (4 - 6,5) i temperatura. Pripravljaju se tehnikom fazne inverzije. CA je među prvim materijalima ikada korištenih u procesu UF. [41]

U usporedbi s celuloznim diacetatom (CDA), celulozni triacetat (CTA) ima bolju hidrolitičku stabilnost, izvrsna mehanička svojstva i veću otpornost biodegradaciji. Zadnjih nekoliko godina, hidrofilni modifikatori zaokupili su pažnju mnogih istraživača u membranskim procesima. [43]

Abedini i sur. [44] su faznom inverzijom pripravili modificirane CA membrane s  $\text{TiO}_2$  nanočesticama, te su zaključili da se tok permeata znatno povećao dodatkom hidrofilnih  $\text{TiO}_2$  nanočestica i da su membrane postale poroznije zbog povećanja srednje veličine pora. Rezultati su pokazali da postoje interakcije između  $\text{TiO}_2$  nanočestica i CA, te da se dodatkom  $\text{TiO}_2$  u kalup membrane povećala i termička stabilnost membrane.

Prema najnovijim istraživanjima pripreve CA membrana, TEMPO-oksidirajuća celulozna nanovlakna (TOCN) dobivena iz celuloze drveta privukla su mnogo pažnje zadnjih godina zbog iznimno velikih specifičnih površina, odličnih mehaničkih sposobnosti i visoke

hidrofilnosti. Stoga se zbog svojih iznimnih svojstava koriste kao aditivi za poboljšanje biokompatibilnosti, hidrofilnosti i mehaničke čvrstoće polimera.

Istraživalo se kako dodatak hidrofilnih TOCN-a, kao modificirajućih agensa, utječe na strukturu i izvedbu CTA UF membrana. Nanovlakna su prvo sintetizirali metodom TEMPO-oksidacije (TEMPO je skraćeni naziv radikala koji služi kao katalizator kod oksidacije; 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil [45]), a zatim su pripravili UF membrane miješanjem CTA s TOCN-ima u kalupu. Uspjeli su znatno pospješiti mehanička svojstva: vlačnu čvrstoću i koeficijent istežljivosti, te hidrofilnost membrana, što je rezultiralo smanjenjem blokiranja membrana i povećanjem toka permeata. [43]

### **3.3. Kompozitne polimerne membrane**

Ponekad su potrebne strukturne promjene kod proizvodnje membrana, kako bi se pospješila cjelokupna izvedba, kao i mehanička, termalna i kemijska stabilnost membrane. Miješanjem aditiva u otopinu za lijevanje kalupa jedna je od najprimjenjivijih metoda modifikacije membrana. Takav alternativni način poboljšanja izvedbe membrana, uključujući permeabilnost i selektivnost, uključuje uvođenje drugih faza u kalup membrane. Kao druga faza u polimerne membrane uvedeni su polimeri i neka anorganska nanopunila kako bi se pripravile poboljšane vrste kompozitnih membrana. [46]

#### **Kompozitne membrane pripravljene miješanjem polimera**

Iako neki polimeri kao PES i PVDF imaju odličnu termičku i mehaničku stabilnost, što ih čini idealnim materijalima za pripremu membrana, primjena im je često ograničena zbog njihove hidrofobne prirode, što rezultira visokim blokiranjem membrana i niskim propuštanjem permeata. S druge strane, membrane načinjene od hidrofilnih materijala kao što su CA, PVA i PAN imaju nisku termičku i mehaničku otpornost, kao i kemijsku stabilnost. Miješanje polimera u proizvodnji membrana naširoko je primjenjivano zbog jednostavnosti samog postupka i postizanja visoke djelotvornosti novih membrana poboljšanih svojstava i izvedbe. [47]

### **3.4. Nanokompozitne polimerne membrane**

U nešto drugačijem i novijem pristupu razvoja membrana, istraživači su se fokusirali na ugradnju anorganskih nanočestica u UF membrane njihovim miješanjem u polimerne kalupe ili nanošenjem na membranske površine, što je rezultiralo formiranjem nanokompozitnih membrana s poboljšanim mehaničkim i fizikalno-kemijskim svojstvima uz iskorištavanje ostalih prednosti nanokompozitnih membrana kao što su: niski troškovi, jednostavna izrada te zadržavanje dobrih svojstava polimernog i anorganskog materijala. [39] Jedan od glavnih ciljeva razvoja novih membrana UF tehnologije je smanjiti visoke troškove investiranja u membranske module poboljšanjem karakteristika membrana, kako bi se nadmašila konvencionalnost dugo korištenih polimernih membrana. [48]

Najvažnija pitanja koja se naveliko istražuju u svrhu unaprjeđenja UF su povećanje fluksa permeata, poboljšanje zadržavanja čestica i smanjenje blokiranja membrana. Nanočestice imaju mnogo potencijala za ostvarivanje tih ciljeva.

Razne se anorganske nanočestice koriste kao punila od kojih su u ovom radu proučavane nanočestice metalnih oksida  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , te nanočestice gline i ugljični nanomaterijal.

#### **3.4.1. Nanočestice aluminijevog oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )**

Aluminijevi oksidi jedni su od najstabilnijih anorganskih materijala. Generalno su jeftini, netoksični, mehanički čvrsti i otporni na kemijske agense za čišćenje. Površina membrane koja sadrži čestice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  može biti znatno hidrofilnija od običnih polimernih membrana, zbog višeg afiniteta metalnih oksida prema vodi. Isto tako, očekuje se da ugradnja aluminijevih oksida pripomaže optimizaciji svojstava površine membrane. [49] Upravo navedena svojstva nanočestica aluminijevog oksida čine ovu vrstu anorganskog materijala jednom od boljih opcija za pripremu nanokompozitnih membrana. Yan i sur. [50] pripravili su PVDF/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanokompozitnu membranu različitih koncentracija  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (veličine čestica 1 nm) postupkom fazne inverzije. Dodatak nanočestica aluminijevog oksida povećao je permeabilnost membrane bez promjena u veličini i broju pora membrane, već isključivo poboljšanjem hidrofilnosti površine membrane. Poboljšanje hidrofilnosti također je smanjilo blokiranje membrana pri obradi otopine uljne otpadne vode sa naftnog polja.

Još veće poboljšanje u svojstvima površine, separacijskoj izvedbi i svojstvu antiblokiranja nanokompozitnih UF membrana postignuto je ugradnjom bemitnih nanočestica. Prvu studiju uporabe nanočestica aluminij oksid hidroksida,  $\gamma$ -AlO(OH) s polimernom membranom, obogaćenog površinskim hidroksilnim grupama kao obećavajuće alternative Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočesticama, proveli su Vatanpour i sur. [49] ugradnjom bemitnih nanočestica u kalup PES membrane. Jedna od glavnih prednosti ovog nanopunila je u njegovoj izvanredno visoko hidriranoj površini i hidrofilnosti uporedivši s ostalim postojećim aluminijevim spojevima kao i u usporedbi s ostalim nanočesticama kao što su TiO<sub>2</sub> i SiO<sub>2</sub>, upravo zbog postojanja dodatnih hidroksilnih skupina na površini koje smanjuju blokiranje poboljšanjem hidrofilnosti membrane. [51] Usporedba nanobemitnih PES membrana s  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PES membranama u obradi sirutke pokazala je da su upravo zbog dodatnih hidroksilnih skupina na površini bemita postignute superiorne karakteristike i bolja antiblokirajuća svojstva nanobemitnih PES membrana od PES membrana aluminijevog oksida. Optimalna masena koncentracija bemitnih nanočestica u otopini za lijevanje iznosila je 1%. Rezultati studije pokazuju da nanočestice bemita sadrže odlična antiblokirajuća svojstva, što može dovesti do novih primjena membrana. [49]

### 3.4.2. Nanočestice cirkonijevog oksida (ZrO<sub>2</sub>)

Polimerne ZrO<sub>2</sub> nanokompozitne membrane kemijski su stabilnije od Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i TiO<sub>2</sub> membrana, te su pogodnije za primjenu u kapljevitoj fazi pri teškim uvjetima. Također se u ranijim istraživanjima pokazalo kako ZrO<sub>2</sub> nanočestice poboljšavaju permeabilnost membrana i kontrolu svojstava površine membrana. [52] Međutim, postoji potencijalni problem: nanočestice se ne mogu dovoljno dobro raspršiti u otopini polimera zbog velike površinske energije i tendencije aglomeraciji oksida, koja sprječava jednoliku raspodjelu čestica. Raspodjela čestica je ključni parametar za smanjenje blokiranja membrana; ako čestice nisu jednoliko raspršene, može doći do neželjenih posljedica. [53]

Pang i sur. [54] uspješno su riješili problem nejednolike disperzije, pripremvši ZrO<sub>2</sub>/PES hibridne UF membrane kombinacijom ionske izmjene i tehnike precipitacije uranjanjem. Kao rezultat postignutog dobrog raspršenja bez pojave aglomeracije čestica, povećala se hidrofilnost, poroznost i veličina površina pora te se znatno smanjilo blokiranje membrane. Došli su do saznanja da se adsorpcija tvari koje izazivaju blokiranje na površini membrane značajno smanjila, upravo zbog povećanja membranske hidrofilnosti.



### 3.4.3. Reaktivne katalitičke nanokompozitne membrane

Ostale nove nanokompozitne membrane su reaktivne katalitičke. To su membrane s poluvodičkom bazom koje se aktiviraju UV zračenjem ili Sunčevom svjetlošću kako bi razgradile organska onečišćenja.

Anorganske nanočestice s fotokatalitičkim svojstvima igraju značajnu ulogu u razgradnji onečišćenja kad se ozrače zrakom jednakog ili većeg intenziteta od vrpce energetskog procjepa. Foto-inducirani efekti koje posjeduju nanočestice pokazani su djelotvornima u ublažavanju membranskog blokiranja. [55] Reaktivne katalitičke membrane mogu ukloniti organska onečišćenja kao što su: alkani, alkeni, fenoli, poliklorirani bifenili, herbicidi, pesticidi i teške metale kao što je krom (VI). [56] Titanijev, cinkov i željezov oksid su najkorišteniji u membranama s poluvodičkom bazom. [57] Izvedba ovih vrsta membrana za razgradnju onečišćenja i neaktiviranih kompleksa je ograničena, te imaju nisku gustoću pakiranja. [39]

#### Nanočestice titanijevog dioksida ( $\text{TiO}_2$ )

$\text{TiO}_2$  je zaokupirao pažnju mnogih istraživača zbog svoje stabilnosti, komercijalne dostupnosti, jeftine cijene, te izvrsnih fotokatalitičkih, antibakterijskih i samopročišćavajućih ultra-hidrofilnih svojstava koje postiže apsorpcijom UV zraka. [33] Dugo je poznat kao djelotvorni fotokatalitički nanomaterijal u razgradnji organskih onečišćenja u procesima obrade voda. [58]

Nekoliko je studija [59,60,61] pokazalo da su membrane s  $\text{TiO}_2$  nanočesticama djelotvorno imobilizirale organske tvari koje uzrokuju blokiranje, čime su poboljšali separacijsku izvedbu membrane. Dodatak hidrofilnih  $\text{TiO}_2$  nanočestica na površinu i u kalup UF membrana mogao bi uspješno iskoristiti fotokatalitičku sposobnost razgradnje  $\text{TiO}_2$  za smanjenje blokiranja membrana, uz svladavanje poteškoća obnove  $\text{TiO}_2$  nanočestica.

PES se naširoko koristi kao materijal za pripravu komercijalnih UF membrana zbog svojih izvrsnih mehaničkih svojstava te toplinske i kemijske stabilnosti. Međutim, PES membrane su sklone blokiranju zbog svojstva hidrofobnosti. Kako bi svladali to ograničenje, Rahimpour i sur. [62] modificirali su PES membrane  $\text{TiO}_2$  nanočesticama u kombinaciji s UV zračenjem, metodom precipitacije uranjanjem. Ugradili su  $\text{TiO}_2$  nanočestice u kalup PES membrane, te se pokazalo se da se unošenjem  $\text{TiO}_2$  u kalup membrane postigao veći protok

vode nego kod obične PES membrane, te da je utjecaj UV zračenja znatno poboljšao izvedbu i antiblokirajuće svojstvo membrane. Modificirane su membrane pokazale svojstvo samočišćenja pod utjecajem UV zračenja, koje je pripisano fotokatalitičkoj razgradnji blokirajućih organskih čestica. Međutim, dodatak  $\text{TiO}_2$  čestica u polimerni kalup miješanjem povećava broj štetnih učinaka. Agregacija  $\text{TiO}_2$  nanočestica u velike klustere unutar polimernog kalupa dovodi do značajne redukcije fotokatalitičke aktivnosti  $\text{TiO}_2$ . Uz to, uslijed slabih interakcija između polimerne baze i  $\text{TiO}_2$  čestica, može lako doći do odvajanja čestica  $\text{TiO}_2$  od membrane za vrijeme procesa. [49]

Taj su problem riješili Geng i sur. 2017. [63] Oni su kovalentno ugradili klustere  $\text{TiO}_2$  nanočestica u kalup PES membrane metodom cijepljenja ogranka. Jako vezanje  $\text{TiO}_2$  klastera za kalup polimera rezultiralo je dobivanjem homogene disperzije  $\text{TiO}_2$  klastera, čime se maksimizirala fotokatalitička aktivnost  $\text{TiO}_2$  klastera, te se istovremeno spriječilo otpuštanje  $\text{TiO}_2$  čestica u okolinu. Pripravljene hibridne UF membrane pokazale su odlična separacijska svojstva, svojstva samočišćenja i antiblokiranja, s odličnim otporom razgradnji fotokatalitičkom oksidacijom. Smatra se da bi se ta metoda mogla primijeniti i na ostale polimere koji sadrže  $\text{TiO}_2$  klustere, čime bi se otvorio put razvoju hibridnih fotokatalitičkih UF membrana sa izvrsnim svojstvima antiblokiranja i samočišćenja.

### **Nanočestice cinkovog oksida (ZnO)**

Multifunkcionalne anorganske ZnO nanočestice privukle su mnogo pažnje zbog izvanrednih fizičkih i kemijskih svojstava, uključujući obećavajuću katalitičku aktivnost i djelotvornu antibakterijsku sposobnost. ZnO je ekonomičniji od  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jer je jeftiniji za čak 1/4 cijene. [64]

Većina polimernih membrana ima nepoželjno svojstvo hidrofobnosti, što ih čini veoma podložnima blokiranju većinom organskih tvari, uključujući masne kiseline. Znanstvenici su dodali ZnO nanočestice u PSf UF membrane kako bi smanjili svojstvo blokiranja, ne samo na površini, već i unutar pora membrana. [65] Prema dobivenim rezultatima, dodatak nanočestica ZnO značajno je povećao hidrofilitnost membrane i srednju veličinu pora, što je dovelo do stopostotnog povećanja permeabilnosti membrane. Također je uočeno manje blokiranje membrana u usporedbi sa dotadašnje razvijenim PSf membranama pri obradi vodene otopine oleinske kiseline. Uz to, kompozitne membrane pripravljene faznom inverzijom pokazale su znatno bolju toplinsku stabilnost.

Hong i sur. [66] su uspješno pripremili PVDF UF membranu pomiješanu sa ZnO nanočesticama, metodom fazne inverzije. Zbog dodatka ZnO nanočestica u unutarnju površinu membrane, membrana je pokazala odličnu sposobnost samočišćenja fotokatalizom. Povećao se i protok vode kroz membranu, kao i otpor blokiranju, za razliku od obične PVDF membrane.

### **Nanočestice željezovog oksida ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )**

Mnoge studije [54,63,67] koje su istraživale karakteristike nanokompozitnih membrana izvještavaju prednosti nanopunila kao što su poboljšana mehanička čvrstoća, produženi životni vijek, poboljšana međupovezanost pora, što sve rezultira superiornom permeabilnošću bez promjena svojstava zadržavanja. U tim studijama navedena su nanopunila većinom oksidi aluminija, cirkonija, cinka i bentonit, dok se željezov oksid u tom kontekstu nije istraživao sve do 2006.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  nema samo odličnu kemijsku i toplinsku stabilnost, već i dobru magnetsku izvedbu te dobra svojstva biodegradacije i biokompatibilnosti. [68] Stoga se znatno primjenjuje u pripravi magnetiziranih fluida i mikrosfera za ubranu separaciju biomedicinskih, staničnih i biotehnoloških produkata. [69]

U različitim istraživanjima [68,69,70] ispitivao se učinak ugradnje  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanočestica na izvedbu različitih polimernih membrana. Životinjska je krv nusprodukt klaonica i sadrži proteine velike biološke vrijednosti koji su potencijalni izvor biotehnoloških produkata. UF je proces koji omogućuje koncentriranje krvnih proteina bez narušavanja njihovih delikatnih svojstava. Međutim, glavni problem praktične primjene UF je pad fluksa permeata za vrijeme procesa. Znanstvenici su pokazali da je magnetizacija PAN membrane nanočesticama  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dovela do značajnog porasta permeabilnosti i smanjenja blokiranja membrane pri UF svinjske krvi. [69] Rezultati pokazuju da magnetizirane PAN/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  membrane imaju obećavajuću primjenu u djelotvornoj obnovi krvnih proteina iz otpadnih tokova klaonica bez znatnih padova flukseva.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanočestice različitih koncentracija primjenjene su i u pripravi PSf/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i PVDF/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanokompozitnih membrana. [68] Separacijska izvedba PSf/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  UF membrane može se znatno poboljšati vanjskim magnetskim poljem nakon dodatka magnetskih  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanočestica. Obične UF membrane bez dodatka magnetskih čestica ne mogu se modificirati vanjskim magnetskim poljem. Pokazalo se da je s najvećom

koncentracijom  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  čestica najviše povećan protok čiste vode i zadržavanje krvnih serumskih albumina iz otopine.

Kod PVDF membrana najbolja su svojstva također pokazale membrane sa najvećom koncentracijom  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  čestica. [70] Kao rezultat primjene vanjskog magnetskog polja,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  čestice su se prilikom pripreme membrane unutar otopine za lijevanje poslagale u smjeru djelovanja polja. Tako je pripremljena membrana s lisnatim makro-prazninama unutar podsloja PVDF membrane. Ta je membrana pokazala najbolju izvedbu u zadržavanju albumina, protoku čiste vode, otporu blokiranju i otporu drobljenju pri obradi otopine krvnog serumskog albumina.

#### 3.4.4. Nanočestice gline

Nanočestice gline još su jedna vrsta anorganskih aditiva koji se koriste za poboljšanje izvedbe membrana. Nemodificirani natrijev montmorilonit ( $\text{Na}^+$ - MMT) i modificirani montmoriloniti su naširoko korištena glinena nanopunila u pripravi polimernih nanokompozita. Montmoriloniti su monoklinski materijali, glavni sastojci bentonitnih gline. [70] Imaju oblik ploče, prosječnog promjera od oko 1 nm. Njihova slojevita struktura ima značajna hidrofilna svojstva i dobru toplinsku stabilnost pri visokim temperaturama. Inkorporirani u polimerne membrane pomažu sprječavanju gubitka vode pri uvjetima visokih temperatura i niske relativne vlažnosti. [72]

Najprimjenjivnije metode pripreme polimerne glinene nanokompozitne tehnologije su: *in-situ* polimerizacija, umetanje topljenjem i metoda disperzije otopine. [73] U posljednjoj metodi, mineral gline je oljušten u pojedinačne slojeve u otapalu i polimerni se lanci umeću u te slojeve minerala. Pločice minerala gline međusobno su povezane slabim van der Waalsovima silama i mogu se lako raspršiti u otapalu zbog porasta entropije. Nakon toga se polimer adsorbira na raslojene glinene slojeve i slojevi se ponovno sastavljaju nakon evaporacije otapala i pune se lancima polimera, tvoreći umetnute nanokompozite.

Prva studija koja je pokazala da koloidni glineni aditivi mogu povećati permeabilnost UF membrane provedena je 2013. [74] Istraživalo se kako uklapanje nemodificiranih nanočestica gline u otopinu za lijevanje utječe na morfologiju i izvedbu PES UF membrana. Pokazalo se da aditivi gline imaju sposobnost povećanja permeabilnosti membrane, što je uzrokovano promjenama strukture unutarnjih i površinskih pora membrane. Također je

otkriveno da, iako su glinene membrane podložnije blokiranju, permeabilnost membrane pri obradi prirodne izvorske vode i otopine alginata (soli i estera alginatne kiseline) je i dalje bila veća od dotadašnje razvijenih membrana.

### **3.4.5. Ugljični nanomaterijali**

Ugljični nanomaterijali uspješno konkuriraju navedenim anorganskim nanočesticama u modifikaciji UF membrana. Dvije su grupe ugljičnih nanomaterijala trenutno u primjeni: ugljične nanocjevčice (engl. „carbon nanotubes“, CNT) i nanolistovi grafenovog oksida (GO). [75]

Razvijeno je nekoliko novih metoda za pripremu GO materijala uz manje troškove, što ih čini dostupnijima i konkurentnijima od CNT-a. [76]

#### **Ugljične nanocjevčice**

Ugljične nanocjevčice su definirane kao šuplji ugljični cilindri promjera manjeg od 10 nm. Mogu se podijeliti na jednozidne (engl. „single-wall carbon nanotubes“, SWCNT) i višezidne (engl. „multi-wall carbon nanotubes“, MWCNT) nanocijevi, gdje jednozidne sadrže jedan sloj, a višezidne više slojeva grafena. [77] CNT imaju izvrsne sposobnosti uklanjanja kemijskih i bioloških onečišćujućih tvari u obradi voda. [78]

Klasificirane su kao jedan od najčvršćih i najkrućih materijala na svijetu. [76] CNT membrane su sa svojstvima kao što su visoka hidrofilitnost, dobra kemijska stabilnost, velika površina, dobra antibakterijska svojstva i velika poroznost postali dostojni konkurenti ostalim nanokompozitnim membranama. [79]

Iako CNT imaju odlična mehanička i separacijska svojstva, postoje problemi u pripravi membrana uzrokovani korištenjem ovog materijala kao što je nepogodna disperzija sintetiziranih CNT-ova u organskim otapalima i različitim polimerima. [49,67,77] Teško je proizvesti homogene nanokompozite sa CNT-om, jer one imaju tendenciju stvaranja agregata zbog jakih van der Waalsovih sila. Taj su problem uspješno riješili Vatanpour i sur. [49] prekrivanjem MWCNT anorganskim nanočesticama  $\text{TiO}_2$  unutar kalupa PES membrane. Uspostavilo se da  $\text{TiO}_2$  ima vrijednu sposobnost povećanja disperzije CNT u organskim otapalima i različitim polimerima te sposobnost poboljšanja interakcije između ugljičnih nanocjevčica i polimernog kalupa.

## **Nanolistovi grafenovog oksida (GO)**

Potencijalna tvar za djelotvorno ojačavanje polimernih materijala je grafen. Grafen ima izvanredno visoki razmjer proporcija u kombinaciji s niskom gustoćom, velikom snagom i krutošću. Međutim, kemijski je inertan i ne može se otopiti u tipičnim organskim otapalima. Zato je grafenov oksid prikladniji za pripravu anorgansko-organskih UF membrana od čistog grafena. [80]

GO nanolistovi (dvodimenzionalne ugljične nanoploče) kroz zadnjih su nekoliko godina okupirali pažnju mnogim istraživačima zahvaljujući svojim izvrsnim svojstvima. [81]

U provedenoj studiji cilj je bio sintetizirati i karakterizirati novu nanokompozitnu membranu dobivenu disperzijom GO u polimernom kalupu. [80] Miješanje GO s PVDF UF membranama prvi put je provedeno u ovom istraživanju, metodom precipitacije uranjanjem. Dodatak GO odigralo je značajnu ulogu u mikrostrukturi membrane zbog afiniteta GO s mnogo raznih vrsta hidrofilnih grupa, što je ubrzalo prijenos tvari pri faznoj inverziji. Dodatak u polimernu otopinu za lijevanje značajno je poboljšao svojstva membrane; proširile su se pore membrane, poboljšala se hidrofilnost i mehanička svojstva, te je povećan protok membrane u usporedbi s običnom PVDF membranom.

Polivinilklorid (PVC) je izvrstan polimer za proizvodnju UF membrana zbog mehaničke čvrstoće, visoke otpornosti na kiseline, baze, otapala i klor, nižih troškova i zbog slične kemijske stabilnosti uspoređujući s PVDF materijalom. PVC membrane mogu održati dugi životni vijek i ostati neoštećene nakon višestrukih čišćenja koristeći široki spektar kemijskih agensa. Cijena mu doseže čak ispod 1/10 cijene PVDF materijala. Stoga je PVC, u pogledu njegove primjene u ruralnim dijelovima svijeta, konkurentniji od ostalih polimera za proizvodnju membrana. [82]

Zhao i sur. [83] su 2016. proveli istraživanje sa PVC/GO hibridnom membranom, kako bi predložili potencijalnu primjenu modificiranog PVC materijala u obradi otpadne vode zbog nemogućnosti primjene UF u ruralnim područjima zemalja u razvoju. Preporučena je uporaba malih doza GO zbog smanjenih troškova izrade GO modificiranih membrana. Trenutno vrlo malo literature sadrži podatke o modifikaciji UF membrana s malim količinama GO. Prvi su koji su izradili studiju s ultra niskim koncentracijama GO u PVC kalupu. Postignuta je znatno poboljšana hidrofilnost i mehaničko svojstvo modificirane PVC UF membrane, kao i poboljšanje permeabilnosti vode i smanjenje blokiranja, što je od velikog značaja za njegovu potencijalnu primjenu u ruralnim područjima.

Zhao i sur. [83] također su proveli usporednu studiju između PVDF/GO i PVDF/MWCNT UF membrana koje su pripravili faznom inverzijom s dimetilacetamidom (DMAc). Zaključeno je da su modificirane membrane pokazale bolju strukturu pora i veću hrapavost površine od običnih PVDF membrana, te da PVDF/GO imaju veće pore ali manju hrapavost površine od PVDF/MWCNT membrana. U oba je slučaja postignut znatan porast toka permeata vode i bolje zadržavanje proteina, s tim da je uspješnija bila PDVF/MWCNT membrana.

### **3.5. Anorganske membrane**

Anorganske membrane mogu podnijeti visoke temperature (iznad 100°C), organska otapala, klor, manje su podložne mikrobiološkom napadu od polimernih membrana i mogu se koristiti u velikom pH rasponu; od gotovo 0 pa sve do 14. Primjenjuju se u slučajevima kada nije moguće upotrijebiti polimerne membrane zbog potencijalnog otapanja polimera uzrokovanog separacijom organskih otapala. [84] Najčešće korištene anorganske membrane su keramičke.

#### **Keramičke membrane**

Keramičke su membrane najčešća alternativna rješenja za primjenu pri UF umjesto polimernih membrana. Zbog superiornih kemijskih, toplinskih i mehaničkih svojstava, mogu se čistiti teškim agensima za čišćenje i sterilizirati pri visokim temperaturama, pružajući dugotrajnu i stabilnu izvedbu. [85] Primjenjuju se u teškim operativnim uvjetima, kao što su visoka temperatura i agresivne kemikalije, ali u usporedbi s komercijalno dostupnim polimernim membranama, troškovi izrade su mnogo viši. [87] Unatoč višim kapitalnim troškovima, njihova robusnost, veći otpor mikroorganizmima i lakoća čišćenja dovode do manjih zahtjeva za zamjenu i održavanje, čime dugoročno smanjuju operativne troškove. [88]

Visoka permeabilnost, dobro zadržavanje organskih komponenti i mala tendencija blokiranja stavljaju novo razvijene keramičke membrane u prednost kod industrijskih primjena. [89] Primjeri uspješne komercijalne primjene UF keramičkih membrana: pročišćavanje i ugušćivanje enzima [87], bistrenje fermentacijskih bujona u biotehnologiji [88] i voćnih sokova [90] te obrada uljnih otpadnih voda i odmašćivanje. [89]

## Razvoj keramičkih membrana

Zeoliti su alumosilikatni minerali koji imaju visoku jednolikost i nanometarsku kristaliničnost. Keramičke membrane prekrivene zeolitom imaju svoju prednost jer postižu permeabilnost u rangu UF dok istovremeno postižu selektivnost u rangu NF ili RO. Tipične zeolitne membrane pripremaju se hidrotermalnom, sloj-po-sloj kristalizacijom, i sličnim metodama sinteze s alumosilikatom koji je inertan i koji ima dobru kemijsku i toplinsku stabilnost. [39] Istraživanje iz 2016. [90] je pokazalo da su kompozitne zeolitne keramičke membrane, pripravljene hidrotermalnom metodom, djelotvorne pri uklanjanju Cr (VI) iona iz vodene otopine bez pojave fenomena blokiranja i smanjenja toka permeata, što omogućuje dugotrajniju izvedbu bez čestih obnova membrana, time i uštedu sredstava.

Danas se keramičke UF membrane znatno primjenjuju u obradi emulzija ulje/voda zbog jedinstvenih svojstava kao što su kemijska inertnost, termička otpornost i dobro definirana porozna struktura. Najčešće se pripremaju sol-gel tehnikom. Materijali keramičkih membrana koji se koriste su:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{SiC}$ . [91]

Keramičke membrane s aluminijskim oksidima imaju najveću kemijsku i toplinsku stabilnost među navedenim spojevima, međutim njihove se primjene nedovoljno obrađuju u literaturi. [92]

Stoga su Bayat i sur. 2016. [85] odlučili sintetizirati potencijalne komercijalne membrane te istražiti njihovu izvedbu prilikom obrade realnog uzorka uljne otpadne vode. Glavna prepreka u njihovoj primjeni je sveprisutni fenomen blokiranja. Koristili su jeftinu  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  membranu korištenjem lokalno dostupnih materijala te su izradili  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  gornji sloj kojim su metodom umakanja prekrili  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  strukturnu potporu. Prema dobivenim rezultatima, sintetizirane su membrane djelotvorno razdvojile ulje od emulzije ulje/voda dizajnom ukriženog toka i smanjile sadržaj ulja u permeatu na gotovo zadovoljavajuće standarde ispusta od 10 mg/l dozvoljenog sadržaja ulja i masnoća. Dodatno se zaključuje da se nakon obrade otpadne vode UF može uvesti još jedna membranska operacijska jedinica, kao RO ili NF, kako bi se u potpunosti zadovoljili kriteriji standarda ispusta otpadnih voda od 10 mg/l. Generalno je zaključeno da se ekonomski isplative  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramičke membrane mogu upotrijebiti u procesu UF za predobradu uljne otpadne vode i da imaju mnogo potencijala za daljnju primjenu u tom području.

Također se očekuje povećanje njihove ugradnje u postrojenja za obradu pitke vode diljem svijeta. Jedna od takvih primjena pronađena je upravo u predobradi slane morske vode



u postrojenju za proizvodnju pitke vode u Saudijskoj Arabiji. Zbog superiorne stabilnosti i dugog životnog vijeka keramičkih MF/UF membrana, primjenjive su kao korak prije RO pri desalinaciji. Takvu instalaciju keramičkih membrana izvršila je njemačka tvrtka Int nanovation 2013. u Saudijskoj Arabiji za predobradu morske vode. [93] Postrojenje u Qassimu zamijenilo je polimerne s ravnim keramičkim UF membranama, čime su drastično smanjili učestalost zamjene membrana i postigli znatno smanjenje troškova, te su ostvarili pozamašan kapacitet obrade slane morske vode od 42 000 m<sup>3</sup>/dan.

## 4. KONFIGURACIJA MODULA

Membranski se sustav može dizajnirati na dva načina. Najjednostavnija je konfiguracija jednoizlaznog protoka (engl. "dead-end"), dok se konfiguracija ukriženog toka (engl. "cross-flow") češće koristi u industriji. [94] Kod jednoizlaznog protoka pojna kapljevina okomito prolazi kroz membranu, što dovodi do nakupljanja čestica na površini membrane i stvaranja filtarskog kolača čija debljina raste s vremenom i uzrokuje postupni pad protoka permeata. Kod ukriženog toka pojna kapljevina struji paralelno s membranom te se struja pojne kapljevine dijeli na tok permeata i tok retentata. Kod ovakve je konfiguracije manji pad protoka.

Modul je fizička jedinica koja smješta jednu ili više membrana u prikladno dizajniranu strukturu. Svaki modul mora zadovoljavati slijedeće zahtjeve: [94]

1. **Mehanički:** održavanje djelotvorne separacije pojne kapljevine i permeata, pružanje potrebne fizičke potpore membrani,
2. **Hidrodinamički:** minimiziranje pada tlaka kroz uređaj (kako bi se smanjili troškovi pumpanja), optimiziranje prijenosa otopljenih tvari (smanjenje koncentracijske polarizacije), minimiziranje blokiranja membrana,
3. **Ekonomski:** maksimiziranje gustoće pakiranja membrana (omjer površine membrana i volumena uređaja), minimiziranje troškova izrade, pružanje dostatanog kemijskog otpora i životnog vijeka, omogućavanje lakog čišćenja i/ili zamjene membrana.

Potreba za kontroliranjem koncentracijske polarizacije i blokiranja membrana dominira u dizajnu i konstrukciji UF modula.

### 4.1. Vrste i razvoj membranskih modula

#### 4.1.1. Modul sa šupljim vlaknima

Modul sa šupljim vlaknima je najčešće korišten tip modula u UF. Snop (koji sadrži nekoliko tisuća šupljih vlakana promjera manjeg od 5 mm) smješten je unutar tlačne kapsule. Krajevi vlakana učvršćeni su u ploče izrađene od epoksidne ili poliuretanske smole. [94] Dva su načina izvođenja ove vrste modula obzirom na smjer toka. Iznutra prema van (engl. "inside-out") konfiguracija, gdje pojna kapljevina prolazi kroz šupljine vlakana, a permeat se skuplja

s vanjske strane vlakana, te izvana prema unutra (engl. "outside-in") konfiguracija u kojoj pojna kapljevina prolazi izvan vlakana, a permeat se skuplja unutar vlakana. [84]

Ovakav tip modula nudi puno veću gustoću pakiranja i kompaktnije sustave, čime se štedi na prostoru i poboljšava učinkovitost sustava. [21] Uz to je cijena izrade niska te su membrane samonoseće što omogućuje njihovo jednostavno čišćenje povratnim pranjem. Jedan od glavnih nedostataka ovog modula je velika tendencija blokiranja. Promjer vlakana bi trebao biti najmanje deset puta veći od promjera najveće čestice u pojnoj kapljevini, stoga se u većini industrijskih primjena pojna kapljevina treba prefiltrirati prije UF. Modul također ima velike troškove zamjene jer se u slučaju puknuća samo jednog vlakna mora zamijeniti cijela kapsula. [94] Šuplja vlakna u konfiguraciji jednoizlaznog protoka primjenjuju se u UF i MF obradi voda i dolaze u dvije vrste dizajna: tlačnom i potopljenom. [95]

#### **4.1.2. Cijevni modul**

Cijevni moduli su sličnog dizajna kao šuplja vlakna, samo s većim promjerima (do 2,5 cm). Prednost cijevnih membrana je mogućnost obrade pojne kapljevine s velikim udjelima suspendiranih čestica, te jednostavno mehaničko čišćenje. [21] Kod njihove primjene u mnogim slučajevima nije potrebna predobrada pojne kapljevine jer nisu sklone začepljenju česticama, upravo zbog veličine promjera. Troškovi zamjene su manji u usporedbi s modulom šupljih vlakana jer se u slučaju začepljenja može zamijeniti samo pojedina cijev sustava, što također povećava cjelokupni životni vijek. Zbog velikih promjera mogu se koristiti za obradu otopina koje bi veoma brzo izazvale blokiranje drugih vrsta modula. [30]

Međutim, imaju najveće troškove dobave od svih dostupnih modula upravo zbog veličine promjera. Imaju malu gustoću pakiranja, većinom nisu samostojeće, zauzimaju mnogo prostora, zahtijevaju velike kapitalne troškove, te zbog visokih turbulentnih protoka mogu uzrokovati neprihvatljiva oštećenja nekih bioloških makromolekula i stanica. [94]

U mnogim primjenama kao što su obrada elektroboje, koncentriranje otopina lateksa ili separacija emulzija ulje/voda, otpor blokiranju i jednostavnost čišćenja cijevnih modula nadoknađuju njihove nedostatke: skupe troškove, veliki ekološki otisak i veliki utrošak energije. [30] Najviše se koriste u prehrambenoj industriji, industriji pića te u obradi otpadnih voda. [21]

#### **4.1.3. Modul na principu filter preše**

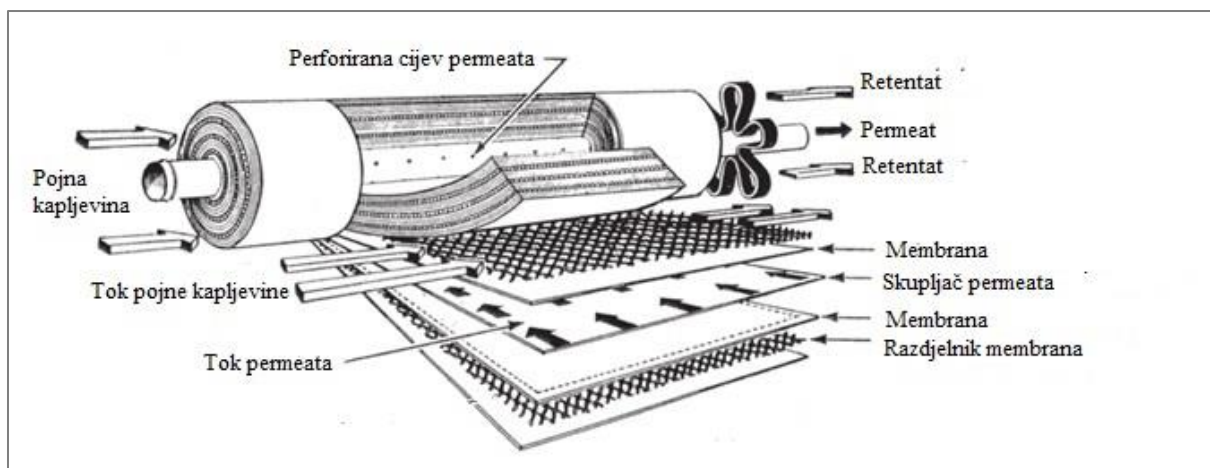
Filter preša jedna je od prvih konfiguracija modula razvijenih pri komercijalnoj uporabi UF velikih razmjera. [94] Naizmjenično su poredani prazni okviri (kroz koje ulazi pojna kapljevina) i okviri s učvršćenim membranama, te je cijela konstrukcija smještena unutar tlačne posude. Pojna kapljevina uvodi se s jedne strane, a permeat se odvodi sa suprotne strane sustava. Ovi su sustavi u prednosti u nekim primjenama jer se mogu provoditi pri višim tlakovima od cijevnih ili kapilarnih modula. Kompaktni dizajn, mali volumen koji zauzimaju, te odsutnost stagnantnih područja čini ih pogodnima za sterilizaciju. Zbog tih se razloga primjenjuju u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji. [30]

#### **4.1.4. Modul sa spiralnim namotajima**

U konfiguraciji spiralnog namotaja dvije ravne membrane odvojene su poroznim kanalom koji skuplja permeat čime taj sastav stvara strukturu „lista“. Takav sastav zalijepljen je s tri strane, a četvrta je strana ostavljena otvorenom za izlaz permeata. Pojna kapljevina struji aksijalno preko membrana, a produkt nakon prolaza kroz membrane i porozni kanal izlazi u cijev za odvod permeata. Sastavi su međusobno odvojeni pregradom (separatorom pojne kapljevine) koje se koriste kako bi razvile vrtloge, čime se smanjuje koncentracijska polarizacija, a time i potencijalno blokiranje membrana. [21,96] Nekoliko takvih sastava namotano je oko perforirane centralne plastične cijevi koja skuplja permeat iz više različitih sastava (Slika 3.).

Prednosti su visoka gustoća pakiranja membrana, niži utrošak energije zbog relativno niskih protoka te djelotvorne karakteristike prijenosa tvari zahvaljujući separatorima pojne kapljevine. Nedostatke pronalaze u velikoj sklonosti začepljenju te u mrtvom volumenu između vanjskog dijela spiralnog elementa i unutrašnjosti cilindričnog kućišta unutar kojeg dolazi do bakterijskog onečišćenja, što ga čini zahtjevnim za čišćenje. [94]

Korištenje spiralnih namotaja u industrijskoj primjeni UF povećalo se kroz zadnjih nekoliko godina. U prošlosti su bili ograničeni samo na UF čistih voda, kao što je priprava ultračiste vode za elektroničku i farmaceutsku industriju. Međutim, razvoj poboljšane predobrade i samog dizajna pregrade omogućuje im primjenu u obradi otopina koje uzrokuju znatnije blokiranje membrana, kao što je sirutka. [30] Time su naveliko zamijenili primjenu modula šupljih vlakana u mliječnoj industriji. [96]



**Slika 3.** Modul u obliku spiralnog namotaja. [96]

## 4.2. Nedavni napreci membranskih modula

Zadnjih godina, nekoliko je kompanija predstavilo dinamične/smično-poboljšane module ravnih ploča. U njima membranska ploča rotira ili vibrira, čime se koncentracijska polarizacija na površini membrane kontrolira pokretom membrane umjesto kretanjem pojne kapljevine. Pomicanje membrane koncentrira većinu turbulentnog toka tamo gdje je najpotrebnije, odnosno na površini membrane.

Ovakve vrste modula postižu velike i stabilne turbulencije na površini membrana razvojem velikih smičnih brzina bez pada tlaka i bez velikih brzina pojne kapljevine, pri relativno niskim troškovima energije. [97] Znatno su skuplji od modula ukriženog toka, stoga su se prvi put primijenili za obradu skupljih i znatno blokirajućih otopina koje je teško obraditi standardnim modulima. [30]

### 4.2.1. Rotirajući sustavi modula

Rotirajući moduli mogu biti dizajnirani na način gdje je rotirajući cilindar smješten unutar stacionarnog šupljeg cilindra, s ravnim membranama duž unutarnjeg i vanjskog zida prstena. Rotacija stvara sekundarni tok unutar anularnog prostora između njih. Razvijene nestabilnosti kapljevine kontroliraju koncentracijsku polarizaciju i stvaraju visoke protoke. Međutim, ovakvi moduli nisu pogodni za veće razmjere, jer se cilindri uslijed mehaničkog stresa počnu iskrivljavati za vrijeme procesa.

Druga vrsta dizajna rotirajućih modula su rotirajući diskovi postavljeni na jednu osovinu između fiksiranih kružnih membrana. Primjenjivi su na gustim suspenzijama te se najčešće koriste u biotehnologiji. [39]

Predložena je i varijacija rotirajućih modula sa šupljim vlaknima, gdje su vlakna uvijena u spiralnu konfiguraciju. Takav dizajn uzrokuje rotaciju protoka na način da održava kutni moment. Ti moduli pružaju veće smicanje i veći protok, ali s većim padom tlaka. Nisu još komercijalizirani. [98]

#### **4.2.2. Vibrirajući sustavi modula**

Vibrirajući sustavi modula mogu biti dizajnirani na način da sadrže ravne membrane postavljene na vibrirajuću bazu. Takav vibrirajući koncept s poboljšanim smicanjem predložen je 1992. godine (engl. „vibratory shear enhanced processing“ VSEP). Titranja kontroliraju polarizaciju, imaju sposobnost razvoja visokih protoka te dostižu vrlo velike koncentracije čestica u retentatu. Brzina smicanja razvija se inercijom retentata. [97] Primjenjuju se pri koncentriranju mulja u papirnoj industriji, obradi otpadnih voda i kemijskoj preradi. [98]

Prema ranijim istraživanjima, primjena ovih sustava može djelotvorno spriječiti blokiranje pri obradi raznih otpadnih voda, razvojem visokih smičnih brzina na površini membrane bez pada tlaka. [97,99,100]

Studija iz 2014. fokusirala se na pročišćavanje industrijskih otpadnih voda vibrirajućim UF modulom. U usporedbi s nevibrirajućim modulom, postignuti su znatno veći protoci. Jedna od glavnih prednosti vibrirajućih modula je niži specifični utrošak energije po kubičnom metru permeata otpadne vode, s većom uštedom energije. [101]

Istraživanje iz 2017. pokazalo je da se VSEP princip može primijeniti i na modul šupljih vlakana. Pokazalo se da takav sustav ima obećavajuću primjenu u mliječnoj industriji pri separaciji i koncentraciji proteina (pri niskim temperaturama). Struktura proteina pokazala se bolje očuvanom u usporedbi s tradicionalnim procesom (koji se provodi pri visokim temperaturama). Sustav je pokazao smanjeno blokiranje u usporedbi sa konvencionalnim sustavom ukriženog toka, te može biti povoljan za razne procese mliječne industrije, kao što je separacija mliječnih proteina od laktoze UF. [102]

### 4.3. Primjena vanjskih polja

Još jedan od načina poboljšanja brzine prijenosa tvari u membranskim modulima je primjena vanjskih polja: električnog i ultrazvučnog. [94]

#### 4.3.1. Električno polje

Primjenu električnog polja za poboljšanje toka permeata istraživali su mnogi autori tijekom UF raznih vrsta pojnih kapljevina. [103,104,105] Pokazano je da se ukupni hidraulički otpor na kraju procesa smanjio, te da se minimizirala koncentracijska polarizacija.

Ta se tehnika temelji na dva elektrokinetička fenomena: elektroforezi, gdje se nabijene čestice kreću prema elektrodi suprotnog naboja kada se uključi električno polje, te elektroosmozi, gdje je kapljevina prisiljena kretati se prema nabijenoj površini, odnosno membranskim porama. Oba se efekta postižu smještanjem dviju elektroda sa obje strane membrane ili pak korištenjem samo jedne elektrode, gdje je membrana druga, što se često koristi kod keramičkih membrana koje su izrađene od vodljivih materijala. [106]

Zumbusch i sur. [103] istraživali su uporabu promjenjivih električnih polja na smanjenje blokiranja membrana pri UF bioloških otopina. Iako se mogu primijeniti i istosmjerna i izmjenična struja, istosmjerna je pogodna samo onda kada čestice u pojnoj kapljevini imaju jednake naboje. Došli su do spoznaje da se s većom jakosti polja i većom vodljivošću postiže djelotvornije čišćenje membrane. Međutim, povećanje koncentracije proteina smanjilo je djelotvornost primijenjenog električnog polja.

Holder i sur. [105] istraživali su efekt električnog polja na frakcioniranje biofunkcionalnih peptida iz micelarnog kazeinskog hidrolizata. Nakon UF obrnuli su polarnost elektroda kako bi istražili učinkovitost električnog polja na čišćenje membrana. Pokazali su da je takva tehnika u mogućnosti potpuno ukloniti neke od peptida nakupljenih na površini membrane jer van der Waalove sile također utječu na proces blokiranja membrana.

Iako su dostupna literaturna djela koja se fokusiraju na primjenu električnog polja, većinom se primjenjuju isključivo u svrhu minimiziranja koncentracijske polarizacije ili za obnavljanje toka permeata nakon što se isti smanjio do određene vrijednosti. Samo se nekolicina radova bavi primjenom ove tehnike u samom postupku čišćenja nakon blokiranja membrane.

Provedena je upravo takva studija 2015. godine, u kojoj se ispitivao utjecaj električnog polja na UF membrane koje su prethodno blokirane otopinama sirutke. [107] Membrane su bile različitog MWCO, 15 kDa i 50 kDa. Novina ovog rada nalazi se u primjeni električnog polja u samim koracima čišćenja kako bi se uklonilo nepovratno blokiranje membrana, a ne za vrijeme trajanja blokiranja kao što je prethodno navedeno, za minimiziranje blokiranja i koncentracijske polarizacije. Uspješno su povratili inicijalna svojstva permeacije kod membrane 15 kDa, međutim membranu 50 kDa nisu uspjeli u potpunosti očistiti zbog znatnijeg blokiranja uzrokovanog proteinima.

#### **4.3.2. Ultrazvučno polje**

Uz električno polje, za kontrolu blokiranja membrana i njihovo fizičko čišćenje primjenjuje se ultrazvuk. Ultrazvuk se također primjenjuje i za karakterizaciju membranskog blokiranja. [27] Ultrazvučna polja funkcioniraju na način da prvo olabave čestice kolača, a zatim ih odnesu akustičnim strujanjem. [108,109,110] Efekt se temelji na odvajanju blokirajućih komponenti kavitacijom i mehanizmima mikrotoka. Kavitacijski fenomen nastaje kao rezultat rasta i implozije mjehurića koja se pojavljuje primjenom velikog negativnog tlaka na kapljevину. [26] Kavitacija uzrokovana ultrazvukom koji se primjenjuje za vrijeme procesa može spriječiti začepljenje membrana i potencijalno poboljšati protok permeata. [111] Mikrotokovi su definirani kao cirkulacija kapljevine uz kavitacijske mjehuriće, koji se stvaraju oscilacijom veličine mjehurića za vrijeme kompresije i ciklusa razrjeđenja. [26] Međutim, može doći do oštećenja membrane uslijed smještanja sustava u kavitacijski režim te je metoda nešto skuplja zbog visokih troškova energije potrebne za implementaciju. [112]

Znanstvenici su 2016. [26] uspjeli poboljšati tok permeata pri UF obranog mlijeka za čak 384 % kombinacijom ultrazvučnih valova i postupka injektiranja mjehurića plina, točnije čistog dušika. Rezultati su uz veliko povećanje fluksa pokazali i veliku sposobnost čišćenja pora membrane pulsirajućim ultrazvučnim zračenjem.

Keramičke membrane bolje toleriraju ultrazvučno zračenje od polimernih membrana. Utrošak energije može biti velik pri kontinuiranoj primjeni ultrazvuka, ali u pulsirajućoj primjeni može se znatno umanjiti. [113]



## 5. PRIMJENA ULTRAFILTRACIJE

Pri odabiru odgovarajućeg UF sustava za željenu primjenu, moraju se pažljivo istražiti i uzeti u obzir slijedeći parametri: [114]

- Karakteristike membrana: veličina pora, vrsta materijala, oblik modula,
- Karakteristike modula: gustoća pakiranja, veličina modula, vrsta materijala,
- Operativne karakteristike: potopljeni ili tlačni dizajn, jednoizlazni ili ukriženi tok, protok „iznutra prema van“ ili „izvana prema unutra“
- Karakteristike izvedbe: protok, obnavljanje, odbijanje čestica, povratno pranje,
- Metode kemijskog čišćenja, ispitivanje ispravnosti, zahtjevi predobrade.

Valja istaknuti prednosti UF kojima uspješno konkurira ostalim membranskim postupcima i osigurava joj veliki angažman u industriji: posjeduje jedinstvene mogućnosti frakcioniranja, ne zahtijeva veliku potrošnju energije i posjeduje određenu dozu fleksibilnosti radnih temperatura. Sustavi UF mogu pouzdano i stabilno raditi u temperaturnom rasponu od gotovo 0°C pa sve do 80°C, ovisno o toplinskoj osjetljivosti otopina i materijalu membrane. [22]

Do sredine 1920-ih UF je postala dostupna za komercijalnu uporabu u laboratorijima, međutim sve do 1960. nije se upotrebljavala u industriji. Prekretnica njene primjene u industriji dogodila se 1963. kada su znanstvenici Loeb i Sourirajan razvili anizotropne celulozne acetatne membrane, što je dovelo do izgradnje prvog uspješnog komercijalnog UF sustava u industriji šest godina kasnije. U početku se UF primjenjivala za obnavljanje elektrostatskog laka iz vode za ispiranje u postrojenju za sastavljanje automobila i u mliječnoj industriji, nakon čega se proširila i na obradu otpadnih voda raznih izvora. [114] Općenita primjena UF može se ugrubo podijeliti na pet kategorija, koji su prikazani u Tablici 3.

**Tablica 3.** Klasifikacija primjene UF. [115,116]

|   |
|---|
| <b><i>Ugušćivanje (koncentriranje)</i></b>  |
| <ul style="list-style-type: none"><li>○ uklanjanje vode iz željenoga produkta</li><li>○ primjer: koncentriranje škroba, pektina, mliječnih proteina, enzima, polimernih lateksa</li></ul>   |
| <b><i>Obnavljanje</i></b>   |
| <ul style="list-style-type: none"><li>○ koncentriranje željenoga produkta i povrat vrijednih sastojaka koji se nalaze u otpadnom toku ili koji nastaju u procesu kao nusprodukti</li><li>○ primjer: obnavljanje boja pri elektrobojanju, indigo boja, te lignina iz obrade papira i pulpe</li></ul>   |
| <b><i>Bistrenje (stabilizacija)</i></b>   |
| <ul style="list-style-type: none"><li>○ uklanjanje relativno velikih nečistoća iz pojne kapljevine kako bi se dobio bistri tok permeata</li><li>○ primjer: bistrenje voćnih sokova i vina</li></ul>   |
| <b><i>Obrada otpadnih tokova</i></b>  |
| <ul style="list-style-type: none"><li>○ uklanjanje nečistoća iz otpadnih tokova (otpadnih industrijskih i komunalnih voda) pri čemu nastaje manje onečišćena otpadna voda koja se može ponovno upotrijebiti u procesu ili ispustiti u okolinu sa minimalnim utjecajem na okoliš</li><li>○ primjer: separacija emulzija ulje/voda, separacija izbjeljivača iz otpadnog toka pri obradi papira i pulpe</li></ul>            |
| <b><i>Pročišćavanje</i></b>   |
| <ul style="list-style-type: none"><li>○ dijeli se na operacije koncentriranja ili bistrenja, ovisno o vrsti željenoga produkta (retentat ili permeat)</li><li>○ posebno je kategoriziran jer se razlikuje od postupka koncentriranja u tome što uklanja i ostale sastojke osim vode iz toka retentata, a od postupka bistrenja u tome što uklanja mnogo veće koncentracije zaostalih sastojaka iz toka permeata</li></ul> |

### **5.1. Primjena u mliječnoj industriji**

Upravo je mliječna industrija jedna od najzaslužnijih industrija za začetak komercijalne primjene UF u velikim razmjerima, počevši sa njenom implementacijom u industrijsko postrojenje za obradu sirutke na Novom Zelandu 1971. [117]

Danas mliječna industrija dominira u primjeni membranskih tehnologija, time i u primjeni UF, sa najvećim instaliranim kapacitetima membrana u svijetu. UF se primjenjuje u proizvodnji gotovo svih mliječnih proizvoda, najviše u proizvodnji sira i obradi sirutke, te u proizvodnji koncentriranih proteina sirutke koji se koriste za proizvodnju hrane za dojenčad [118], u redukciji laktoze iz mlijeka [119], te za uklanjanje kalcijevih soli koje se talože unutar pora membrana. [120] UF selektivno koncentrira mliječnu masnoću i proteine.

Koristi se u proizvodnji sira za povećanje sirne dobiti, inkorporiranjem proteina dobivenih iz sirutke. [121]

### **Obrada sirutke**

Sirutka je nusprodukt mliječne industrije, kapljevita tvar koja zaostaje nakon procesa zgrušavanja mlijeka i nusprodukt je procesa proizvodnje sira i kazeina. Oko 96 % sirutke dolazi iz proizvodnje sira, a ostatak iz procesa proizvodnje kazeina. [121]

Znatne količine otpada koje proizlaze iz mliječne industrije dolaze u obliku sirutke, koja uzrokuje ekološku zabrinutost, pogotovo kod zemalja u razvoju. Godišnja količina proizvedene sirutke iznosi oko 145 milijuna tona, stoga je nužan razvoj prikladnih metoda i membrana za obnavljanje korisnih sastojaka koje se nalaze u sirutki: minerala, vitamina, proteina i laktoze, ali i za smanjenje utjecaja na okoliš. [122]

Proizvodnja koncentriranih proteina sirutke UF već je dobro uhodani proces u mliječnoj industriji. UF membrane odvajaju laktozu i minerale od proteina sirutke, stvarajući retentat koji se dalje može obraditi evaporacijom i sušenjem. [123] Pri obnavljanju proteina sirutke najveći problem predstavlja blokiranje membrana, koje je uzrokovano manjim proteinima koji začepljuju pore, što dovodi do smanjenja djelotvornosti sustava. [124] Još jedan od problema je niska toplinska stabilnost proteina sirutke. Ti se problemi mogu znatno smanjiti unaprijeđenjem procesa UF, a najviše se radi na smanjenju blokiranja uzrokovanog adhezijom mliječnih proteina.

Koh i sur. [120] su ultrazvučnom obradom otopina sirutke, kao predtretmanom pojne smjese, nastojali poboljšati izvedbu UF. Primjena ultrazvuka u obradi sirutke u ranijim se istraživanjima [125] pokazala vrlo djelotvornom pri razbijanju velikih agregata proteina i poboljšanju njihove toplinske stabilnosti, kao i u smanjenju viskoznosti otopine. Rezultati su pokazali da sam ultrazvuk nije imao velikog utjecaja na smanjenje blokiranja membrana, ali se u kombinaciji sa toplinskom obradom znatno smanjilo blokiranje membrane i rast filtarskog kolača čak i sa povećanjem koncentracije čvrstih čestica, dok je za to vrijeme koncentracija proteina u toku permeata ostala nepromijenjena.

## 5.2. Primjena u bistrenju pića

Sustavi UF mogu ukloniti proteine, suspendirane koloide, polifenolne sastojke, škrob, pektin i mikroorganizme iz prirodnog soka, čime se dobiva permeat izvrsne bistroće koji ostaje stabilan i nakon dužeg vremena skladištenja (do 5 mjeseci). UF sustavi bistrenja voćnih sokova započeli su svoj razvoj 70-ih godina prošlog stoljeća, a danas imaju posebno uspješnu primjenu; u SAD-u se gotovo sav jabučni sok bistri UF. Tradicionalni proces bistrenja soka traje od 12 do 36 sati. UF je zamijenila nekoliko završnih koraka tradicionalnog načina bistrenja soka (hidrolizu pektina, dodatak želatine, pretakanje, filtraciju kroz kolač, filtraciju poliranjem) samo jednom operacijskom jedinicom, čime se postigao oko 5-8% viši dohodak kvalitetnog, gotovo sterilnog produkta puno veće bistroće, te se vrijeme procesa znatno smanjilo, na samo 2 do 4 sata. [126] Najčešće se koriste UF membrane konfigurirane kao cijevni moduli ili šuplja vlakana. [127]

UF sustavi rade pri relativno visokim temperaturama (oko 50 °C) kako bi se minimizirao rast mikroorganizama. Celulozne membrane nisu prikladne za ovaj postupak, upravo zbog potencijalne degradacije uzrokovane višim temperaturama i zbog napada hipoklorita. Stoga se koriste polimerne PSf i PVDF membrane ili keramičke membrane. Danas se, zahvaljujući razvoju UF, postiže mutnoća jabučnog soka manja od 0,2 NTU, dok se kod tradicionalnog procesa postizala bistroća soka do 1,5 NTU. [126,128]

## 5.3. Ultrafiltracija kao predtretman RO

UF sustav se primjenjuje kao predtretman pojne vode RO kako bi se spriječio prolazak neželjenih koloida i suspendiranih čestica do RO membrana što bi izazvalo njihovo blokiranje. [129] UF membrane djeluju kao barijere između sustava RO i suspendiranih čestica.

S padom cijena membrana u zadnjem desetljeću, poraslo je i zanimanje za integriranim membranskim sustavima (IMS) kao što je MF/UF predtretman visoko blokirajućih površinskih, otpadnih ili morskih voda. Takav IMS se koristi za, primjerice, oporabu otpadnih voda posredno nakon MF/UF ili neposredno nakon RO, ovisno o željenoj kvaliteti vode. Posrednom se oporabom takva voda može iskoristiti za navodnjavanje, ispiranje ulica, gašenje požara, kao procesna i rashladna voda u postrojenjima, itd.

Neizravnom uporabom otpadna voda služi za povećanje dostupnosti proizvodnje pitke vode i dostupnosti u industriji, itd. [11]

Glavne prednosti MF/UF tehnologija kao predtretmana RO su: potencijal za većim RO fluksom i većom obnovom vode, znatno manji ekološki otisak uspoređujući s konvencionalnim postupkom dezinfekcija/ koagulacija/ flokulacija/ multimedijaska filtracija, produženi životni vijek membrana i smanjenje korištenih kemikalija. [131] Iako su kapitalni troškovi membranske predobrade viši za oko 10 % usporedivši s konvencionalnim metodama, trošak se kompenzira smanjenjem operativnih troškova i troškova održavanja RO sustava. Smanjena je učestalost čišćenja RO membrana čime se godišnja stopa zamjene RO membrana smanjuje za oko 10 %. [132]

RO svoju najširu primjenu u obradi voda postiže u desalinaciji [11], u čemu joj potpomaže UF koja u usporedbi s MF i NF predstavlja najbolju ravnotežu između uklanjanja onečišćenja i količine proizvedenog permeata. [133] Međutim, potrebno je optimizirati UF predtretman kako bi se smanjila razina nepovratnog blokiranja i učestalost skupog kemijskog čišćenja membrana te potencijalna gašenja sustava.

Konvencionalni UF/RO sustavi desalinacije morske vode uobičajeno koriste UF filtrat za periodično povratno UF pranje, za što je nužno korištenje spremnika za skladištenje UF vode (u periodima između ciklusa pranja) i za pružanje kontinuirane dobave UF pojne kapljevine za RO. [134] Umjesto korištenja UF filtrata, mogu se koristiti i RO koncentrat ili permeat za UF povratno pranje, što se pokazalo boljom opcijom. Razvijen je UF/RO desalinacijski sustav koji za UF povratno pranje koristi RO koncentrat. [135] Time je uklonjena potreba za spremnikom UF filtrata i pumpom za povratno pranje, čime se poboljšala fleksibilnost sustava i omogućila ugradnja samoprilagodljivih strategija povratnog pranja bez smanjenja produktivnosti sustava. Ovakva direktna integracija smanjuje cjelokupni otisak sustava eliminacijom spremnika i pumpe, što također izravno smanjuje troškove održavanja.

#### **5.4. Primjena u obradi otpadnih voda**

Idealan slučaj kod svakog industrijskog postrojenja bio bi takav, da se sva količina otpadne vode ponovno upotrebljava u istome procesu i da se postigne „nulta razina“ ispusta takvih voda. Takvome se stanju teži, a UF uz ostale predstavnike membranskih

tehnologija igra ključnu ulogu u približavanju tome cilju, sve u svrhu očuvanja okoliša, smanjenja potrošnje energije i očuvanja nezamjenjivog prirodnog resursa, vode.

#### **5.4.1. Obrada uljnih otpadnih voda**

Uljne otpadne vode čine veliki ekološki problem mnogih industrija, poglavito petrokemijske. Stabilne emulzije ulje/voda ne mogu se lako ukloniti deterdžentima i često se uklanjaju kemijskim sredstvima na način da proizvode mulj koji i dalje sadrži mnogo vode i koji se mora adekvatno obraditi prije odlaganja. [136]

UF je odlična alternativa za rješavanje navedenog problema: obradom visoko stabilnih emulzija proizvodi permeat koji se može izravno ispustiti u komunalne otpadne vode bez daljnje obrade. Retentat, zadržano ulje, čini manje od 5% izvornog volumena otpada. Ono se može ponovno upotrijebiti ili kemijski obraditi, ovisno o specifičnim zahtjevima i ekonomskim mogućnostima postrojenja. [137]

UF se već davno pokazala iznimno uspješnom u obradi složenih i masnih uljnih otpadnih voda, a njene su prednosti mnoge: nema potrebe za naknadnim unošenjem kemijskih aditiva, njezini operativni i kapitalni troškovi su niski, te postiže zavidnu kvalitetu permeata. [92] Membrane su postigle značajan komercijalni uspjeh u obradi uljnih otpadnih voda, s više od 3000 polimernih UF/MF i preko 75 instaliranih jedinica keramičkih membrana diljem svijeta, a njihova primjena i dalje ubrzano raste. [138,139,140] Modificirane membrane koje su se pojavile u obradi uljnih otpadnih voda su biološki inspirirane blok kopolimerne membrane. Taj materijal čine makromolekule koje se mogu samostalno presložiti u visoko uređene nanostrukture kad se dodaju u odgovarajuće otapalo. Njihove gusto pakirane cilindrične pore idealne su za separaciju emulzija. Wandera i sur. [141] modificirali su celulozne UF membrane niske granične molekulske mase pomoću blok kopolimernih nanoslojeva, koristeći ih za uspješnu obradu uljne otpadne vode nastale industrijskom proizvodnjom plina i nafte. Takvim su dizajnom uspjeli razviti visoko napredne membrane za separaciju masnih ulja od vode.

#### **5.4.2. Membranski bioreaktor (MBR)**

Prema raznim istraživanjima, primjena membranskih bioreaktora raste gotovo ekspanzionalno na europskom tržištu, pogotovo aerobnih MBR sustava u obradi komunalnih i industrijskih otpadnih voda u zadnja dva desetljeća. [142]

Naveliko šireća primjena UF u obradi otpadnih voda je upravo membranski bioreaktor. MBR je hibridni sustav koji kombinira biološku obradu otpadne vode s membranskim postupkom separacije. Konvencionalna obrada komunalnih voda se uobičajeno odvija kroz tri faze procesa, a MBR zamjenjuje dvije konvencionalne fizičke separacije membranskom obradom. Time se postiže znatno veća kvaliteta vode uspoređujući onu dobivenu konvencionalnim metodama, te se eliminira potreba za tercijskim postupkom dezinfekcije. Velika prednost MBR-a je smanjeni ekološki otisak i smanjena proizvodnja mulja na kraju procesa. [143] U MBR-u, membranska se filtracija može pojavljivati izvan bioreaktora (konfiguracija vanjske petlje) ili unutar bioreaktora (potopljena konfiguracija). Da bi izvedba bila zadovoljavajuća, u konfiguraciji vanjske petlje potrebne su vrlo velike brzine kapljevine što donosi znatno veće operativne troškove uspoređujući s potopljenom konfiguracijom, gdje je aeracija glavni operativni trošak.

Sustavi potopljenih UF membrana u konfiguraciji šupljih vlakana ili filter preša aerobnog MBR-a daju odličnu kombinaciju biološke obrade s UF, koja isključuje bakterije i viruse iz permeata. Sustavi se mogu prilagoditi za tretiranje komunalnih, komercijalnih ili industrijskih otpadnih voda u kojima se permeat može ponovno upotrijebiti. [144]

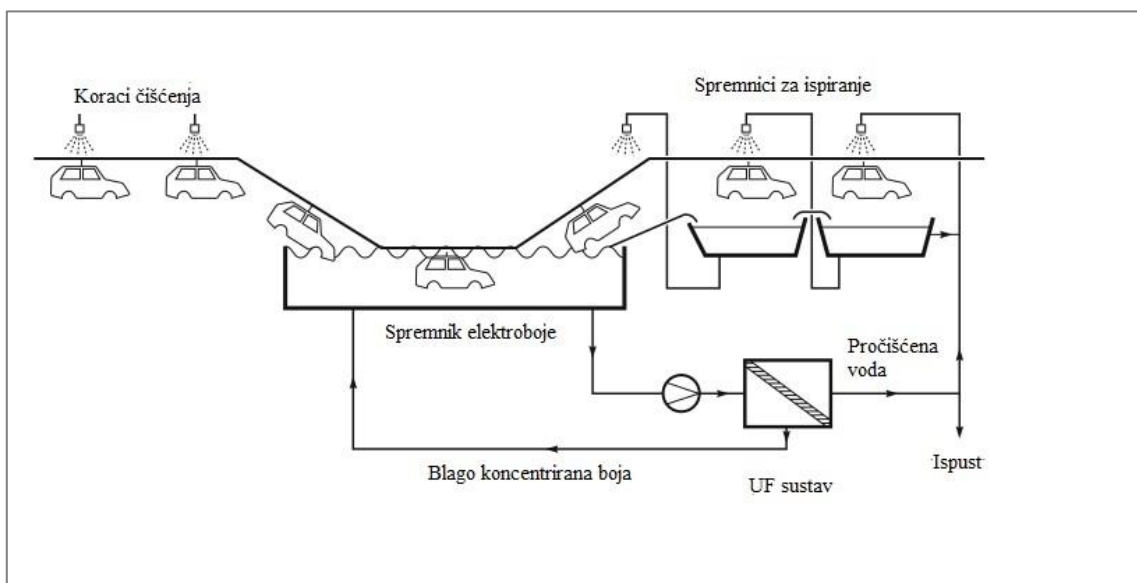
Tvrtka Qua Group Llc dizajnirala je posebne ravne UF PVDF membrane potopljene konfiguracije za obradu otpadnih voda kako bi pojednostavili operaciju i održavanje MBR sustava. [145] Njihov inovativni dizajn s jedinstvenim svojstvima sustava kao što su povratno raspršivanje i posebno dizajnirani zračni raspršivači, čime se maksimizira djelotvornost ribanja što rezultira smanjenjem čišćenja sustava, nudi proizvodnju vode visoke kvalitete. Također su značajno smanjili ukupni trošak biološke obrade otpadnih voda uspoređujući s konvencionalnim procesima aktivnog mulja kombiniranih s tercijskom filtracijom.

#### **5.5. Primjena u metalurgiji: obnavljanje boja pri elektrobojanju automobila**

Otopina boje je emulzija nabijenih čestica boje. Metalni dio automobila koji se treba premazati pretvori se u elektrodu suprotnog naboja od onog kod čestica boje i uranja se u

veliki spremnik s bojom. [146] Kada se primijeni napon između metalnog dijela i spremnika boje, nabijene čestice boje putuju pod utjecajem napona i talože se na površinu metala, tvoreći premaz iznad cijele smočene površine metalnog dijela. Nakon elektro-taloženja, metalni se dio uklanja iz spremnika i ispiru se kako bi se uklonio višak boje, nakon čega se boja suši u peći. Ta voda, kojom se ispirao metalni dio, vrlo brzo postaje onečišćena viškom boje. [20]

Taj je problem uspješno riješen UF sustavom. UF pogon uzima otopinu boje (sadržaja 15 do 20 % čvrstih čestica) te proizvodi čisti permeat, vodu, uklanjajući ionskih nečistoća i šalje je natrag u protustrujnu operaciju ispiranja. Također proizvodi i blago koncentriranu boju koja se vraća u spremnik boje. [146] Shema procesa prikazana je na Slici 3. Elektroboja je izazovna pojava smjesa za proces UF; sadrži mnogo čvrstih čestica, stoga veoma brzo dolazi do stvaranja sloja gela na membrani, čime dolazi do pada fluksa na samo 20-30 l/m<sup>2</sup> h. Vrijednost boje obnovljene iz vode za ispiranje i zamjena ostalih koraka ispiranja vodom, učinilo je UF vrlo velikom uspješnicom u ovom području. U začecima procesa koristili su se cijevni UF moduli koji se i dan danas koriste u mnogim operacijama obrade elektroboje. [127]



**Slika 3.** Shematski prikaz integriranog UF sustava u procesu obnavljanja elektroboje pri postupku ispiranja. [127]

## 5.6. Primjena u biotehnologiji

Primjena UF u biotehnologiji ima dugačku povijest. Znanstvenici koji su razvijali biološke lijekove bili su prvi koji su usvojili UF u laboratorijske primjene za separaciju i koncentraciju svih vrsta proteina, DNK i polipeptidnih proizvoda. Ova se tehnologija preselila na proizvodnu traku, a danas se UF membrane naširoko koriste u biotehnoškoj industriji.



UF radi pri relativno niskim temperaturama i tlakovima, nije potrebno dodavati kemijske aditive i ne dolazi do fazne promjene, što minimizira denaturaciju, deaktivaciju i razgradnju nestabilnih bioloških produkata. [147]

Uobičajeno se koriste specifično dizajnirani moduli, koji su drugačiji od onih koji se primjenjuju u prehrambenoj industriji [126] od kojih su najčešće kazete, spiralni namotaji i šuplja vlakna, među kojima najširu upotrebu imaju kazete zbog visoke djelotvornosti prijenosa tvari. Najčešće korišteni membranski materijali u bioprocima su hidrofilizirani PES polimer i regenerirana celuloza. Preferiraju se kompozitne membrane zbog svoje postojanosti, mehaničke robusnosti i veće ispravnosti. [148]

Konačni produkt fermentacije u bioreaktorima je prilično razrijeđena vodena otopina, odnosno fermentacijski bujon, koji sadrži složenu mješavinu željenih molekula, izvanstaničnih proteina, polisaharida, lipida, itd. UF se koristi za inicijalno bistrenje antibiotskog fermentacijskog bujona, odnosno za obnovu antibiotika jer uspješno uklanja koloide (proteine i polisaharide). [147]

UF se također koristi za pročišćavanje velikih otopljenih tvari kao što su cjepiva, zadržavanjem željenog produkta i propuštanjem neželjenih manjih komponenti. Koristi se i pri zadržavanju neželjenih virusa ili agregata, dok se željeni produkt propušta kroz membranu. [147] Primjenjuje se i za frakcioniranje proteina. Međutim, kad su željeni produkt i neželjene otopljene tvari približno istih veličina, operacije frakcioniranja postaju veoma zahtjevne. [149]

Zato je razvijena metoda elektrostatskog isključivanja. Nabijeni proteini u otopini elektrolita okruženi su raspršenim ionskim oblakom ili električnim dvostrukim slojem koji nastaje kao posljedica elektrostatskih interakcija iona istih i različitih naboja. Pujar i Zydney pokazali su da se efektivna veličina proteina povećava uslijed prisutnosti takvog električnog dvostrukog sloja. [150] Dodatne se interakcije pojavljuju uslijed izravnih interakcija naboja između nabijenih proteina i nabijenih skupina membranske površine. Zato se koristi negativno nabijena kompozitna membrana regenerirane celuloze, koja je pripravljena kemijskim vezanjem sulfonske kiseline. Električki nabijena membrana postiže znatno bolju izvedbu koja je vidljiva u višoj selektivnosti i permeabilnosti u usporedbi s ostalim komercijalno dostupnim membranama. Temelji se na principu elektrostatskog isključivanja negativno nabijenih proteina. Takve bi se električki nabijene membrane mogle koristiti za poboljšane UF procese kad je vodljivost otopine ispod 50 mS/cm. [151]

## 5.7. Primjena u tekstilnoj industriji

Tipična karakteristika tekstilnih otpadnih voda je njihovo jako obojenje zbog zaostalih neobrađenih boja. Procijenjeno je da se oko 15 % ukupno proizvedenih bojila izgubi za vrijeme sinteze i obrade te da završi u otpadnim tokovima zbog nepotpunog iskorištenja. [152]

Izravno korištenje UF nije naširoko prihvaćeno u tekstilnoj industriji koliko ostalih membranskih procesa, jer ne uklanja boje niske molekulske mase. Međutim, postoje primjeri korištenja micelarno-poboljšane UF (engl. „micellar-enhanced ultrafiltration“, MEUF). [153] Zbog svojih jedinstvenih agregacijskih i otapajućih svojstava, površinski aktivne micelle koriste se pri UF uklanjanju organskih komponenti male molekulske mase. MEUF kombinira visoku selektivnost RO s velikim fluksom UF. [154] Temelj postupka je takav da se pri postignutim koncentracijama iznad kritičnih koncentracija micela nakupljaju površinske molekule i formiraju uređene agregate, takozvane micelle. Takvi se veliki agregati jednostavno odbijaju UF membranama, ali raspon zadržavanja koji varira od 30 % do 90% čini izravnu i samostalnu uporabu UF nemogućom zbog potrebe daljnje filtracije pomoću RO ili NF membrana. [155]

## 6. ZAKLJUČAK

Ultrafiltracija je dobro uhodani membranski postupak separacije koji se u raznim varijantama implementira u postrojenja za obradu voda i sustave za obradu vodenih otopina za dobivanje željenog produkta. Postiže odlične rezultate kao samostalno instalirani sustav i kao integrirani proces s drugim sustavima, kao što je membranski bioreaktor za obradu otpadnih voda ili hibridni sustav s reverznom osmozom korišten pri desalinaciji.

Kontinuirani napredak i razvoj ultrafiltracijskih membrana, koji uključuju nova saznanja istraživača diljem svijeta, omogućuju savladavanje prepreka koje se pojavljuju u obliku fenomena blokiranja membrana i smanjenja protoka; koja posljedično uzrokuju veće operativne i energetske troškove, a time i nepovratne gubitke.

Pokazalo se da je razvoj materijala, novih metoda čišćenja, konfiguracija modula i postupaka modifikacije ultrafiltracijskih membrana donijelo znatna poboljšanja cjelokupne djelotvornosti sustava smanjenjem tendencije blokiranja, povećanjem protoka permeata i poboljšanjem selektivnog zadržavanja željenih čestica.

Veliki potencijal u daljnjem razvoju i širenju mogućnosti ultrafiltracijskih sustava pružaju nanomaterijali, koji se ugrađuju u već postojeće polimerne i anorganske ultrafiltracijske membrane. Zbog svojih izvanrednih karakteristika, nanomaterijali bi daljnjim razvojem i ugradnjom u budućnosti mogle znatno povećati djelotvornost konvencionalnih ultrafiltracijskih membrana, čime bi se uklonile sve potencijalne sumnje u ekološku održivost i ekonomsku isplativost ultrafiltracije.

Zaključno, ultrafiltracija se pokazala iznimno uspješnom u obradi različitih vrsta otopina uspoređujući s manje djelotvornim, ekološki manje prihvatljivim ili skupljim procesima. Njezine ju neosporne prednosti stavljaju u sam vrh industrijske primjene membrana; od obrade otopina sirutke u mliječnoj industriji i bistrenja sokova u industriji pića, preko separacije kompleksnih uljnih emulzija petrokemijske industrije i predobrade slane vode pri desalinaciji, pa sve do obnavljanja kemijski složenih elektroboja iz voda u metalurgiji i selektivnog frakcioniranja proteina u biotehnologiji.

Jasno je da postoji još puno prostora za napredak ultrafiltracije kako bi njena kompetitivnost u primjeni nastavila trendom ubrzanog rasta kao do danas. Njezin je daljnji napredak potreban kako bi pomogla u ostvarenju zacrtanih globalnih ciljeva očuvanja vode.

## 7. SIMBOLI I POKRATE

### Simboli

|                        |  |
|------------------------|--|
| $\Delta c$             | diferencijal molarne koncentracije, [mol/dm <sup>3</sup> ]                 |
| $\Delta p$             | diferencijal tlaka, [Pa]   |
| $\Delta P$             | radni tlak, [Pa]   |
| $\Delta T$             | diferencijal temperature, [K]  |
| $\Delta \pi$           | diferencijal osmotskog tlaka, [Pa]   |
| $\mu$                  | viskoznost kapljevine, [kg/s m]  |
| $c$                    | molarna koncentracija, [mol/dm <sup>3</sup> ]                              |
| $D$                    | promjer pora, [m]  |
| $J$                    | volumetrijski fluks, [m <sup>3</sup> /s m <sup>2</sup> ]                   |
| $K$                    | Carman-Kozenyjeva konstanta  |
| $L$                    | duljina pora, [m]  |
| $P$                    | koeficijent permeabilnosti membrane, [m <sup>3</sup> /s m <sup>2</sup> Pa] |
| $p_f$                  | tlak pojne kapljevine, [Pa]  |
| $p_p$                  | tlak permeata, [Pa]  |
| $Q_{20^\circ\text{C}}$ | protok permeata pri 20 °C, [m <sup>3</sup> /s]                             |
| $Q_T$                  | protok permeata pri temperaturi T, [m <sup>3</sup> /s]                     |
| $R$                    | opća plinska konstanta, [J/mol K]  |
| $R_b$                  | ukupni otpor blokiranja, [1/m]   |
| $R_m$                  | otpor membrane, [1/m]  |
| $R_{\text{nep}}$       | otpor nepovratnog blokiranja, [1/m]  |
| $R_{\text{pov}}$       | otpor povratnog blokiranja, [1/m]  |
| $S$                    | specifična površina pora, [m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]                |

|               |                        |
|---------------|------------------------|
| $T$           | temperatura, [K]       |
| $x$           | debljina membrane, [m] |
| $\varepsilon$ | poroznost membrane     |
| $\pi$         | osmotski tlak, [Pa]    |
| $\tau$        | zakrivljenost pora     |

### **Pokrate**

|                       |   |
|-----------------------|---|
| CA                    | celulozni acetat  |
| CDA                   | celulozni diacetat  |
| CNT                   | engl. „carbon nanotubes“, ugljične nanocjevčice                                 |
| CTA                   | celulozni triacetat   |
| DMAc                  | dimetilacetamid   |
| DNK                   | deoksiribonukleinska kiselina   |
| G                     | engl. „gas“, plinovita faza   |
| GO                    | grafenov oksid  |
| IMS                   | integrirani membranski sustav   |
| L                     | engl. „liquid“, kapljevita faza   |
| MBR                   | membranski bioreaktor   |
| MEUF                  | engl. „micellar enhanced ultrafiltration“, micelarno poboljšana ultrafiltracija |
| MF                    | mikrofiltracija   |
| MWCNT                 | engl. „multi-wall carbon nanotubes“, višezidne ugljične nanocjevčice            |
| MWCO                  | engl. „molecular weight cut off“, granična molekulska masa                      |
| Na <sup>+</sup> - MMT | natrijev montmorilonit  |
| NF                    | nanofiltracija  |
| PAN                   | poliakrilovinil   |

|       |   |
|-------|---|
| PES   | polietersulfon  |
| PP    | polipropilen  |
| PSf   | polisulfon  |
| PVA   | polivinil acetat  |
| PVC   | polivinilklorid   |
| PVDF  | poliviniliden fluorid   |
| RO    | reverzna osmoza   |
| SWCNT | engl. „multi-wall carbon nanotubes“, jednozidne ugljične nanocjevčice                 |
| TEM   | transmisijska elektronska mikroskopija  |
| TEMPO | 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil   |
| TOCN  | engl. „TEMPO-oxidating cellulose nanofibers“, TEMPO-oksidirajuća celulozna nanovlakna |
| UF    | ultrafiltracija   |
| UV    | ultravioletno zračenje  |
| VRP   | veličinska raspodjela pora  |
| VSEP  | engl. „vibratory shear enhanced processing“, vibrirajući smično poboljšani proces     |

## 8. LITERATURA

- [1] WWAP (World Water Assessment Programme). The United Nations World Water Development Report 4: Managing Water under Uncertainty and Risk. Paris, UNESCO (2012) str. 451.
- [2] Singh, R., Membrane Technology and Engineering for Water Purification: Application, Systems Design and Operation, 2nd ed., Elsevier, Oxford, 2015, str. 3-8.
- [3] Baker, R.W., Membrane technology and applications, 3rd ed., John Wiley & Sons, Chichester, 2012, str. 1-4.
- [4] Mulder, M., Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1996, str. 10-12.
- [5] Košutić, K., Membranske tehnologije obrade vode, zbirka nastavnih tekstova, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, str. 18-19.
- [6] Sonune, A., Ghate, R., Developments in wastewater treatment methods, Desalination 167 (2004) 55–63.
- [7] Mulder, M., Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1996, str. 14.
- [8] Košutić, K., Membranske tehnologije obrade vode, zbirka nastavnih tekstova, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, str. 42.
- [9] Ferry, J. D., Ultrafilter membranes and ultrafiltration, Chem. Rev., 18 (1936) 373-448.
- [10] Mulder, M., Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1996, str. 17.
- [11] Schrotter, J. C., Bozkaya-Schrotter, B., Current and Emerging Membrane Processes for Water Treatment, u: Peinemann, K. V., Pereira, Nunes, S., Membranes for water treatment. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 4 (2010) str. 53-92.
- [12] Field, R., Fundamentals of fouling, u: Peinemann, K. V., Pereira, Nunes, S., Membranes for water treatment. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 4, 2010, str. 1-24.

- [13] Ang, W. L., Mohammad, A. W., Mathematical modeling of membrane operations for water treatment, u: Rastogi, N. K., Cassano, A., Basile, A., Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications, Elsevier Ltd, Cambridge, 2015, str. 379-402.
- [14] Rajca, M., Bodzek, M., Konieczny, K., Application of mathematical models to the calculation of ultrafiltration flux in water treatment, Desalination 239 (2009) 100-110.
- [15] Mulder, M., Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1996, str. 426.
- [16] Hudaib, B. I., Fabrication of novel poly(vinylidene fluoride)/MWCNT nanocomposite ultrafiltration membranes for natural organic matter removal, The University of Sydney, 2017, str. 12-37.
- [17] Mulder, M., Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1996, str. 173.
- [18] Baker, R.W., Membrane technology and applications, 3rd ed., John Wiley & Sons, Chichester, 2012, str. 5.
- [19] <http://synderfiltration.com/learning-center/articles/membranes/molecular-weight-cut-off/> (pristup 23. srpnja 2017.)
- [20] Singh, R., Membrane Technology and Engineering for Water Purification: Application, Systems Design and Operation, 2nd ed., Elsevier, Oxford, 2015, str. 27-28.
- [21] Kennedy, M. D., Kamanyi, J., Salinas, Rodriguez, S. G., Lee, N. H., Schippers, J. C., Am, G., Water Treatment by Microfiltration and Ultrafiltration, u: Norman, L., Ni, Fane, A. G., Winston, Ho, W. H., Matsuura T., Advanced Membrane Technology and Applications, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2008, str. 131-170.
- [22] Jönsson, A. S., Trägård, G., Ultrafiltration Applications, Desalination, 77 (1990) 135-179.
- [23] Muthukumar, S., Kentish, S. E., Ashokkumar, M., Stevens, G. W., Mechanisms for the ultrasonic enhancement of dairy whey ultrafiltration J. Membr. Sci., 258 (2005) 106–114.



- [24] Viero, A. F., Sant' Anna Jr. G. L., Nobrega, R., The use of polyetherimide hollow fibers in a submerged membrane bioreactor operating with air backwashing, *J. Membr. Sci.*, 302 (2007) 127.
- [25] Law, Y. N., Abdul, W. M., Choe, P. L., Nidal, H., Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review, *Desalination*, 308 (2013) 15-33.
- [26] Shahraki, M. H., Maskooki, A., Faezian, A., Rafe, A., Flux improvement of ultrafiltration membranes using ultrasound and gas bubbling, *Desalin. Water Treat.*, 57 (2016) 24278-24287.
- [27] H. Choi, K. Zhang, D. D. Dionysiou, D. B. Oerther, G. A. Sorial, Effect of permeate flux and tangential flow on membrane fouling for wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.*, 45 (2005) 68–78.
- [28] Aoustin, E., Schaffer, A. I., Fane, A. G., Waite T. D., Ultrafiltration of natural organic matter, *Sep. Purif. Technol.*, 22-23 (2001) 63–78.
- [29] Goh, P. S., Ng, B. C., Lau, W. J., Ismail, A. F., Inorganic Nanomaterials in Polymeric Ultrafiltration Membranes for Water Treatment, *Sep. Purif. Rev.*, 44 (2014) 216-249.
- [30] Baker, R.W., *Membrane technology and applications*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Chichester, 2012, str. 274-277.
- [31] Zhang, Y. Z., Li, H., Lin, J., Li, R., Liang, X. P., Preparation and characterization of zirconium oxide particles filled acrylonitrile–methyl acrylate–sodium sulfonate acrylate copolymer hybrid membranes, *Desalination*, 192 (2006) 198–206.
- [32] Yan, L., Li, Y. S., Xiang, C. B., Xiada. S., Effect of nano-sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–particle addition on PVDF ultrafiltration membrane performance, *J. Membr. Sci.*, 276 (2006) 162-167.
- [33] Damodar, R. A., You, S. J., Chou, H. H., Study the self cleaning, antibacterial and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> entrapped PVDF membranes, *J. Hazard. Mater.*, 172 (2009) 1321–1328.
- [34] Sui, Y., Gao, X., Wang, Z., Gao, C., Antifouling and antibacterial improvement of surface-functionalized poly(vinylidene fluoride) membrane prepared via dihydroxyphenylalanine-initiated atom transfer radical graft polymerizations, *J. Membr. Sci.* 394-395 (2012) 107–119.

- [35] Yao, C., Li, X., Neoh, K. G., Shi, Z., Kang, E. T., Antibacterial activities of surface modified electrospun poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) fibrous membranes, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2009) 3854-3858.
- [36] Sawada, I., Fachrul, R., Ito, T., Ohmukai, Y., Maruyama, T., Matsuyama, H., Development of a hydrophilic polymer membrane containing silver nanoparticles with both organic antifouling and antibacterial properties, *J. Membr. Sci.*, 387–388 (2012) 1–6.
- [37] Sadr, S. M. K., Saroj, D. P., Membrane technologies for municipal wastewater treatment, u: Rastogi, N. K., Cassano, A., Basile, A., *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications*, Elsevier Ltd, Cambridge, 2015, str. 442-462.
- [38] Zeman, L. J., Zydney, A. L., *Microfiltration and ultrafiltration*, Marcel-Dekker, New York, 1996, str. 351.
- [39] Koyuncu, I., Sengur, R., Turken, T., Guclu, S., Pasaoglu, M. E., *Advances in water treatment by microfiltration, ultrafiltration, and nanofiltration*, u: Rastogi, N. K., Cassano, A., Basile, A., *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications*, Elsevier Ltd, Cambridge, 2015, str. 83-119.
- [40] Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1996, str. 8.
- [41] Arribas, P., Khayet, M., García-Payo, M. C., Gil, L., *Novel and emerging membranes for water treatment by hydrostatic pressure and vapor pressure gradient membrane processes*, u: Rastogi, N. K., Cassano, A., Basile, A., *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications*, Elsevier Ltd, Cambridge, 2015, str. 239-274.
- [42] Matsuura, T., *Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes*, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton, FL, 1993, str. 11.
- [43] Kong, L., Zhang, D., Shao, Z., Han, B., Lv, Y., Gao, K., et al, Superior effect of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils (TOCNs) on the performance of cellulose triacetate (CTA) ultrafiltration membrane, *Desalination*, 332 (2014) 117-125.

- [44] Abedini, R., Mousavi, S. M., Aminzadeh, R., A novel cellulose acetate (CA) membrane using TiO<sub>2</sub> nanoparticles: preparation, characterization and permeation study, *Desalination*, 277 (2011) 40–45.
- [45] Pierre, Guillaume, Punta, Carlo, Delattre, Cédric, et al., TEMPO-Mediated Oxidation of Polysaccharides: An Ongoing Story, *Carbohydr. Polym.*, 165 (2017) 71-85.
- [46] Madaeni, S. S., Ghaemi, N., Rajabi, H., Advances in polymeric membranes for water treatment, u: Rastogi, N. K., Cassano, A., Basile, A., *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications*, Elsevier Ltd, Cambridge, 2015, str. 3-28.
- [47] Fane, A. G., Tang, C. Y., Wang, R., *Membrane Technology for Water: Microfiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration and Reverse Osmosis*, *Treatise on Water Science 4* (2011) 301-335.
- [48] Goh, P. S., Ng, B. C., Lau, W. J., Ismail, A. F., *Inorganic Nanomaterials in Polymeric Ultrafiltration Membranes for Water Treatment*, *Sep. Purif. Rev.*, 44 (2014) 216-249.
- [49] Vatanpour, V., Madaeni, S. S., Moradian, R., Zinadini, S., Astinchap, B. Novel antibifouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO<sub>2</sub> coated multiwalled carbon nanotubes, *Sep. Purif. Technol.*, 90 (2012) 69-82.
- [50] Yan, L., Li, Y. S., Xiang, C. B., Preparation of poly(vinylidene fluoride)(pvdf) ultrafiltration membrane modified by nano-sized alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and its antifouling research, *Polymer*, 46 (2005) 7701-7706.
- [51] Rinaldi, R., Schuchardt, U., On the paradox of transition metal-free alumina-catalyzed epoxidation with aqueous hydrogen peroxide, *J. Catal.*, 236 (2005) 335–345.
- [52] Maximous, N., Nakhla, G., Wan, W., Wong, K., Performance of a novel ZrO<sub>2</sub>/PES membrane for wastewater filtration, *J. Membr. Sci.*, 352 (2010) 222.
- [53] Arsuaga, J. M., Sotto, A., Rosario, G., Martínez, A., Molina, S., Teli, S. B., Abajo, J., Influence of the type, size, and distribution of metal oxide particles on the properties of nanocomposite ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.*, 428 (2013) 132.
- [54] Pang, R., Li, X., Li, J., Lu, Z., Sun, X., Wang, L., Preparation and characterization of ZrO<sub>2</sub>/PES hybrid ultrafiltration membrane with uniform ZrO<sub>2</sub> nanoparticles, *Desalination*, 332 (2014) 60-66.

- [55] Zhang, J., Wang, L., Zhang, G., Wang, Z., Xu, L., Fan, Z. Influence of azo dye-TiO<sub>2</sub> interaction on the filtration performance in a hybrid photocatalysis/ultrafiltration process. *J. Colloid Interface Sci.*, 389 (2013) 273-283.
- [56] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69-96.
- [57] Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., Saint C., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Res.*, 44 (2010) 2997-3027.
- [58] Le-Clech, P., Lee, E. K., Chen, V., Hybrid photocatalysis/membrane treatment for surface waters containing low concentrations of natural organic matters, *Water Res.*, 40 (2006) 323-330.
- [59] Bae, T. H., Tak, T. M., Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration, *J. Membr. Sci.* 249 (2005) 1-8.
- [60] Cao, X., Ma, J., Shi, X., Ren, Z., Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticle size on the performance of PVDF membrane, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2006) 2003-2010.
- [61] Diebold, U., The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.*, 48 (2003) 53-229.
- [62] Rahimpour, A., Madaeni, S. S., Taheri, A. H., Mansourpanah, Y., Coupling TiO<sub>2</sub> nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.*, 313 (2008) 158-169.
- [63] Geng, Z., Yang, X., Boo, C., Zhu, S., Lu, Y., Fan, W., et al., Self-cleaning anti fouling hybrid ultrafiltration membranes via side chain grafting of poly(aryl ether sulfone) and titanium dioxide, *J. Membr. Sci.*, 529 (2017) 1-10.
- [64] Liang, S., Xiao, K., Mo, Y., Huang, X., A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling, *J. Membr. Sci.*, 394-395 (2012) 184-192.
- [65] Leo, C. P., Cathie Lee, W. P., Ahmad, A. L., Mohammad, A. W., Polysulfone membranes blended with ZnO nanoparticles for reducing fouling by oleic acid. *Sep. Purif. Technol.*, 89 (2012) 51-56.
- [66] Hong, J., He, Y., Polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane blended with nano-ZnO particle for photo-catalysis self-cleaning, *Desalination*, 332 (2014) 67-75.

- [67] Mukherjee, R., De S., Adsorptive removal of phenolic compounds using cellulose acetate phthalate alumina nanoparticle mixed matrix membrane, *J. Hazard. Mater.*, 265 (2013) 8-19.
- [68] Huang, Z. Q., Chen, K. C., Li, S. N., Yin, X. T., Zhang, Z., Xu, H. T., Effect of ferrosferric oxide content on the performances of polysulfone-ferrosferric oxide ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.*, 315 (2008) 164-171.
- [69] Huang, Z. Q., Guo, X. P., Guo, C. L., Zhang, Z., Magnetization influence on the performance of ferrosferric oxide: Polyacrylonitrile membranes in ultrafiltration of pig blood solution, *Bioproc. Biosyst. Eng.*, 28, (2006) 415-421.
- [70] Huang, Z. Q., Zheng, F., Zhang, Z., Xu, H. T., Zhou, K. M., The performance of the PVDF-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ultrafiltration membrane and the effect of a parallel magnetic field used during the membrane formation, *Desalination*, 292 (2012) 64-72.
- [71] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=41822> (pristup 12. kolovoza 2017.).
- [72] Bebin, P., Caravanier, M., & Galiano, H., Nafion®/clay-SO<sub>3</sub>H membrane for proton exchange membrane fuel cell application, *J. Membr. Sci.*, 278 (2006) 35-42.
- [73] Anadão, P., Sato, L. F., Wiebeck, H., Rolando, F., Diaz, V., Montmorillonite as a component of polysulfone nanocomposite membranes, *Appl. Clay Sci.*, 48 (2010) 127-132.
- [74] Mierzwa, J. C., Arieta, V., Verlage, M., Carvalho, H., Vecitis, C. D., Effect of clay nanoparticles on the structure and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes, *Desalination*, 314 (2013) 157.
- [75] Zhao, Y., Lu, J., Liu, X., Wang, Y., Lin, J., Peng, N., Li, J., Zhao, F., Performance Enhancement of Polyvinyl Chloride Ultrafiltration Membrane Modified with Graphene Oxide, *J. Colloid Interf. Sci.*, 480 (2016) 1-8.
- [76] Wang, Y., Colas, G., Filleter, T., Improvements in the mechanical properties of carbon nanotube fibers through graphene oxide interlocking, *Carbon*, 98 (2016) 291-299.
- [77] Celik, E., Liu, L., Choi, H., Protein fouling behavior of carbon nanotube/poly(ether sulfone) composite membranes during water filtration, *Water Res.*, 45 (2011) 5287-5294.
- [78] Upadhyayula, V. K. K., Deng, S., Mitchell, M. C., Smith, G. B., Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: A review, *Sci. Total Environ.*, 408 (2009) 1-13.

- [79] Daraei, P., Madaeni, S. S., Ghaemi, N., Ahmadi Monfared, H., Khadivi, M. A., Fabrication of PES nanofiltration membrane by simultaneous use of multi-walled carbon nanotube and surface graft polymerization method: Comparison of MWCNT and PAAv modified MWCNT, *Sep. Purif. Technol.*, 104 (2013) 32-44.
- [80] Wang, Z., Yu, H., Xia, J., Zhang, F., Li, F., Xia, Y., et al., Novel GO-blended PVDF ultrafiltration membranes, *Desalination*, 299 (2012) 50-54.
- [81] Young, J. R., Kinloch, I. A., Gong, L., Novoselov, K. S., The mechanics of graphene nanocomposites: A review, *Compos. Sci. Technol.*, 72 (2012) 1459–1476.
- [82] Liu, B., Chen, C., Zhang, W., Crittenden, J., Chen, Y., Low-cost antifouling PVC ultrafiltration membrane fabrication with Pluronic F 127: Effect of additives on properties and performance, *Desalination*, 307 (2012) 26-33.
- [83] Zhao, C., Xiaochen, X., Chen, J., Yang, F., Effect of graphene oxide concentration on the morphologies and antifouling properties of PVDF ultrafiltration membranes. *J. Environ. Chem. Eng.*, 1 (2013) 349–354.
- [84] Košutić, K., *Membranske tehnologije obrade vode, zbirka nastavnih tekstova, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu*, str. 23.
- [85] Bayat, A., Mahdavi, H. R., Kazemimoghaddam, M., Mohammadi, T., Preparation and characterization of  $\gamma$ -alumina ceramic ultrafiltration membranes for pretreatment of oily wastewater, *Desalin. Water Treat.*, 57 (2016) 24322-24332.
- [86] Krstić, D. M., Antov, M. G., Peričin, D. M., Höflinger W., Tekić, M. N., The possibility for improvement of ceramic membrane ultrafiltration of an enzyme solution, *Biochemical Engineering Journal*, 33 (2007) 10-15.
- [87] Finley, J., Ceramic membranes: A robust filtration alternative, *Filtration & Separation*, 42 (2005) 34-37.
- [88] Majewska-Nowak, K. M. Application of ceramic membranes for the separation of dye particles. *Desalination*, 254 (2010), 185-191
- [89] Sondhi, R., Bhave, R., Jung, G., Applications and benefits of ceramic membranes, *Membrane Technology*, 2003 (2003) 5-8.

- [90] Basumatary K. A., Vinoth R. K., Ghoshal K. A., Pugazhenti G., Cross flow ultrafiltration of Cr (VI) using MCM-41, MCM 48 and Faujasite (FAU) zeolite-ceramic composite membranes, *Chemosphere*, 153 (2016) 436-446.
- [91] Majewska-Nowak, K., Kawiecka-Skowron, J., Ceramic membrane behaviour in anionic dye removal by ultrafiltration, *Desalin. Water Treat.* 34 (2011) 367–373.
- [92] Allende, D., Pando, D., Matos, M., Carleos, C. E., Pazos, C., Benito, J. M., Optimization of a membrane hybrid process for oil-in-water emulsions treatment using Taguchi experimental design, *Desalin. Water Treat.*, 57 (2015) 4832–4841.
- [93] ItN nanovation receives significant orders from Saudi Arabia. *Membrane Technology*, 2013 (2013) 2-3.
- [94] Zeman, L. J., Zydney, A. L., *Microfiltration and ultrafiltration*, Marcel-Dekker, New York, NY, 1996, str. 327-347.
- [95] Singh, R., *Membrane Technology and Engineering for Water Purification: Application, Systems Design and Operation*, 2nd ed., Elsevier, Oxford, 2015, str. 65.
- [96] Singh, R., *Membrane Technology and Engineering for Water Purification: Application, Systems Design and Operation*, 2nd ed., Elsevier, Oxford, 2015, str. 63
- [97] Jaffrin, M. Y., Dynamic filtration with rotating disks, and rotating and vibrating membranes: An update, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 1(2) (2012) 171–177.
- [98] Lutz H., *Ultrafiltration for Bioprocessing*, Elsevier Ltd., Cambridge, 2015, str. 42.
- [99] Luo, J., Cao, W., Ding, L., Zhu, Z., Wan, Y., Jaffrin, M. Y., Treatment of dairy effluent by shear-enhanced membrane filtration: The role of foulants, *Sep. Purif. Technol.* 96 (2012) 194–203.
- [100] Luo, J., Zhu, Z., Ding, L., Bals, O., Wan, Y., Jaffrin, M. Y., Vorobiev, V., Flux behavior in clarification of chicory juice by high-shear membrane filtration: Evidence for threshold flux, *J. Membr. Sci.* 435 (2013) 120–129.
- [101] Kertész, S., Veszprémi, Á., László, Z., Csanádi, J., Keszthelyi-Szabó, G., Hodúr C., Investigation of module vibration in ultrafiltration, *Des. and Wat. Treat.*, 55 (2015) 2836-2842.

- [102] Chai, M., Ye, Y., Chen, V., Separation and concentration of milk proteins with a submerged membrane vibrational system, *J. Membr.Sci.*, 524 (2017) 305-314.
- [103] Zumbusch, P.V., Kulcke, W., Brunner, G., Use of alternating electrical fields as antifouling strategy in ultrafiltration of biological suspensions – Introduction of a new experimental procedure for crossflow filtration, *J. Membr. Sci.*, 142 (1998) 75-86.
- [104] Tarazaga, C.C., Campderrós, M. E., Pérez-Padilla, A., Physical cleaning by means of electric field in the ultrafiltration of a biological solution, *J. Membr. Sci.*, 278 (2006) 219-224.
- [105] Holder, A., Weik, J., Hinrichs, J., A study of fouling during long-term fractionation of functional peptides by means of cross-flow ultrafiltration and cross-flow electro membrane filtration, *J. Membr. Sci.*, 446 (2013) 440-448.
- [106] Shi, X., Tal, G., Hankins, N. P., Gitis, V., Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review, *J. Water Process Eng.*, 1 (2014) 121-138.
- [107] Corbatón-Báguena, M. J., Álvarez-Blanco, S., Vincent-Vela, M. C., Ortega-Navarro, E., Pérez-Herranz, V., Application of electric fields to clean ultrafiltration membranes fouled with whey model solutions, *Sep. Purif. Technol.*, 159 (2015) 92-99.
- [108] Lamminen, M. O., Walker, H. W., Weavers, L. K., Mechanisms and factors influencing the ultrasonic cleaning of particle-fouled ceramic membranes., *J. Membr. Sci.*, 237 (2004) 213-223.
- [109] Hou, D., Lin, D., Zhao, C., Control of protein (BSA) fouling by ultrasonic irradiation during membrane distillation process, *Sep. Purif. Technol.*, 175 (2017) 287-297.
- [110] Mason, J. T., Ultrasonic cleaning: a historical perspective, *Ultrason. Sonochem.*, 29 (2016) 519-523.
- [111] Kyllönen, H., Pirkonen, P., Nyström, M., Nuortila-Jokinen, J., Grönroos, A., Experimental aspects of ultrasonically enhanced cross-flow membrane filtration of industrial wastewater, *Ultrason. Sonochem.*, 13 (2006) 295-302.
- [112] Lee, M., Wu, Z., Li, K., Advances in ceramic membranes for water treatment, u: Rastogi, N. K., Cassano, A., Basile, A., *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications*, Elsevier Ltd, Cambridge, 2015, str. 42-71.



- [113] Pirkonen, P., Ekberg, B., Tarleton, S., Ultrasonic, u: Progress in filtration and separation, Elsevier Ltd. Oxford, 2015.
- [114] Baker, R.W., Membrane technology and applications, 3rd ed. Chichester, John Wiley & Sons, 2012, str. 253-254.
- [115] Zeman, L. J., Zydney, A. L., Microfiltration and ultrafiltration, Marcel-Dekker, New York, NY, 1996, str. 467-468.
- [116] Singh, R., Membrane Technology and Engineering for Water Purification: Application, Systems Design and Operation, 2nd ed., Elsevier, Oxford, 2015, str. 37.
- [117] De Boer, R., Hiddink, J., Membrane processes in the dairy industry. State of the art, Desalination, 35 (1980) 169.
- [118] Zeman, L. J., Zydney, A. L., Microfiltration and ultrafiltration, Marcel-Dekker, New York, NY, 1996, str. 490.
- [119] <http://www.lenntech.com/Data-sheets/GE-Osmonics-membrane-filtration-dairy-industry-L.pdf> (pristup 10.srpnja 2017.)
- [120] Koh, Li Ling A., Nguyen, Hanh Thi Hong, Chandrapala, J., Zisu, B., Ashokkumar, M., Kentish, S. E., The use of ultrasonic feed pre-treatment to reduce membrane fouling in whey ultrafiltration, J. Membr. Sci., 453, (2014) 230-239.
- [121] Banks, J. M., Ultrafiltration of cheesemilk, u: McSweeney, P. L. H., Cheese Problems Solved, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, 2007, 30-34.
- [122] Ganju, S., Gogate, P. R., A review on approaches for efficient recovery of whey proteins from dairy industry effluents, J. Food Eng., 211 (2017) 3-48.
- [123] Rastogi, N. K., Cassano, A., Basile, A., Membrane technologies for water treatment and reuse in the food and beverage industries, u: Rastogi, N. K., Cassano, A., Basile, A., Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications, Elsevier Ltd, Cambridge, 2015, str. 551-576.
- [124] Wen-qiong, W., Lan-wei, Z., Xue, H., Yi, L., Cheese whey protein recovery by ultrafiltration through transglutaminase (TG) catalysis whey protein cross-linking, Food Chem., 215 (2016) 31-40.

- [125] Zisu, B., Bhaskaracharya, R., Kentish, S., Ashokkumar, M., Ultrasonic processing of dairy systems in large scale reactors, *Ultrason. Sonochem.*, 17 (2010) 1075–1081.
- [126] Zeman, L. J., Zydney, A. L., *Microfiltration and ultrafiltration*, Marcel-Dekker, New York, NY, 1996, str. 524-528.
- [127] Baker, R.W., *Membrane technology and applications*, 3rd ed. Chichester, John Wiley & Sons, 2012, str. 284-289.
- [128] How it's made?Apple Juice. Ultrafiltration Clarification. 2016. <http://www.engineering-bp.com/urzadzenia-i-maszyny-do-produkcji-sokow-i-koncentratow/sekcja-filtracji/system-ultrafiltracji-xl> (pristup 29. lipnja 2017.).
- [129] Brehant, A., Bonnelye, V., Perez, M., Comparison of MF/UF pretreatment with conventional filtration prior to RO membranes for surface seawater desalination, *Desalination*, 144 (2002) 353-360.
- [130] Zhang, J., Northcott, K., Duke, M., Scales P., Influence of pre-treatment combinations on RO membrane fouling, *Desalination*, 393 (2016) 120-126.
- [131] Buscha, M., Chub, R., Kolbe, U., Meng, Q. Q., Li, S. J., Ultrafiltration pretreatment to reverse osmosis for seawater desalination — three years field experience in the Wangtan Datang power plant, *Desal. Water Treat.*, 10 (2009) 1-20.
- [132] Voutchkov, N., Considerations for selection of seawater filtration pretreatment system, *Desalination*, 261 (2010) 354-364.
- [133] Rastogi, N. K., Cassano, A., Basile, A., Water treatment by reverse and forward osmosis, u: Rastogi, N. K., Cassano, A., Basile, A., *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications*, Elsevier Ltd, Cambridge, 2015, str. 129-149.
- [134] Gu, H., Rahardianto, A., Gao, L. X., Christofides, P. D., Cohen, Y., Ultrafiltration with Self-Generated RO Concentrate Pulse Backwash in a Novel Integrated Seawater Desalination UF-RO System, *J. Membr. Sci.*, 520 (2016) 111-119.
- [135] Gao, L. X., Rahardianto, A., Gu, H., Christofides, P. D. , Cohen Y. Novel design and operational control of integrated ultrafiltration - Reverse osmosis system with RO concentrate backwash, *Desalination*, 382 (2016) 43-52.

- [136] Yu, L., Han M., He F., A review of treating oily wastewater, Arab. J. Chem., 10 (2013) 1913-1922.
- [137] Zeman, L. J., Zydney, A. L., Microfiltration and ultrafiltration, Marcel-Dekker, New York, NY, 1996, str., str. 576.
- [138] He, Y., Jiang, Z. W., Technology review: Treating oilfield wastewater, Filter and Separation, 45 (2008) 14-16.
- [139] Li, Y. S., Yan, L., Xiang, C. B., Hong, L. J., Treatment of oily wastewater by organic-inorganic composite tubular ultrafiltration (UF) membranes, Desalination, 196 (2006) 76-83.
- [140] Salahi, A., Mohammadi, T., Mosayebi, Behbahani R., Hemmati, M., Asymmetric polyethersulfone ultrafiltration membranes for oily wastewater treatment: Synthesis, characterization, ANFIS modeling, and performance, J. Environ. Chem. Eng., 3 (2015) 170-178
- [141] Wandera, D., Himstedt, H., Marroquin, M., Wickramasingh, S. R., Husson, S. M., Modification of ultrafiltration membranes with block copolymer nanolayers for produced water treatment: the roles of polymer chain density and polymerization time on performance, J. Membr.Sci., 403-404 (2012) 250-260.
- [142] Lesjean, B., Ferre, V., Vonghia, E., Moeslang, H., Market and design considerations of the 37 larger MBR plants in Europe, Desalination and Water Treatment, 6 (2009) 227.
- [143] Gander, M., Jefferson, B., Judd, S., Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: A review with cost considerations, Sep. Purif. Technol., 18 (2000) 119-130.
- [144] Judd, S., The status of membrane bioreactor technology, Trends in Biotechnology, 26 (2008) 109-116.
- [145] Qua develops submerged UF membranes for MBRs, Membrane Technology, 2014 (2014) 6.
- [146] Zeman, L. J., Zydney, A. L., Microfiltration and ultrafiltration, Marcel-Dekker, New York, NY, 1996, str. 512.
- [147] Zeman, L. J., Zydney, A. L., Microfiltration and ultrafiltration, Marcel-Dekker, New York, NY, 1996, str. 544-549.
- [148] Lutz H., Ultrafiltration for Bioprocessing, Elsevier Ltd., Cambridge, 2015, str. 103-107.

- [149] Lutz H., Ultrafiltration for Bioprocessing, Elsevier Ltd., Cambridge, 2015. str.2.
- [150] Pujar, N. S., Zydney, A. L., Electrostatic effects on protein partitioning in size exclusion chromatography and membrane ultrafiltration, *J. Chromatogr. A*, 796 (1998) 229.
- [151] Van Reis R., Zydney A., Bioprocess membrane technology, *J. Membr. Sci.*, 297 (2007) 16–50.
- [152] Pekakis, P. A., Xekoukoulotakis, N. P., Mantzavinos, D. Treatment of textile dye-house wastewater by TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Water Res.*, 40 (2006) 1276-1286.
- [153] A.L. Ahmad, A. L., Puasa, S. W., Reactive dyes decolourization from an aqueous solution by combined coagulation/micellar-enhanced ultrafiltration process, *Chem. Eng. J.*, 132 (2007) 257–265.
- [154] Singh, R., *Membrane Technology and Engineering for Water Purification: Application, Systems Design and Operation*, 2nd ed., Elsevier, Oxford, 2015, str. 58-59.
- [155] Petrinić, I., Bajraktari, N., Hélix-Nielsen, C., Membrane technologies for water treatment and reuse in the textile industry, u: Rastogi, N. K., Cassano, A., Basile, A., *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications*, Elsevier Ltd, Cambridge, 2015, 537-547.

## 9. ŽIVOTOPIS

Iva Pavičić [REDACTED] Osnovnu školu Ksaver Šandor Gjalski završava 2008. godine, potom XVI. jezičnu gimnaziju 2013. godine u Križanićevoj ulici u Zagrebu.

Akadske godine 2013./2014. upisuje preddiplomski studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.