

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nina Čavarović

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nina Čavarović

OBRADA KOMUNALNE OTPADNE VODE S UF
MEMBRANAMA U OBLIKU RAVNE PLAhte

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Davor Dolar

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Davor Dolar

izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger

dr. sc. Lidija Furač

Zagreb, srpanj 2018.

*Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za fizikalnu kemiju, akademske godine 2017./2018.*



Vlada
Republike
Hrvatske

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

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

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



REPUBLIKA HRVATSKA
MINISTARSTVO ZAŠTITE
OKOLIŠA I ENERGETIKE



ministarstvo
obrazovanja i
sporta



FOND ZA ZAŠTITU OKOLIŠA I
ENERGETSKU UČINKOVITOST



HRZZ
Hrvatska zaklada
za znanost

Zahvaljujem se svom mentoru, doc. dr. sc. Davoru Dolaru na stručnim savjetima i vodstvu prilikom izrade ovog rada. Također veliko hvala na velikodušnoj pomoći, uloženom vremenu i strpljenju pri izvedbi i izradi ovog rada.

Hvala Marku Racaru, mag. ing. cheming na susretljivosti i što je pružio pomoć pri izradi završnog rada.

Najveće hvala mojoj obitelji, te ovaj rad posvećujem svojoj mami.

SAŽETAK

Zbog povećane potražnje vode, korištenje alternativnih vodnih resursa je važan problem u mnogim dijelovima svijeta. Reklamacija i ponovna upotreba komunalnih otpadnih voda smatra se izvedivom opcijom za ponovnu upotrebu pitke vode ili poljoprivrednog navodnjavanja. Iz tog razloga se smatra važnim provesti ekonomičnu i učinkovitu obradu komunalnih otpadnih voda. U te svrhe se koristi ultrafiltracija (UF) kao jedan od membranskih separacijskih tlačnih procesa.

Glavni cilj ovog rada bio je ispitati učinkovitost UF membrana prilikom obrade komunalne otpadne vode. Ultrafiltracija je provedena s pet membrana: GK pri 5 bar, PT pri 4 bar, PU pri 2 bar, PW pri 2 bar i MW pri 1,5 bar. Praćena je promjena protoka s vremenom. Praćene karakteristike bile su mutnoća, pH vrijednost, električna provodnost (κ), ukupni ugljik (TC), anorganski ugljik (IC), otopljeni organski ugljik (DOC) i kemijska potrošnja kisika (KPK) realnog uzorka komunalne otpadne vode iz Čakovca i dobivenog permeata. Sastav otpadne vode i sadržaj pojedinih tvari odredio se kvalitativnom i kvantitativnom analizom pomoću ionskog kromatografa kojim su određene prisutnost kationa (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , K^+) i aniona (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) te masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom kojim je određena prisutnost elemenata u tragovima (Li, Rb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Tl, Pb, U2, Al, Ti, V5, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, As). Dobiveni permeat zadovoljava granične vrijednosti propisane prema pravilniku o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda (NN 80/2013, NN 3/2016).

Ultrafiltracijskim postupkom obrade KOV-a zadovoljeni su zakonski uvjeti što potvrđuje učinkovitost UF membrana i UF kao učinkovit membranski separacijski proces prilikom obrade KOV-a.

Ključne riječi: ultrafiltracija, komunalna otpadna voda, membranski separacijski procesi

Treatment of municipal wastewater with UF flat sheet membranes

ABSTRACT

Due to increasing water demand, the use of alternative water resources is an important issue in many parts of the world. Reclamation and reuse of municipal wastewater is considered a feasible option for potable reuse or agricultural irrigation. For this reason, it is considered essential to carry out the economical and efficient treatment of municipal wastewater. For this purpose, ultrafiltration (UF) is used as one of the pressure-driven membrane separation processes.

The main aim of this paper was to examine the efficiency of the UF membranes during the treatment of municipal wastewater. Ultrafiltration was performed with five membranes: GK at 5 bar, PT at 4 bar, PU at 2 bar, PW at 2 bar and MW at 1,5 bar. There was a change in the flux over time. Monitored parameters include turbidity, pH value, electrical conductivity (κ), total carbon (TC), inorganic carbon (IC), dissolved organic carbon (DOC) and chemical oxygen demand (COD) of a real sample of municipal wastewater from Čakovec and the obtained permeate. The composition of the wastewater and the content of each substance was determined by qualitative and quantitative analysis using an ionic chromatograph to determine the presence of cations (Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ and Mg^{2+}) and anions (F^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , Br^- , Cl^- and PO_4^{3-}) as well as mass spectrometry with inductively coupled plasma to determine the presence of trace elements (Li, Rb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Tl, Pb, U2, Al, Ti, V5, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, As). The obtained permeate meets the limit values prescribed by the Ordinance on Limits of Wastewater Emissions (NN 80/2013, NN 3/2016).

The ultrafiltration of the KOV satisfied the legal requirements, which confirms the efficiency of the UF membranes and UF as an effective membrane separation process during KOV processing.

Key words: ultrafiltration, municipal wastewater, membrane separation process

Sadržaj

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Komunalne otpadne vode	2
2.1.1. Obrade komunalne otpadne vode.....	3
2.2. Membranski separacijski procesi.....	4
2.2.1. Tlačni membranski procesi:	6
2.2.2. Ultrafiltracija.....	7
2.2.3. Faktori koji utječu na ultrafiltraciju:	8
2.3. Membrane	9
2.3.1. Klasifikacija membrana	9
2.4. Membransko blokiranje	11
2.5. Obrada komunalne otpadne vode ultrafiltracijom	12
4. EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1. Materijali	15
3.1.1. Membrane	15
3.1.2. Uzorak.....	15
3.2. Aparatura za membransku obradu	16
3.2.1. Ostali uređaji za mjerenje	17
3.3. Ispitivanja	17
3.4. Postupak rada.....	18
4. REZULTATI I RASPRAVA	19
4.1. GK membrana.....	19
4.2. PT membrana.....	22
4.3. PU membrana	25
4.3. PW membrana	27
4.3. MW membrana.....	30
4.4. Usporedba UF membrana prilikom obrade KOV-a	32
5. ZAKLJUČAK	36
6. LITERATURA	38
7. POPIS SIMBOLA I OZNAKA	40
8. PRILOZI	42
9. ŽIVOTOPIS	44

1. UVOD

Nedostatak vode predstavlja sve veći globalni problem i samim time postaje jedan od ozbiljnijih izazova za znanstvenu zajednicu [1]. Brza urbanizacija s povećanjem potražnje za vodom i ispuštanja otpadnih voda pruža mogućnost oporabe (ponovne upotrebe) otpadnih voda. Velika količina odvodnje otpadnih voda i niska količina iscrpljene vode znači da ponovno korištenje otpadnih voda još uvijek ima veliki potencijal. Načela održivog razvoja i poslovanja nalažu osiguranje što manjih gubitaka sirovina, pa tako i svježih vode. Regeneracija i recirkulacija vode u proces te učinkovitija obrada otpadnih voda prije ispuštanja u okoliš metode su kojima se održivo poslovanje može ostvariti uz pozitivan ekonomski učinak [2].

Membranska obrada se koristi u mnogim primjenama za oporabu, zahvaljujući visokoj učinkovitosti odvajanja u odnosu na čestice, bakterije, ciste i u slučaju ultrafiltracije čak i virusa [3]. Ultrafiltracija (UF) se pokazala kao jedna od boljih metoda prilikom obrade otpadnih voda te danas zamjenjuje klasične separacijske postupke poput sedimentacije, taloženja, koagulacije, adsorpcije, itd [4].

Međutim, može se utjecati na performanse odvajanja membranskog sustava, a kvaliteta permeata može se smanjiti ili povećati pojavama kao što su oštećenja membrane, blokiranje membrane ili rastom mikrobioloških organizama. Stoga, kako bi se zajamčila dovoljno visoka kvaliteta permeata, učinkovitost odvajanja membranskog sustava mora biti procijenjena senzitivno, pouzdano i, ako je moguće, kontinuirano [3].

U cjelini, s napredovanjem u tehnologiji, otpadne vode mogu se tretirati tako da udovoljavaju najstrožim zahtjevima kvalitete i mogu se koristiti za bilo koju željenu svrhu, uključujući i opskrbu pitkom vodom.

U ovom radu ispitivana je obrada realne komunalne otpadne vode iz Čakovca ultrafiltracijom. Korišteno je pet komercijalno dostupnih UF membrana: GK, PT, PU, PW i MW. Glavna razlika između njih je bila u graničnoj molekularnoj masi (MWCO). S obzirom na različite MWCO otpadna voda je obrađivana na različitim tlakovima (od 5 do 1,5 bar). Za ulaznu vodu i za permeat praćeni su glavni parametri definirani zakonskim regulativama: mutnoća, električna provodnost (κ), pH vrijednost, anorganski ugljik (IC), ukupni ugljik (TC), otopljeni organski ugljik (DOC), kemijska potrošnja kisika (KPK), prisutnost kationa, aniona i elemenata u tragovima.

2. OPĆI DIO

2.1. Komunalne otpadne vode

Otpadne vode su vode koje su korištene u nekom procesu gdje je degradirana njihova kvaliteta zbog čega više ne mogu biti ponovno korištene ili ispuštene u okoliš prije odgovarajuće obrade [5]. Nastaju upotrebom vode iz brojnih vodoopskrbnih sustava za određene namjene, pri čemu dolazi do promjena njenih prvobitnih značajki: fizikalnih, kemijskih i mikrobioloških.

Otpadne vode dijele se na kućanske, industrijske i oborinske otpadne vode.

- Kućanske otpadne vode nastale su upotrebom sanitarnih trošila vode u kućanstvu, hotelima, uredima, kinima i u objektima industrijskih pogona.
- Industrijske otpadne vode nastale su upotrebom vode u procesu rada i proizvodnje, u industrijskim i drugim proizvodnim pogonima.
- Oborinske otpadne vode nastale su od oborina koje se više ili manje onečišćuju u doticaju s nižim slojevima atmosfere, površinama tla, krovovima i slično.

Grad s razvijenom industrijom ispušta industrijsku otpadnu vodu u gradsku kanalizacijsku mrežu gdje se miješa s kućanskim i oborinskim otpadnim vodama. Tako nastala smjesa naziva se komunalna otpadna voda. Ulja, sedimenti, virusi i bakterije, soli, hrana, tvari koje troše kisik, organska zagađivala i metali su najčešća onečišćivala komunalne otpadne vode. Njezine glavne karakteristike su turbiditet (mjera za mutnoću vode), pH vrijednost, κ , DOC, KPK, biokemijska potrošnja kisika (BPK₅), mjera za ukupni fosfor (TP), mjera za ukupni dušik (TN), suspendirane čestice i prisutnost teških metala [4].



Slika 2.1. Komunalna otpadna voda

2.1.1. Obrade komunalne otpadne vode

Klasična separacijska tehnika obrade komunalne otpadne vode se odvija u tri stupnja: primarna, sekundarna i tercijarna obrada [5].

Primarna obrada komunalnih otpadnih voda podrazumijeva uklanjanje komadnih, krutih, netopljivih tvari. Time se sprječavaju oštećenja i začepljenja sustava. Kao tzv. hvatače mehaničkih nečistoća se koriste rešetke i mreže. Pod primarnom obradom se smatra i primarna sedimentacija, točnije uklanjanje taložnih i plutajućih tvari uz dodavanje kemikalija (koagulanata, flokulanata), putem procesa koagulacije i flotacije.

Sekundarna obrada komunalnih otpadnih voda se odvija primjenom bioloških procesa pri čemu se smanjuje BPK₅, odnosno organska onečišćenja koja troše kisik. Kontroliranim dodavanjem i rastom posebnih mikroorganizama uz dodavanje potrebnoga kisika za oksidaciju smanjuju se organska onečišćenja na prihvatljivu razinu. Za sekundarnu obradu se koriste filtri s nasadenim mikroorganizmima, rotirajući biološki reaktori, procesi s aktivnim muljem.

Tercijarna obrada uključuje različite procese obrade koji se izvode nakon sekundarne obrade da bi se ispunili specifični zahtjevi kvalitete izlazne vode, ovisno o propisima odnosno o recipijentu u kojega se ispuštaju obrađene otpadne vode. Tercijarna obrada otpadnih voda može podrazumijevati uklanjanje suspendiranih tvari, otopljenih organskih spojeva, otopljenih anorganskih materijala, bakterija i virusa, odnosno dezinfekcija pomoću klora, ozona te ultraljubičastih zraka.

Membranske tehnologije preuzimaju dominantnu ulogu u obradi voda najrazličitijeg porijekla, a njihove prednosti nad klasičnim separacijskim tehnikama temelje se na sljedećim činjenicama [6]:

- učinkovitijem uklanjanju svih nepoželjnih komponenata otopljenih u vodi,
- prilagodbi membranskog sustava specifičnim potrebama i kapacitetu, lakom podizanju sustava na višu razinu, zauzimanju malog prostora i lakom postavljanju na bilo koji teren i
- stalnom smanjenju troškova (kapitalnih i operativnih).

Industrijske otpadne vode predstavljaju posebnu opasnost za okoliš, budući da nerijetko sadrže štetne i toksične tvari organskog i anorganskog podrijetla koje imaju izrazito negativan utjecaj na prijemnike takvih otpadnih voda. Osim što prilikom razgradnje troše kisik iz vode,

zagađivala organskog podrijetla mogu uzrokovati i akutno trovanje živih organizama, što posljedicu ima narušavanje osjetljive ravnoteže ekosustava. Zbog svega navedenog vrlo je važno posvetiti veliku pažnju obradi svih vrsta otpadnih voda te zadovoljiti maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) za ispuštanje u okoliš i prirodne vodonosnike [2].

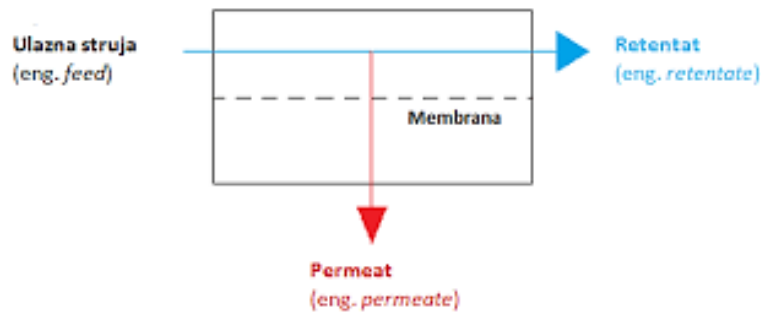
2.2. Membranski separacijski procesi

Membranske tehnologije obrade voda spadaju u najsuvremenije i ekološki održive („zelene“) tehnologije obrade voda, pitkih, industrijskih i otpadnih, koje svojom konkurentnošću sve više potiskuju klasične postupke obrade voda [7].

Nekada smatrani održivom tehnologijom samo za desalinizaciju, membranski procesi se sve više koriste za uklanjanje bakterija i drugih mikroorganizama, čestica i prirodnih organskih tvari, koji mogu prenijeti boju, okuse i mirise u vodu i reagirati s dezinficijensima kako bi se oblikovali dezinfekcijski nusprodukti [8]. Također, membranski procesi su pogodni za uklanjanje velikog broja organskih i anorganskih tvari prisutnih u otpadnim vodama farmaceutske industrije.

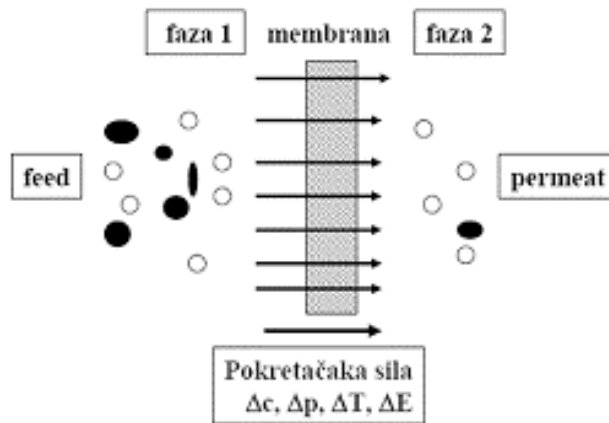
Prednosti membranske separacije su kontinuirana provedba, manji energetske troškovi, lako se kombinira s drugim separacijskim procesima, separacije se izvodi pri blagim uvjetima, membranska svojstva su varijabilna i mogu se podešavati te nema potrebe za aditivima. Membranski postupci kao i svi procesi imaju i svoje mane. Nedostatci su im visoka cijena, kratak životni vijek (između 5 i 10 godina), niska selektivnost, dolazi do koncentracijske polarizacije te taloženje materijala na površini i/ili u porama, što izaziva promjenu radnih svojstava membrane [2].

Membranska operacija definira se kao operacija gdje se pomoću membrane ulazna struja (pojna kapljevina, „*feed*“) dijeli na dvije struje: permeat, dio ulazne struje koji je prošao kroz membranu (npr. čista voda), i retentat, dio ulazne struje koji je membrana zadržala (koncentrat, koncentrirana otopina) kao što je prikazano na [Slici 2.2](#).



Slika 2.2. Shematski prikaz membranskog separacijskog procesa

Separacija u membranskim procesima rezultat je razlike u transportu kemijskih vrsta kroz membransku međufazu. Membrana je osnovni element svake membranske operacije i separacijski učinak bilo kojeg membranskog postupka ovisi o svojstvima i ponašanju membrane. Prijenos kroz membranu događa se kao rezultat pokretačke sile koja djeluje na membranu točnije pokretačka sila razdvaja permeat od retentata kao što je prikazano na *Slici 2.3.* [9].



Slika 2.3. Shematski prikaz dvofaznog sustava razdvojenog membranom

U mnogim je slučajevima brzina permeacije kroz membranu proporcionalna pokretačkoj sili, tj. postoji veza fluks - pokretačka sila koja se može opisati fenomenološkom jednadžbom. Proporcionalnost između fluksa (J) i pokretačke sile dana je:

$$J = -A \frac{dX}{dx} \quad (1)$$

gdje je: A - fenomenološki koeficijent, a dX/dx - pokretačka sila izražena kao gradijent od X (temperatura, koncentracija, tlak) duž koordinate x okomite na transportnu barijeru [7].

Membranski separacijski postupci razlikuju se prema pokretačkoj sili, gradijentu tlaka, gradijentu koncentracije, gradijentu temperature i gradijentu električnog potencijala (*Tablica 2.1.*) [9].

Tablica 2.1. Klasifikacija membranskih procesa prema pokretačkoj sili [6]

Gradijent tlaka	Gradijent koncentracije	Gradijent temperature	Gradijent električnog potencijala
Mikrofiltracija (MF)	Pervaporacija	Termo-osmoza	Elektro-dijaliza
Ultrafiltracija	Plinska separacija	Membranska destilacija	Elektro-osmoza
Nanofiltracija (NF)	Permeacija parom		Membranska elektroliza
Reverzna osmoza (RO)	Dijaliza		
Piezodijaliza	Difuzijska dijaliza separacija posredovana nosačem		

2.2.1. Tlačni membranski procesi:

Tlačni membranski procesi, s pokretačkom silom razlike tlaka, su najčešće primjenjivani procesi u obradi voda. U tlačne membranske procese spadaju MF, UF, NF i RO i njihove osnovne karakteristike prikazane se u *Tablici 2.2.*

Tablica 2.2. Tlačni membranski procesi

Membranski postupak	Područje tlakova (bar)	Mehanizam separacije	Veličina pora (nm)	Područje flukseva ($L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$)
MF	0,1-2,0	isključenje prema veličini	>50	>50
UF	1,0-5,0	isključenje prema veličini	20-50	10-50
NF	5,0-20,0	isključenje prema veličini, interakcija membrana-otopina, isključenje nabojem	<2	1,4-12
RO	10,0-60,0	isključenje prema veličini, interakcija membrana-otopina	<2	0,05-1,4

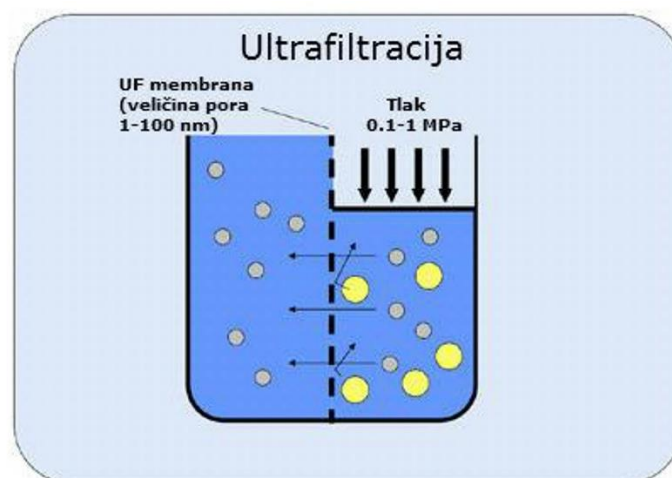
Osnovna razlika između njih je vrsta upotrijebljenih membrana, veličini pora i tlaku koji je potrebno primijeniti kako bi došlo do uspješne separacije [4].

Pokretačka sila je radni tlak i on uzrokuje da otapalo i različite molekule otopljenih tvari prolaze kroz membranu, dok druge molekule ili čestice ne prolaze, tj. budu odbijene do određenog stupnja, ovisno o strukturi membrane. Redom od mikrofiltracije do reverzne osmoze, veličina separiranih čestica ili molekula se smanjuje, a time i veličina pora u membranama mora biti manja. To znači da otpor prijenosu tvari, koje pružaju membrane, raste, a radni tlak koji treba primijeniti mora biti veći da se dobije isti fluks [7].

2.2.2. Ultrafiltracija

Ultrafiltracijom se uklanjaju tvari veće molekulske mase, koloidne čestice, organske i anorganske polimerne molekule. Organske tvari s manjom molekulskom masom i ioni kao što su natrij, kalcij, magnezijev klorid i sulfat se ne uklanjaju. Zbog uklanjanja tvari samo veće molekulske mase, diferencijalni osmotski tlak na površini membrane je neznatan. Zbog toga su niskotlačni uvjeti učinkoviti za postizanje visokih protoka kod UF membrana. Protok membrane, J , je definiran kao količina permeata proizvedena po jedinici površine membrane po jedinici vremena, točnije izražavamo ga u jedinici $L m^{-2} h^{-1}$ (LMH) [9,10].

Ultrafiltracija spada pod separacijske tlačne membranske procese. Membrane za ultrafiltraciju su veličina pora između 1 - 100 nm, čime se omogućuje zadržavanje spojeva s molekulskom masom od 1000 do 500 000 Da uz primjenu tlaka od 0,1 do 1 MPa kao što je prikazano na *Slici 2.4*.



Slika 2.4. Shematski prikaz ultrafiltracije

Iako je UF vrlo efikasna u uklanjanju makromolekula, efikasnost ove metode je vezana uz vrstu materijala membrane [11].

Ultrafiltracija se prije svega koristi za koncentriranje makromolekulnih otopina u kojima trebaju biti zadržane velike molekule, dok male molekule (otapalo) slobodno prolaze kroz membrane [7].

Zbog mogućnosti uklanjanja molekula veće molekulske mase često se koristi kao predtretman prije reverzne osmoze i time omogućuje učinkovito eliminiranje organskih molekula velikih molekulskih masa odgovornih za onečišćenje RO membrana [11].

Osim u obradi otpadnih voda, ultrafiltracija se koristi u metalurgiji, tekstilnoj industriji, koncentriranje voćnih sokova i alkoholnih pića, farmaceutskoj industriji, prehrambenoj industriji, industriji mlijeka točnije separaciji mliječnih komponenti [4].

Ultrafiltracija se u osnovi ne razlikuje od reverzne osmoze, mikrofiltracije ili nanofiltracije, osim u pogledu veličine molekula koje zadržava. Kada se strateški kombinira s drugim tehnologijama pročišćavanja, UF je idealna za uklanjanje koloidnih čestica kao i makromolekula[8].

2.2.3. Faktori koji utječu na ultrafiltraciju:

1. Brzina strujanja otopine:

Brzina propusnosti permeata povećava se s brzinom strujanja otopine preko površine membrane. Brzina strujanja je kritična za tekućine koje sadrže suspendirane čestice. Veća brzina strujanja zahtjeva i veću potrošnju energije i veće pumpe. Povećanje brzine strujanja smanjuje onečišćenja na površini membrane. Općenito, za optimalnu brzinu strujanja uzimamo u obzir snagu pumpe i brzinu propusnosti permeata.

2. Radni tlak:

Brzina permeacije je izravno proporcionalna primijenjenom tlaku preko površine membrane. Međutim, zbog povećane obrade i stlačivanja radni tlak rijetko prelazi 7 bar i obično su između 2 i 5 bar.

3. Radna temperatura:

Brzina permeacije se povećava s porastom temperature. Međutim, temperatura inače nije kontrolirana varijabla. Važno je znati utjecaj temperature na protok membrane kako

bi razlikovali smanjenje brzine permeacije od pada temperature, kao i zbog učinka na ostale parametre [10].

2.3. Membrane

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

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

$$R = \frac{c_u - c_p}{c_u} = 1 - \frac{c_p}{c_u}, \quad (2)$$

gdje je c_u - koncentracija ulazne otopine, a c_p -koncentracija permeata [12].

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

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

2.3.1. Klasifikacija membrana

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

i. mehanizam separacije:

- 1) separacija temeljena na razlici u veličini čestica i veličini pora membrane, tzv. efekt prosijavanja - radi se o poroznim membranama koje mogu imati makropore čija je veličina >50 nm i nanopore (mezopore) veličine 2-50 nm,
- 2) separacija koja se temelji na razlici u topljivosti i difuzivnosti materijala membrane i otopine koja dolazi u kontakt s membranom – tzv. mehanizam otapanja/difuzije i
- 3) separacija koja se temelji na razlici u naboju čestica koje treba separirati (elektrokemijski učinak).

ii. fizikalna morfologija:

- 1) anizotropne membrane (različite poroznosti po poprečnom presjeku membrane, tanki aktivni gornji sloj, tzv. skin i podloga znatno veće poroznosti) - tlačni membranski procesi
 - a) asimetrične (od jednog materijala) - složeni način pripreme membrana; najbolji rezultati: celulozni acetat, aromatski poliamidi (PA), celulozni esteri i poliimidi
 - b) sastavljene (kompozitne)
- 2) izotropne membrane –jednake poroznosti po cijelom presjeku

iii. kemijska priroda:

- 1) organske (polimerne) – dominiraju; polimerni materijali:
poli(eter-sulfon)/polisulfon (PES/PSf), poli(vinilidenfluorid) (PVDF), poliakrilonitril (PAN), celulozni esteri (celulozni acetat), polimid/poli(eterimid), alifatski PA, polietereeterketon
- 2) anorganske – većim dijelom keramičke (Al_2O_3 i ZrO_2)

iv. geometrija:

- 1) ravne membrane (plosnate, u obliku plahte),
- 2) cilindrične/cijevne ($2r > 3$ mm) i
- 3) šupljikava vlakanca ($2r < 3$ mm) [12].

Osnovni moduli membrana kod obrade otpadne vode su: membrane u obliku ploče/ploča i okvir (eng. *plate and frame*), ravna plahta (eng. *flat sheet* (FS)), šuplja vlakna (eng. *hollow fibre* (HF)) i (multi)tubularni/cijevni modul (MT) [13].

Pod modulom se smatra najmanja praktična jedinica koja sadrži jednu ili više membrana i potpornu građu [7].

Ultrafiltracija se koristi za uklanjanje svih koloidnih čestica (0,01 do 1,0 μ m) iz vode. Veličina pora u UF membrani uglavnom je odgovorna za određivanje vrste i veličine uklonjenih zagađivala. Općenito, veličina pora kreće se od 0,005 do 0,1 μ m.

Proizvođači ultrafiltracijskih membrana klasificiraju svaku UF membranu pomoću MWCO, što je grubo mjerenje veličine zagađivala uklonjenih određenom UF membranom. MWCO je definiran kao molekulska masa komponente koju membrana može zadržati najmanje 90% [9].

Tvari molekulske mase od 100 000 Da imaju veličinu od oko 0,05 do oko 0,08 μm u promjeru. UF membrane se upotrebljavaju gdje je nužno ukloniti sve koloidne čestice (uključujući većinu patogenih organizama) i time se uklanja većinu zamućenja iz vode [8].

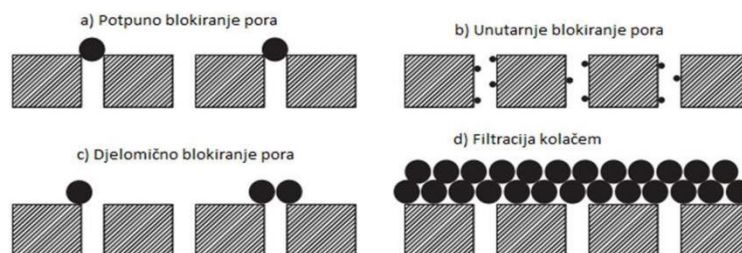
2.4. Membransko blokiranje

Blokiranje membrana je najveći problem u efikasnosti membranskih postupaka. Blokiranje membrana uzrokuje pogoršanje i kvantitete i kvalitete obrađene vode. Kada dođe do blokiranja površine membrane, dolazi do pada protoka što dovodi do povećanja operacijskih troškova zbog potražnje energije, kemijskog čišćenja, smanjenja trajanja membrana i dodatnog rada na održavanju [9].

Membransko blokiranje može se definirati kao proces koji rezultira gubitkom svojstva membrana zbog taloženja suspendiranih ili otopljenih tvari na površinu membrane [14].

Postoje 4 mehanizma membranskog blokiranja (*Slika 2.5.*):

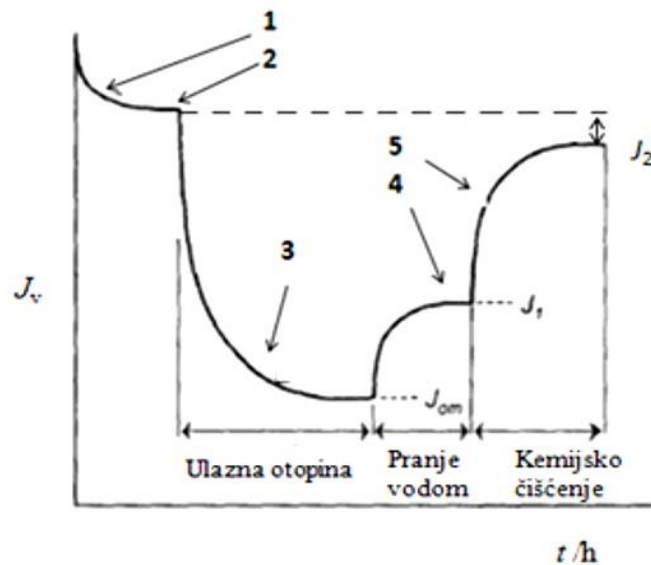
- 1) potpuno blokiranje pora,
- 2) unutarnje blokiranje pora,
- 3) djelomično blokiranje pora i
- 4) filtracija kolačem.



Slika 2.5. Shematski prikaz mehanizama blokiranja

Slika 2.6. prikazuje faze obrade otpadne vode membranskim procesima. Prva faza (1) je tlačna predobradba tzv. „zbijanje membrane“ s ciljem stabilizacije protoka membrana. U drugoj fazi (2) se određuje protok čiste vode, J_0 pri radnom tlaku. Treću fazu (3) može se

podijeliti na dva dijela. Prvi dio se temelji na blokiranju pora, koji je odgovoran za početni pad protoka permeata, a drugi je zasnovan na formiranju kolača, što je uzrok dugoročnog postupnog pada protoka. Do pada protoka dolazi zbog adsorpcije otopljene tvari iz otpadne vode. Četvrta faza (4) predstavlja pranje membrane vodom, a peta (5) pranje membrane kemijskim sredstvom tzv. kemijsko pranje. Takav način rada omogućava lako određivanje reverzibilnosti blokiranja. Ukoliko se protok nakon kemijskog pranja ne vrati na početnu vrijednost (J_0) riječ je o ireverzibilnom blokiranju, a ukoliko se vrati na J_0 pojavljuje se reverzibilno blokiranje.



Slika 2.6. Protokol proučavanja blokiranja

2.5. Obrada komunalne otpadne vode ultrafiltracijom

Sousa i sur. [15] koristili su UF za uklanjanje otopljenih i koloidnih čestica iz sekundarnog efluenta otpadne vode u postrojenju za pročišćavanje otpadnih voda (WWTP) u tvornici za proizvodnju papira. Cilj je bio reciklirati otpadnu vodu iz tvornice papira. Pristup je bio ispitati i modelirati pad protoka permeata koji nastaje kao rezultat membranskog blokiranja. UF eksperimenti su provedeni s UF membranom od poli(eter-sulfona) (PES), s MWCO od 10 kDa, u obliku ravne plahte s aktivnom površinom od 154,8 cm². UF membrane testirane u ovoj studiji bile su od Syndera filtration™ (Vacaville, CA-USA). Karakteristike ispitivane otpadne vode dane su u **Tablici 2.3.**

Prije ultrafiltracije otpadna je voda konvencionalno filtrirana s ciljem uklanjanja velikih suspendiranih čestica kako bi se spriječilo preuranjeno blokiranje pora u membrani. Na početku eksperimenta je određivana permeabilnost destilirane vode (2 h) kako bi okarakterizirali ispitivanu membranu. Slijedilo je ispitivanje blokiranja membrane radi

određivanja ultrafiltracijske učinkovitosti u različitim radnim uvjetima. Primijenjeni transmembranski tlak bio je 1-3 bar i protok 1,5-4,5 L min⁻¹, pri konstantnoj temperaturi (22 ± 0,5 °C).

Tablica 2.3. Karakteristike ispitivane otpadne vode iz tvornice papira

Parametar	Mjerna jedinica	Vrijednost
Mutnoća	NTU	256,4
KPK	mg L ⁻¹	726
Ukupni dušik	mg L ⁻¹	3,3
Suspendirane čestice	g L ⁻¹	0,1986
Sedimentirane čestice	ml L ⁻¹	3,5
DOC	mg L ⁻¹	/
Električna vodljivost	mS cm ⁻¹	3,62
pH	/	7,66
Temperatura	°C	24,0
Veličina čestica	Nm	188,7-3499,03

Ultrafiltracija je smanjila KPK za 54,36% što ukazuje da je znatan udio organske tvari koloidan. Ukupni dušik je smanjen s 1,7 na 1,1 mg L⁻¹ (uklanjanje 64%). Suspendirane čestice gotovo su potpuno uklonjene uz smanjenje od 99,2%, a mutnoća za 99,5%. Veličina čestica je smanjena s raspona od 5499,1-188,7 nm do 334,2-99,1 nm. Organske koloidne čestice su djelotvorno uklonjene. Koncentracija DOC-a smanjena je za manje od 15%, a vodljivost za manje od 14%. Moguće objašnjenje za ovaj rezultat je da UF proces ne može ukloniti komplekse elektrolita otopljenih i koloidnih tvari. Najbolji uvjeti za UF koji pružaju najveći fluks su tlak od 3 bar i protok od 4,5 L min⁻¹ na 22,0 ± 0,5 °C. Moglo se zaključiti da je UF primjenjiva za proizvodnju vode koja se može ponovno upotrijebiti u različitim procesima proizvodnje papira. Modeliranje membranskih procesa je od interesa jer pomaže odabiru prikladnog transmembranskog tlaka i protoka. To je pozitivno s operativne točke gledišta, jer manipulacijom radnih uvjeta moguće je postići bolju kontrolu procesa obrade membrana.

U radu Căilean i sur. [16], sekundarni efluent otpadne vode iz Iasi postrojenja za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda (MWWTP) obrađen je ultrafiltracijom s UF membranama od 4 i 6 kDa (ESP04 i EM006), pri različitim uvjetima tlaka (1-2,5 bar) i vremenu

razdoblja (1-4 h). S obzirom na tehničke izvedbe procesa ultrafiltracije, slijedile su dvije glavne smjernice: prvo, procjena produktivnosti membrane obzirom na fluks permeata, faktor smanjenja volumena (VRF) i indeksa blokiranja (I_b) i drugo, procjena kvalitete permeata uz različite pokazatelje kakvoće vode: mutnoću, KPK, ukupni organski ugljik (TOC), fenolni spojevi (PHE), TN, TP, ukupni Fe, Cr, Cu^{2+} i Zn^{2+} . Pozivajući se na kvalitetu permeata, rezultati su pokazali da membrana EM006 može bolje zadržati ispitivana zagađivala, osobito u slučaju kratkih testova (1 h). Međutim, za 4 h testove, ESP04 daje konstantniju kvalitetu permeata. Najbolji učinci uklanjanja dobiveni su za tlakove 1,5 i 2 bar. Krute tvari su zadržane u potpunosti s obje membrane. Efekti uklanjanja značajno variraju ovisno o tlaku, vremenu i MWCO, ali najbolji učinci uklanjanja registrirani za nebiorazgradive spojeve su do 50% za KPK, 60% za TOC i 100% za PHE. Spojevi koji sadrže dušik nisu pokazali značajno uklanjanje, dok su one koje sadrže fosfor uklonjene do 30%. Nadalje, ispitivane koncentracije metalnih iona, nakon UF, ukazuju na razne proporcije zadržavanja: Fe do 80%, Cr do 25%, Cu do 30% i Zn do 40%, što se može pripisati obliku čestica u spojevima koji sadrže te katione. Kvaliteta permeata uspoređena je s MDK u postojećem zakonodavnom okviru za Sjedinjene Američke Države i Španjolsku. Studija je pokazala da je moguća regeneracije vode ultrafiltracijom sekundarnog efluenta otpadne vode iz MWWTP-a, ali posebnu pažnju zahtijevaju spojevi koji sadrže dušik i nitrata u koncentracijama koje premašuju MDK.

U radu Acero i sur. [17] sekundarne uzorke otpadne vode uzorkovali su na postrojenju za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda lociranog u Mostoles-u (Madrid, Španjolska). Efluent je membranski obrađen s komercijalnim UF membranama: GH, GK, PT i PW s vrijednostima MWCO od 1000, 2 000, 5 000 i 20 000 Da kao i s četiri NF membrane: DL, CK, DK i HL MWCO raspona od 150-300 Da. Upotrijebljene komercijalne membrane bile su u obliku ravne plahte tvrtke GE Osmonics (Florida, SAD), s efektivnom površinom od 28 cm². Faktor zadržavanja je neznatno različit za UF ili NF membrane:

- 1) UF: mutnoća > apsorbanacija na 254 nm > KPK > TOC \approx fosfor >> dušik,
- 2) NF: apsorbanacija na 254 nm > fosfor \approx KPK > TOC > mutnoća > dušik.

Rezultati uklanjanja su: 52-67% za KPK, 48-59% za TOC, 83-89% mutnoća, 14-36% za TN i 57-62% za TP. Zaključno, NF membrane imaju veću eliminaciju sadržaja organske tvari, prisutne u efluentu otpadne vode, jer za razliku od UF membrana imaju niže vrijednosti MWCO (propuštaju sitnije čestice).

4. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Membrane

U ovom radu ispitivana je učinkovitost pet različitih UF membrana pri obradi komunalne otpadne vode. Dobavljene su od proizvođača GE Water & Process Technologies (Nizozemska). Izrađene su od različitih polimernih materijala (PA, PES/PS, PAN), a jedna od osnovnih razlika im je MWCO. Korištene UF membrane su GK, PT, PU, PW i MW te su njihove glavne karakteristike od strane proizvođača prikazane u **Tablici 3.1.** Raspon vrijednosti MWCO je 3 000-50 000. U tablici su također dani radni tlakovi korišteni u ovom radu.

Tablica 3.1. Svojstva ispitivanih UF membrana od proizvođača [18]

Membrana	Materijal	MWCO	Maksimalni radni tlak / bar	Dozvoljena pH vrijednost	Tipičan fluks / bar LMH /bar	Radni tlak / bar
GK	PA	3 000	27	1-11	28,9/5,17	5,0
PT	PES/PSf	5 000	10	1-11	153/3,45	4,0
PU	PES/PSf	10 000	10	1-11	144/2,07	2,0
PW	PES/PSf	20 000	10	1-11	144/2,07	2,0
MW	PAN	50 000	7	2-9	299/1,38	1,5

3.1.2. Uzorak

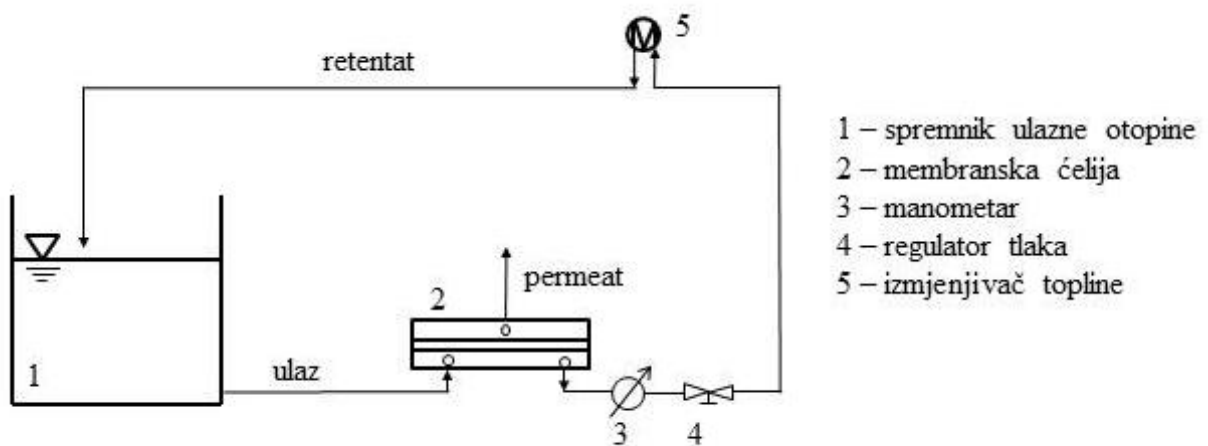
U ovom radu obrađivala se komunalna otpadna voda uzorkovana iz pročištača otpadnih voda aglomeracije Čakovec (Međimurske vode d.o.o.) prikazan na **Slici 3.1.** Pod sustav odvodnje otpadnih voda aglomeracije Čakovec spadaju Grad Čakovec, naselja Savska Ves, Šenkovec, Mihovljan, Mačkovec, Strahoninec, Nedelišće, Novo Selo Rok, Krištanovec, Ivanovec, Pribislavec, Knezovec, Dunjkovec, Pretetinec, Trnovec, Macinec, Črečan, Parag, Slakovec, G. Hrašćan, G. Kuršanec, Pušćine, Brezje, Lopatinec, Slemenice, Žiškovec, Zasadbreg, dio Vučetinca i dio Pleškovca. Komunalne otpadne vode gospodarstva i kućanstva, tehnološke otpadne vode gospodarstva te oborinske otpadne vode s površina prometnica i ostalih slivničkih površina, odvođe se zajedničkim kanalizacijskim sustavom na pročištač otpadnih voda u Čakovcu. Udio industrijske otpadne vode u ispitivanoj komunalnoj vodi iznosi 1/3, dok preostale 2/3 dolaze iz kućanstva. Voda je uzorkovana nakon grubih rešetki i pjeskolova/mastolova označeno na **Slici 3.1.** s crvenim kružićem.



Slika 3.1. Pročistač otpadnih voda aglomeracije Čakovec

3.2. Aparatura za membransku obradu

Ispitivanja su provedena pomoću aparature koja se sastojala od: Sepa CF II ćelije (Sterlitech corporation, USA) s križnim tokom, Hydracell DO3SASGSSSCA pumpa (Wanner Engineering Inc., Minneapolis, MN, USA) i izmjenjivač topline Danfoss XG10. Površine membrana iznosile su 138 cm². Kapljevina se potiskivala pomoću pumpe prema membrani koja je zadržavala retentat, a propuštala je permeat. Manometrom se pratio tlak.



Slika 3.2. Aparatura za ultrafiltracijsku obradu

3.2.1. Ostali uređaji za mjerenje

Za određivanje mutnoće korišten je turbidimetar Turb 430 IR/ Set (WTW, Njemačka). Električna provodnost, κ , [$\mu\text{S cm}^{-1}$] i pH vrijednost određivane su multimetrom HandyLab 680 (SI Analytics, Njemačka).

Analizator ugljika, TOC-V_{ws} (Shimadzu, Japan), se koristio za određivanje masene koncentracije IC-a (mg C L^{-1}), TC-a (mg C L^{-1}) i DOC-a (mg C L^{-1}). Kako bi dobili DOC potrebno je uzorak provući kroz 0,45 μm filter, te se vrijednost DOC izračuna oduzimanjem koncentracije IC i TC. Metoda mjerenja na TOC-V_{ws} zasniva se na kombiniranoj oksidaciji uzorka pri povišenoj temperaturi od 80 °C pomoću persulfata i UV zračenja. Persulfat se koristi jer je fotosenzibilan i jer zakiseljava uzorak na pH=2. Ugljik u vodenim uzorcima oksidira u CO₂ koji se detektira pomoću neraspršujućeg infracrvenog detektora [19].

Vrijednost KPK, [$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$], određivana je spektrofotometrom, Hach Lange DR3900 (Njemačka). Za digestiju su se koristile kivete mjernog ranga 5,0 - 60 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ u koje je stavljeno 2 mL uzorka u otopinu za digestiju. Digestija se odvijala u začepljenim kivetama u termostatu HT 200S (Hach Lange, Njemačka) i grijane 15 min na 170 °C.

Svim ulaznim uzorcima te permeatima određivana je koncentracija elemenata u tragovima (Li, Rb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Tl, Pb, U, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, As) pomoću masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS, Element 2, Thermo Finnigan, Bremen, Njemačka). Uzorci za analizu su pripremljeni u prethodno očišćenim polietilenskim tubama dodavanjem 100 μL koncentrirane HNO₃ i 50 μL unutarnjeg standarda u 5 mL alikvota uzorka.

Pomoću ionskog kromatografa DIONEX ICS-3000 (ThermoFischerScientific, SAD) provedena je kvalitativna i kvantitativna analiza kojima je određena prisutnost kationa (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺) i aniona (F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻).

3.3. Ispitivanja

Provedena su analitička ispitivanja: mutnoće, električne provodnosti, pH, TC, IC, DOC, KPK, kationa, aniona i elemenata u tragovima za uzorke ulazne komunalne otpadne vode te permeata nakon ispitivanih UF membrana. Također mjeren je protok čiste demineralizirane vode, otopine realnog uzorka i vode za ispiranje membrane za svih 5 komercijalnih UF membrana pri različitim primijenjenim tlakovima. Točnije za GK pri 5,0 bar, PT pri 4,0 bar, PU pri 2,0 bar, PW pri 2,0 bar i MW pri 1,5 bar.

3.4. Postupak rada

Prije početka rada pripremljene su membrane odgovarajućih dimenzija te su postavljene u membransku jedinicu. Membrana je postavljena na razdjeljnik (eng. *feed spacer*) čija je uloga osiguravanje turbulentnog strujanja kako bi se koncentracijska polarizacija svela na što je moguće manju mjeru. Membrana je isprana sa 7 L demineralizirane vode kako bi se uklonio konzervans. Potom je napravljena tlačna predobrada membrana kojoj je svrha stabilizirati fluks vode permeata propuštanjem demineralizirane vode kroz membranu pri navedenim tlakovima u vremenskom razdoblju od sat vremena, uz recirkulaciju, pri temperaturi $25,0 \pm 0,1$ °C. Recirkulacija je postignuta vraćanjem retentata u spremnik ulazne otopine. Protok permeata je praćen vaganjem mase permeata na tehničkoj vagi KERN 440-35A (Njemačka) u vremenskim intervalima od jedne sekunde. Tijekom pokusa brzina strujanja ulazne struje iznosila je oko 3 L min^{-1} (brzine $0,75 \text{ m s}^{-1}$).

Slijedila je obrada realne komunalne otpadne vode s ispitivanim komercijalnim UF membranama u trajanju od 2 h. Protok permeata praćen je vaganjem mase.

Nakon obrade realne komunalne otpadne vode slijedilo je pranje membrana s demineraliziranom vodom u trajanju od 30 min, te je mjeren protok.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je ispitati učinkovitost UF membrana prilikom obrade realnog uzorka komunalne otpadne vode. Izabrano je pet UF (GK, PT, PU, PW, MW) membrana. Svaku membranu karakterizira različit MWCO i veličina pora. To utječe na njihovu selektivnost koja je definirana faktorom zadržavanja i produktivnošću, definiranu fluksom. Tijekom obrade pratili su se mutnoća, električna provodnost, pH, TC, IC, DOC, KPK, kationi, anioni, elementi u tragovima te fluks za realnu komunalnu otpadnu vodu i permeat nakon ispitivanih UF membrana.

Za svaku UF membranu korištena je ista komunalna otpadna voda no zbog mogućih promjena u sastavu otpadne vode zbog stajanja ulazna komunalna otpadna voda je okarakterizirana prije svakog pokusa.

U nastavku rada biti će prikazani parametri koji su značajni za obradu otpadne vode ili su njihove vrijednosti iznad MDK vrijednosti definirane zakonskim regulativama za ispuštanje otpadne vode u površinske vode [20,21]. Tijekom rada praćene su koncentracije elemenata u tragovima te njihove koncentracije u otpadnoj vodi, za sve ispitivane membrane, nisu prelazile MDK vrijednosti te su prikazane u *Prilozima 8.1.-8.3.*

4.1. GK membrana

U *Tablici 4.1.* prikazane su vrijednosti KOV-a i permeata, te faktori zadržavanja za GK membranu. Komunalnu otpadnu vodu koja je korištena za GK membranu karakteriziraju velika mutnoća (14,30 NTU), relativno velik sadržaj ukupnog ugljika (90,18 mg C L⁻¹), KPK u iznosu od 52,10 mg O₂ L⁻¹, velika koncentracija klorida (60,7 mg L⁻¹), nitrita (3,19 mg L⁻¹) i nitrata (363,6 mg L⁻¹).

Mutnoća otopine se smanjila nakon prolaska kroz GK membranu u odnosu na početnu vrijednost točnije s 14,30 NTU na 0,04 NTU odnosno za 99,72 %. Veliko smanjenje mutnoće potvrđuje veliku efikasnost UF membrana za uklanjanje koloida i suspendiranih tvari koje uzrokuju mutnoću [15,22]. Električna provodnost se smanjila za samo 17,74 %. Razlog slabog smanjenja električne provodnosti je velika veličina pora UF membrana koje nisu u mogućnosti zadržati ionsku vrstu iz voda [15,23]. Vrijednost pH se malo povećala (na 8,30) no ostala je u vrijednostima koje su dopuštene za ispuštanje otpadne vode u površinske vode (6,5-9,0) [20,21]. Sadržaj organskih tvari prikazan je s TC, DOC i KPK koji su iznosili 90,18 mg C L⁻¹, 12,98 mg C L⁻¹ odnosno 52,10 mg O₂ L⁻¹. TC i DOC su smanjeni za 22,78 % odnosno 16,33 %, dok je KPK smanjen za zadovoljavajućih 72,74 %, tj. na 14,20 mg O₂ L⁻¹. Kloridi i nitriti, parametri koju ne zadovoljavaju granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u otpadnim

vodama, nisu smanjeni s GK membranom. Koncentracija nitrata je smanjena za 76,27 % odnosno na 86,3 mg L⁻¹ no i dalje ne zadovoljava zakonske regulative. S obzirom na karakteristike UF membrana značajno smanjenje aniona nije bilo niti za očekivati. Što se tiče prisutnih elemenata u tragovima svi zadovoljavaju zakonske regulative za ispuštanje otpadne vode u površinske vode, osim ukupnog fosfora kojeg na ulazu ima 2,024 mg L⁻¹ [20,21]. Nakon prolaska kroz GK membranu koncentracija fosfora se smanjuje na zakonski dopuštenu vrijednost koja iznosi 1,356 mg L⁻¹.

Tablica 4.1. Karakteristike KOV-a, permeata i faktori zadržavanja za ispitivanu GK membranu

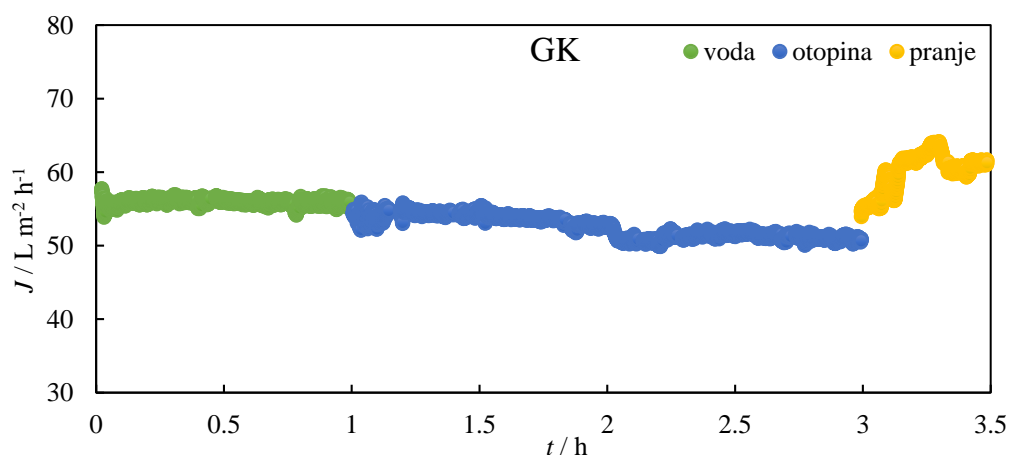
PARAMETAR	KOV	Permeat	R / %
Mutnoća [NTU]	14,30	0,04	99,72
κ , [$\mu\text{S cm}^{-1}$]	761	626	17,74
pH	7,68	8,30	8,07
TC [mg C L ⁻¹]	90,18	69,64	22,78
IC [mg C L ⁻¹]	77,20	58,75	23,90
DOC [mg C L ⁻¹]	12,98	10,86	16,33
KPK [mg O ₂ L ⁻¹]	52,10	14,20	72,74
Kationi [mg L⁻¹]			
Li ⁺	n.a.	n.a.	/
Na ⁺	23,0	19,5	15,22
NH ₄ ⁺	6,12	4,91	19,77
K ⁺	7,84	6,33	19,26
Mg ²⁺	20,9	18,1	13,40
Ca ²⁺	53,8	45,4	15,61
Anioni [mg L⁻¹]			
F ⁻	n.a.	n.a.	/
Cl ⁻	60,7	59,6	1,81
NO ₂ ⁻	3,19	3,25	1,88
Br ⁻	n.a.	n.a.	/
NO ₃ ⁻	363,6	86,3	76,27
PO ₄ ³⁻	17,42	10,5	39,72
SO ₄ ²⁻	55,4	36,7	33,75

Fluks za GK membranu praćen je tijekom cijelog pokusa (*Slika 4.1.*), a sastojao se od sljedećih koraka. Prvi dio (0-1 h) bio je stabilizacija fluksa membrane na radnom tlaku s demineraliziranom vodom. Slijedila je obrada komunalne otpadne vode u trajanju od 2 h, te zadnji korak ispiranje membrana demineraliziranom vodom u trajanju od 30 min.

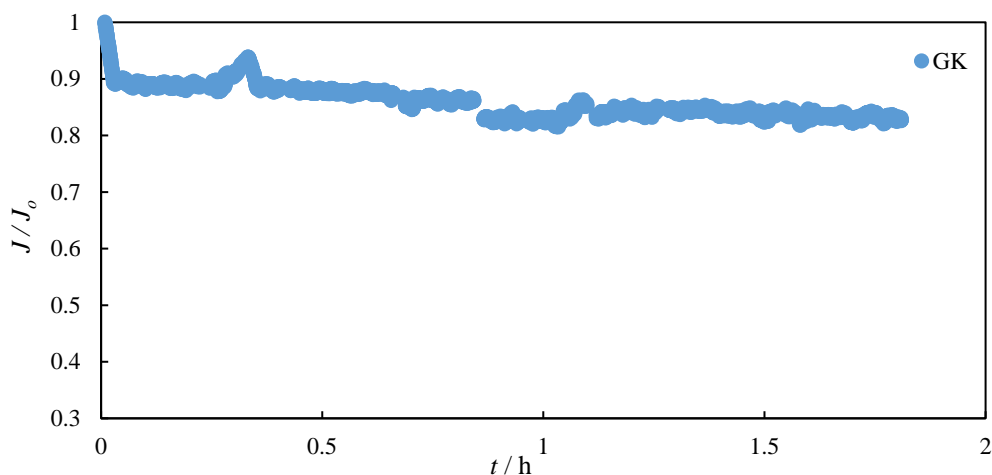
Tijekom stabilizacije (zelene točke na *Slici 4.3.*) fluks je iznosio oko 57 L m⁻² h⁻¹, što je očekivano niska vrijednost obzirom na njen MWCO od 3 000 Da, ali je dvostruko veći od fluksa

prikazanog od proizvođača (*Tablica 3.1.*). Tijekom stabilizacije fluks za ispitivanu GK membranu bio je konstantan.

Drugi period od 2 h (plave točke na *Slici 4.1.*) odgovara fluksu otopine odnosno permeatu realne komunalne otpadne vode za ispitivanu GK membranu. Na početku drugog perioda (cca 1-1,5 h) može se primijetiti blaži pad fluksa. Početni fluks GK membrane pao je s $55,97 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ na $51,93 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ odnosno za 7,22 %. Tijekom početne obrade (oko 20-ak min) komunalne otpadne vode primjećuju se oscilacije u fluksu, a uzrok su bile oscilacije u tlaku uzrokovane zrakom koji je prisutan tijekom promjene boce s ulaznom vodom. S obzirom da se radi na relativno niskom tlaku i UF membranom jako male oscilacije mogu uzrokovati velike promjene u fluksu. Nakon početnog pada fluksa permeata u ostatku drugog perioda (1,5-3 h) fluks se za GK membranu snizio s $51,93 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ na $50,48 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ odnosno za 2,79 %. Dakle, ukupni pad protoka tijekom 2 h obrade realne komunalne otpadne vode iznosio je svega 9,8 %. Pad fluksa može se pripisati membranskom blokiranju što je i prikazano na *Slici 4.2.* odnosno normaliziranim protokom GK membrane. Normalizirani protok pokazuje trenutni nagli pad za 10 % i nakon toga blagi kontinuirani pad do maksimalno 6 %. Početni nagli pad najvjerojatnije je uzrokovan taloženjem koloida i suspendiranih tvari na površinu membrane. Nakon pranja demineraliziranom vodom vidljiv je povrat fluksa čak i na veći iznos nego što je bio početni tijekom stabilizacije fluksa. S obzirom da je došlo do čak povećanja protoka nakon pranja može se zaključiti da je blokiranje reverzibilno. Potvrđeno je da kod membrana s manjim porama, kao što je slučaj s GK membranom, akumulacijom organskih čestica dolazi do stvaranja kolača na površini membrane čime se formira reverzibilno blokiranje što se lako uklanja ispiranjem [24].



Slika 4.1. Ovisnost fluksa o vremenu za ispitivanu GK membranu



Slika 4.2. Prikaz ovisnosti normaliziranog fluksa o vremenu za ispitivanu GK membranu

4.2. PT membrana

Korištenu komunalnu otpadnu vodu za PT membranu karakteriziraju vrijednosno najmanja mutnoća (5,35 NTU), najveći sadržaj otopljenog organskog ugljika (19,47 mg C L⁻¹), kao i najveći KPK (64,4 mg O₂ L⁻¹) od svih membrana, velika koncentracija klorida (71,64 mg L⁻¹), nitrita (2,8 mg L⁻¹) i fosfata (22,54 mg L⁻¹). U **Tablici 4.2.** prikazane su vrijednosti KOV-a i permeata, te faktori zadržavanja za PT membranu.

Početni iznos mutnoće otopine je puno manji nego što je to slučaj kod GK membrane te iznosi 5,35 NTU. Prolaskom kroz PT membranu se snizila na 0,13 NTU odnosno za očekivanih visokih 97,57 %, a električna provodnost za 15,87 %. Vrijednost pH se povisila za 9,52 %, no i dalje je u vrijednostima koje su dopuštene za ispuštanje otpadne vode u površinske vode (6,5-9,0) [20,21]. TC, DOC i KPK za komunalnu otpadnu vodu korištenu za PT membranu iznosili su 91,61 mg C L⁻¹, 19,47 mg C L⁻¹ odnosno 64,40 mg O₂ L⁻¹. TC i DOC su smanjeni za 18,38 % odnosno 49,92 %. KPK je smanjen za izvanrednih 83,36 %, tj, na 10,70 mg O₂ L⁻¹. Svi ispitani elementi u tragovima, osim ukupnog fosfora, zadovoljavaju zakonske regulative za ispuštanje otpadne vode u površinske vode [20,21]. Koncentracija fosfora na ulazu je 2,249 mg L⁻¹, a nakon prolaska kroz PT membranu se smanjuje na zakonskom regulativom dopuštenu vrijednost koja iznosi 1,796 mg L⁻¹.

Tablica 4.2. Karakteristike KOV-a, permeata i faktori zadržavanja za ispitivanu PT membranu

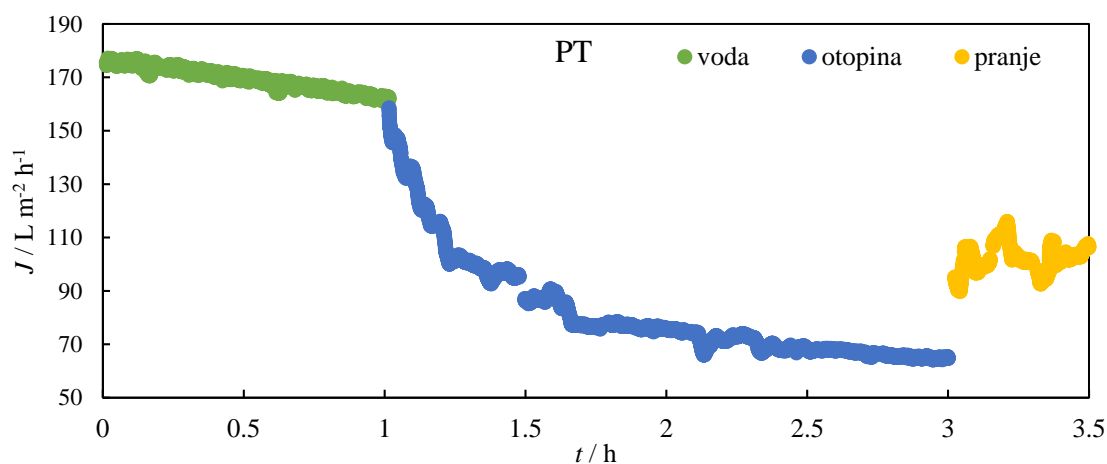
PARAMETAR	KOV	Permeat	R / %
Mutnoća [NTU]	5,35	0,13	97,57
κ , [$\mu\text{S cm}^{-1}$]	756	636	15,87
pH	7,56	8,28	9,52
TC [mg C L^{-1}]	91,61	74,77	18,38
IC [mg C L^{-1}]	72,14	65,02	9,87
DOC [mg C L^{-1}]	19,47	9,75	49,92
KPK [$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$]	64,40	10,70	83,39
Kationi [mg L^{-1}]			
Li^+	n.a.	n.a.	/
Na^+	23,8	19,24	19,16
NH_4^+	6,24	5,45	12,66
K^+	7,82	6,19	20,84
Mg^{2+}	21,03	18,43	12,36
Ca^{2+}	53,58	46,66	12,92
Anioni [mg L^{-1}]			
F^-	n.a.	0,38	/
Cl^-	71,64	65,17	9,03
NO_2^-	2,8	2,42	13,57
Br^-	n.a.	n.a.	/
NO_3^-	17,51	15,07	13,93
PO_4^{3-}	22,54	12,93	42,64
SO_4^{2-}	64,22	40,03	37,67

Nitriti, nitrati i fosfati su smanjeni za 13,57 %, 13,93% odnosno 42,64 %, međutim i nakon prolaska kroz PT membranu ne zadovoljavaju granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama. Dozvoljena koncentracija za fosfate izražena je ukupnom koncentracijom fosfora koje iznose 10 mg L^{-1} . Naime kloridi su smanjeni za 9,03 % te ih je radi ekoloških razloga potrebno dodatno smanjiti.

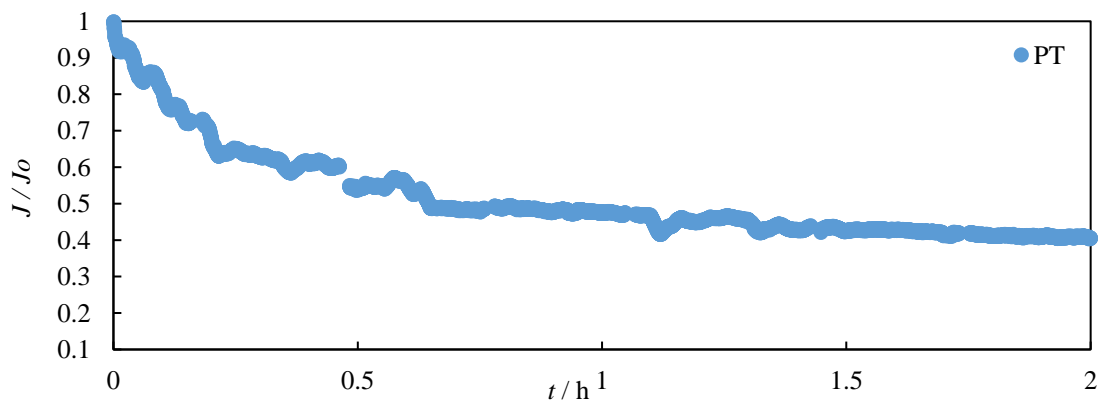
Fluks za PT membranu praćen je tijekom cijelog pokusa koji se sastojao od 3 perioda (*Slika 4.3.*). Tijekom prvog perioda srednji fluks je iznosio oko $170 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, što je bliska vrijednost propisanoj od proizvođača (*Tablica 3.1.*). Zaključujemo da s porastom MWCO membrane raste i početni fluks [25]. Tijekom stabilizacije fluks je pao te nije u potpunosti postignuta stabilizacija. Početni iznos fluksa demineralizirane vode bio je $177,10 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Drugi period od 2 h (plave točke na *Slici 4.3.*) odgovara fluksu otopine za ispitivanu PT membranu. Na slici se vidi kontinuirani pad protoka tijekom obrade otpadne vode. U periodu od 1-1,5 h može se primijetiti intenzivan pad fluksa. Početni fluks otopine za PT membranu

pao je sa $158,49 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ na $85,18 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ odnosno za 46,26 %. Nakon početnog pada fluksa permeata u ostatku drugog perioda (1,5-3 h) fluks se za PT membranu snizio s $85,18 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ na $64,77 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ odnosno za dodatnih 23,96 %. Dakle, ukupni pad protoka tijekom 2 h obrade realne komunalne otpadne vode iznosio je 59,13 %. Na *Slici 4.4.* prikazan je normalizirani protok PT membrane. Normalizirani protok pokazuje eksponencijalni pad te je vidljiv trenutni nagli pad za 40 % u 20-ak min obrade, a najvjerojatnije je izazvan adsorpcijom i taloženjem koloidnih čestica na površini membrane. Ukupni pad normaliziranog fluksa, tijekom 2 h obrade komunalne otpadne vode, iznosio je oko 60 %. S obzirom na eksponencijalni pad normaliziranog fluksa može se sa sigurnošću reći da je do pada protoka došlo zbog blokiranja. Nakon pranja demineraliziranom vodom vidljiv je povrat fluksa na cca 40 % vrijednosti početnog fluksa (J_0) iz čega zaključujemo da je došlo do ireverzibilnog blokiranja najvjerojatnije zbog začepljenja pora i adsorpcije u pore i na površinu membrane.



Slika 4.3. Ovisnost fluksa o vremenu za ispitivanu PT membranu



Slika 4.4. Prikaz ovisnosti normaliziranog fluksa o vremenu za ispitivanu PT membranu

4.3. PU membrana

Korištenu komunalnu otpadnu vodu za PU membranu karakteriziraju relativno velika mutnoća (7,33 NTU), najveći sadržaj ukupnog ugljika (93,77 mg C L⁻¹) od svih membrana, KPK (23,9 mg O₂L⁻¹), velika koncentracija klorida (72,32 mg L⁻¹), nitrita (2,50 mg L⁻¹) i fosfata (23,18 mg L⁻¹). U **Tablici 4.3.** prikazane su vrijednosti KOV-a i permeata, te faktori zadržavanja za PU membranu.

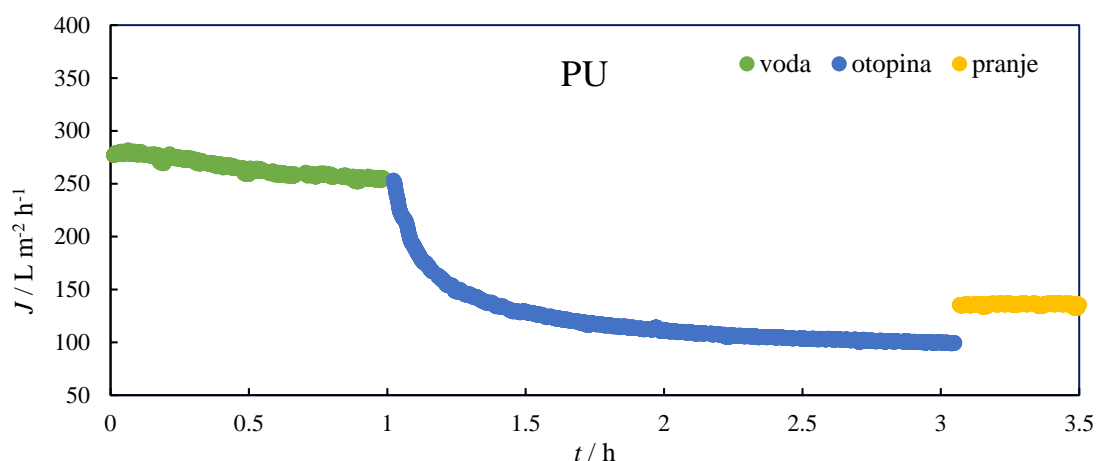
Tablica 4.3. Karakteristike KOV-a, permeata i faktori zadržavanja za ispitivanu PU membranu

PARAMETAR	KOV	Permeat	R / %
Mutnoća [NTU]	7,33	<0,01	99,86
κ , [$\mu\text{S cm}^{-1}$]	751	617	17,84
pH	7,56	8,26	9,26
TC [mg C L ⁻¹]	93,77	72,70	22,47
IC [mg C L ⁻¹]	78,14	62,32	20,25
DOC [mg C L ⁻¹]	15,63	10,38	33,59
KPK [mg O ₂ L ⁻¹]	23,9	10,1	57,74
Kationi [mg L⁻¹]			
Li ⁺	n.a.	n.a.	/
Na ⁺	23,19	18,73	19,23
NH ₄ ⁺	6,98	5,57	20,20
K ⁺	7,71	10,88	41,12
Mg ²⁺	20,78	17,78	14,44
Ca ²⁺	53,26	44,28	16,86
Anioni [mg L⁻¹]			
F ⁻	n.a.	n.a.	/
Cl ⁻	72,32	75,48	-
NO ₂ ⁻	2,50	2,56	-
Br ⁻	n.a.	n.a.	/
NO ₃ ⁻	14,17	11,43	18,64
PO ₄ ³⁻	23,18	14,93	35,59
SO ₄ ²⁻	65,71	46,21	29,68

Mutnoća KOV-a iznosi 7,33 NTU, a prolaskom kroz PU membranu se snizila ispod razine detekcije uređaja na <0,01 NTU odnosno za <99,86 %. Dok se električna provodnost smanjila za očekivano niskih 17,84 % pH vrijednost se povisila za 9,26 %, no i dalje je u vrijednostima koje su dopuštene za ispuštanje otpadne vode u površinske vode (6,5-9,0) [20,21]. Sadržaj organske tvari prikazan je s TC, DOC i KPK koji su iznosili 93,77 mg C L⁻¹, 15,63 mg C L⁻¹ odnosno 23,90 mg O₂ L⁻¹. TC, DOC i KPK su smanjeni za 22,47 %, 33,59 % odnosno za 57,74 % što je manje od očekivanog. Koncentracija klorida i nitrita je blago

povećana prolaskom kroz PU membranu, tako da ne zadovoljavaju granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama i potrebno ih je u svrhu zaštite okoliša dodatno ukloniti. Povećanje klorida i nitrita ne može se smatrati značajnim s obzirom da iznosi do 4 % i ulazi u preciznost uređaja. Nitrati i fosfati su smanjeni na 11,43 mg L⁻¹ i 14,93 mg L⁻¹, a time također prelaze granične vrijednosti. Zaključno ispitani elementi u tragovima zadovoljavaju zakonske regulative za ispuštanje otpadne vode u površinske vode [20,21]. Ponovno je iznimka ukupni fosfor čija je ulazna koncentracija 2,197 mg L⁻¹, a izlazna 1,550 mg L⁻¹ što zadovoljavazakonski propisanu vrijednost.

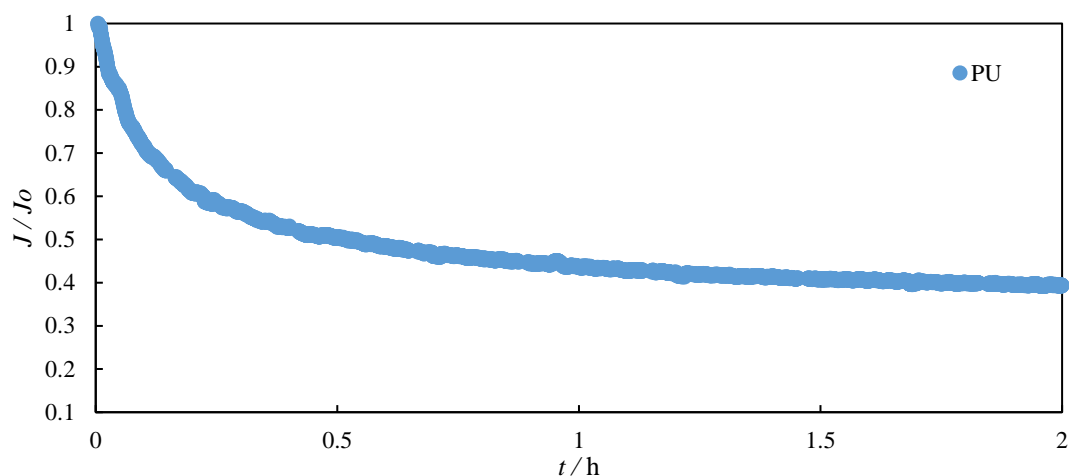
Fluks za PU membranu praćen je tijekom cijelog pokusa (*Slika 4.5.*). Tijekom prvog perioda fluks je iznosio oko 282 L m⁻² h⁻¹, što je dvostruko veća vrijednost od fluksa prikazanog od proizvođača (*Tablica 3.1.*). Obzirom da PU membrana ima MWCO od 10 000 Da, očekivano je dobiven veliki početni fluks. Tijekom stabilizacije fluks je pokazao blagi pad te nije došlo do stabilizacije. To je ujedno moguć razlog zašto je fluks bio dvostruko veći of fluksa navedenog od proizvođača.



Slika 4.5. Ovisnost fluksa o vremenu za ispitivanu PU membranu

Tijekom obrade otopine (1-3 h) (plave točke na *Slici 4.5.*) može se primijetiti intenzivan pad fluksa u prvih 30 min obrade. Fluks PU membrane pao je s 253,22 na 127,22 L m⁻² h⁻¹ odnosno za 49,76 %. Nakon početnog pada fluks se za PT membranu dodatno snizio s 127,22 L m⁻² h⁻¹ na 99,03 L m⁻² h⁻¹ odnosno za 22,16 %. Dakle, ukupni pad fluksa tijekom 2 h permeata iznosio je visokih 60,89 %. Nadalje na *Slici 4.6.* prikazan je normalizirani fluksa PU membrane koji pokazuje eksponencijalni, uzrokovan blokiranjem membrane, i ukupni pad za oko 60 %. Nakon pranja demineraliziranom vodom fluks se vratio na 135,39 L m⁻² h⁻¹. S

obzirom da se protok nije vratio na zadovoljavajuću vrijednost potrebno je primijeniti kemijsko čišćenje.



Slika 4.6. Prikaz ovisnosti normaliziranog fluksa o vremenu za ispitivanu PU membranu

4.3. PW membrana

Sljedeća ispitivana UF membrana bila je PW čiji MWCO je iznosio 20 000 Da. U **Tablici 4.4.** prikazane su vrijednosti KOV-a i permeata, te faktori zadržavanja za PW membranu. Korištena komunalna otpadna voda koja je korištena za PW membranu okarakterizirana je s relativno velikom mutnoćom (9,65 NTU), velikim koncentracijama ukupnog ugljika ($92,93 \text{ mg C L}^{-1}$), klorida ($74,61 \text{ mg L}^{-1}$), nitrita ($2,06 \text{ mg L}^{-1}$) i fosfata ($20,68 \text{ mg L}^{-1}$), te s KPK u iznosu od $21,4 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$.

Mutnoća otopine se snizila s 9,65 NTU na 0,11 NTU odnosno za 98,86 %. Kod PW membrane zabilježeno je najmanje smanjenje električne provodnosti, tj. za 10,13 %. Vrijednost pH se povisila za 8,85 %, no i dalje je u vrijednostima koje su dopuštene za ispuštanje otpadne vode u površinske vode (6,5-9,0) [20,21]. TC, DOC i KPK predstavljaju sadržaj organske tvari i iznose $92,93 \text{ mg C L}^{-1}$, $13,73 \text{ mg C L}^{-1}$ odnosno $21,40 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. Smanjeni su za 15,69 %, 30,01 % odnosno za 65,79 %. Prolaskom kroz PW membranu kloridi su smanjeni na $69,26 \text{ mg L}^{-1}$, odnosno za 7,17 %. Kod nitrita nije došlo do promjena i njihova koncentracija je i dalje ostala van granica maksimalno dozvoljenih koncentracija. Fosfati smanjeni za 28,29 %, tj. njihova koncentracija na PW membrane iznosila je $14,83 \text{ mg L}^{-1}$. Međutim nijedna navedena ionska vrsta ne zadovoljava granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama te ih je potrebno dodatno ukloniti. Također prisutni elementi u tragovima, s iznimkom ukupnog fosfora, zadovoljavaju zakonske regulative za ispuštanje otpadne vode u površinske vode

[20,21]. Koncentracija ukupnog fosfora na ulazu je 2,199 mg L⁻¹, a prolaskom kroz PW membranu se smanjuje na zakonski dopuštenu vrijednost te iznosi 1,786 mg L⁻¹.

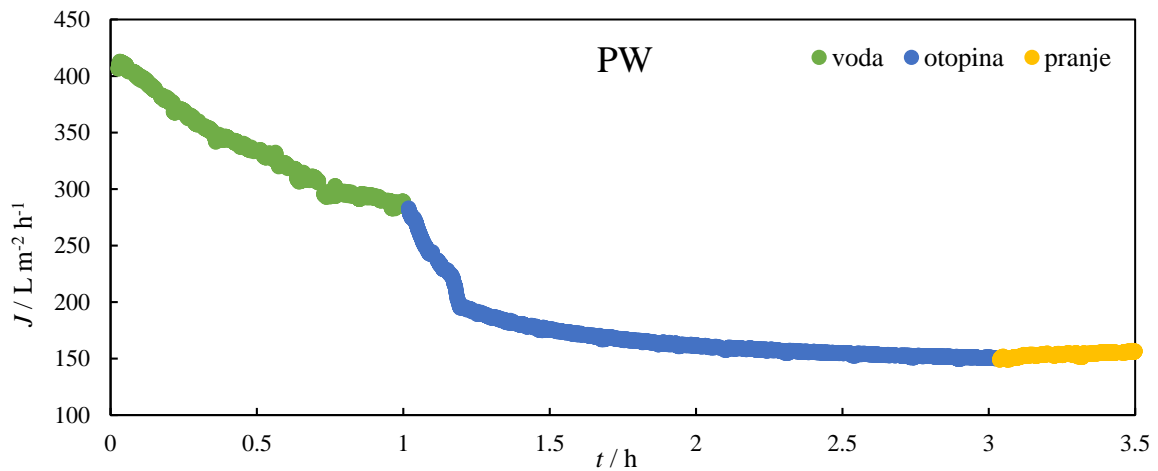
Tablica 4.4. Karakteristike KOV-a, permeata i faktori zadržavanja za ispitivanu PW membranu

PARAMETAR	KOV	Permeat	R / %
Mutnoća [NTU]	9,65	0,11	98,86
κ , [$\mu\text{S cm}^{-1}$]	750	674	10,13
pH	7,57	8,24	8,85
TC [mg C L ⁻¹]	92,93	78,10	15,96
IC [mg C L ⁻¹]	79,20	68,49	13,52
DOC [mg C L ⁻¹]	13,73	9,61	30,01
KPK [mg O ₂ L ⁻¹]	21,4	7,32	65,79
Kationi [mg L⁻¹]			
Li ⁺	n.a.	n.a.	/
Na ⁺	22,71	20,35	10,39
NH ₄ ⁺	6,76	6,16	8,88
K ⁺	8,50	6,70	21,18
Mg ²⁺	20,82	19,34	7,11
Ca ²⁺	53,24	48,24	9,39
Anioni [mg L⁻¹]			
F ⁻	n.a.	n.a.	/
Cl ⁻	74,61	69,26	7,17
NO ₂ ⁻	2,06	2,23	-
Br ⁻	n.a.	n.a.	/
NO ₃ ⁻	8,21	8,12	1,10
PO ₄ ³⁻	20,68	14,83	28,29
SO ₄ ²⁻	65,35	53,24	15,96

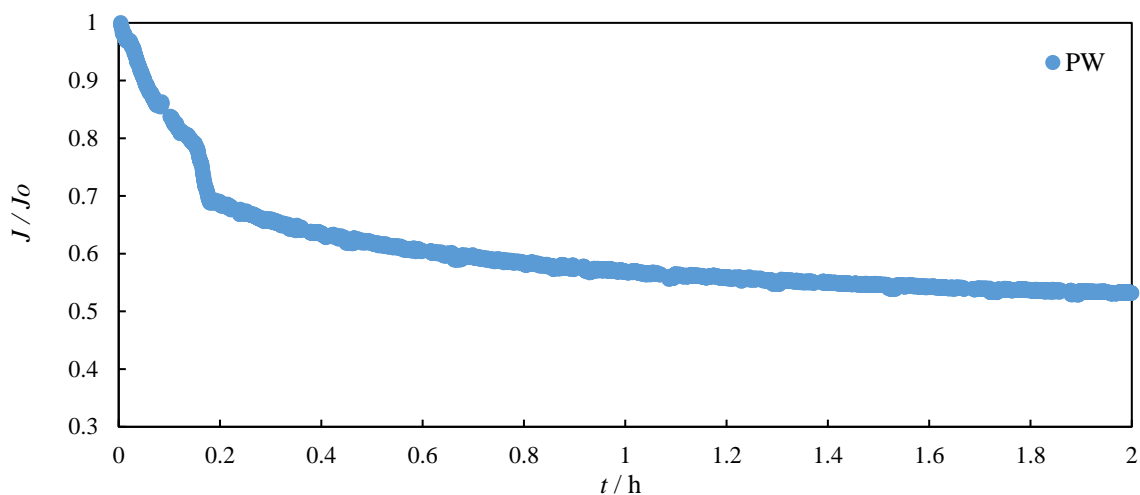
Na *Slici 4.7.* prikazan je fluks za PW membranu u fazi stabilizacije fluksa, obradi komunalne otpadne vode, te pranja demineraliziranom vodom. Tijekom prvog perioda fluks je kontinuirano padao te je obrada komunalne otpadne vode započeta pri fluxu vode u iznosu od 282,02 L m⁻² h⁻¹ i bio je dvostruko veći od fluksa propisanog od proizvođača (*Tablica 3.1.*). Iz prikazanog može se zaključiti da 1 h stabilizacije fluksa nije dovoljno. Dakle, potrebno je duže vrijeme da dođe do stabilizacije fluksa koje je uzrokovano velikom MWCO vrijednošću u iznosu od 20 000 Da.

Na početku drugog perioda (prvih 10-ak min) može se primijetiti nagli i intenzivan pad fluksa. Početni fluks PW membrane pao je s 282,02 L m⁻² h⁻¹ na 174,65 L m⁻² h⁻¹ odnosno za 38,07 %. Nakon početnog pada fluksa permeata u ostatku drugog perioda (1,5-3 h) fluks se za

PW membranu snizio s $174,65 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ na $147,93 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ odnosno za 15,3 %. Dakle, ukupni pad protoka tijekom 2 h obrade realne komunalne otpadne vode iznosio je 47,55 %. *Slika 4.8.* prikazuje normalizirani protok PW membrane te se može vidjeti da je na početku obrade blokiranje uzrokovalo naglo smanjenje fluksa koje je najvjerojatnije uzrokovano blokiranjem pora ili stvaranjem kolača na površini membrane. Pranje demineraliziranom vodom nije pokazalo nikakav povrat fluksa što najvjerojatnije potvrđuje činjenicu da je došlo do blokiranja pora, te je potrebno primijeniti kemijsko čišćenje u svrhu povrata fluksa.



Slika 4.7. Ovisnost fluksa o vremenu za ispitivanu PW membranu



Slika 4.8. Prikaz ovisnosti normaliziranog fluksa o vremenu za ispitivanu PW membranu

4.3. MW membrana

Korištenu komunalnu otpadnu vodu za MW membranu karakteriziraju relativno slične vrijednosti praćenih parametara, a to su relativno velika mutnoća (7,17 NTU), ukupni ugljik (89,55 mg C L⁻¹), najniži DOC (9,45 mg C L⁻¹), te KPK (14,3 mg O₂ L⁻¹). Zatim velika koncentracija klorida (72,45 mg L⁻¹), nitrita (2,99 mg L⁻¹), nitrata (8,26 mg L⁻¹) i fosfata (21,19 mg L⁻¹). U **Tablici 4.5.** prikazane su vrijednosti KOV-a i permeata, te faktori zadržavanja za MW membranu.

Tablica 4.5. Karakteristike KOV-a, permeata i faktori zadržavanja za ispitivanu MW membranu

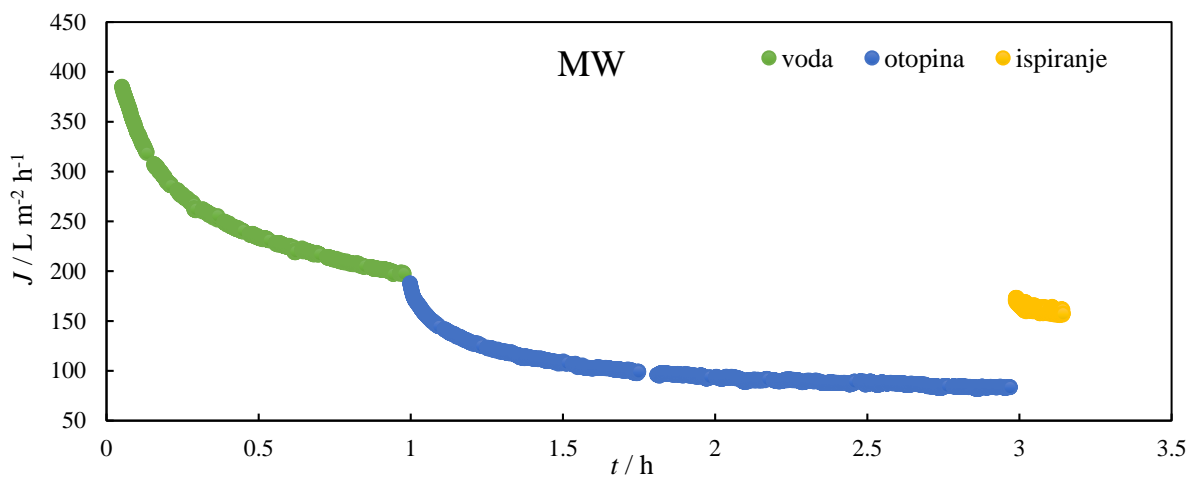
PARAMETAR	KOV	Permeat	R / %
Mutnoća [NTU]	7,17	0,094	98,69
κ , [$\mu\text{S cm}^{-1}$]	748	662	11,50
pH	7,55	8,25	9,27
TC [mg C L ⁻¹]	89,55	76,48	14,60
IC [mg C L ⁻¹]	80,10	67,13	16,19
DOC [mg C L ⁻¹]	9,45	9,35	1,06
KPK [mg O ₂ L ⁻¹]	14,3	7,44	47,97
Kationi [mg L⁻¹]			
Li ⁺	n.a.	n.a.	/
Na ⁺	22,68	20,38	10,14
NH ₄ ⁺	6,16	5,59	9,25
K ⁺	7,74	6,79	12,27
Mg ²⁺	20,79	19,07	8,27
Ca ²⁺	53,17	48,02	9,69
Anioni [mg L⁻¹]			
F ⁻	n.a.	n.a.	/
Cl ⁻	72,45	67,99	6,16
NO ₂ ⁻	2,99	3,09	3,34
Br ⁻	n.a.	n.a.	/
NO ₃ ⁻	8,26	8,38	1,45
PO ₄ ³⁻	21,19	15,63	26,24
SO ₄ ²⁻	66,36	54,87	17,31

Mutnoća otopine se snizila sa 7,17 NTU na iznimno niskih 0,094 NTU odnosno za 98,69 %. Električna provodnost se snizila za relativno mali postotak, tj, za 11,50 %. Vrijednost pH se povisila za 9,27 %, no i dalje je u vrijednostima koje su dopuštene za ispuštanje otpadne vode u površinske vode (6,5-9,0) [20,21]. TC, DOC i KPK predstavljaju sadržaj organske tvari

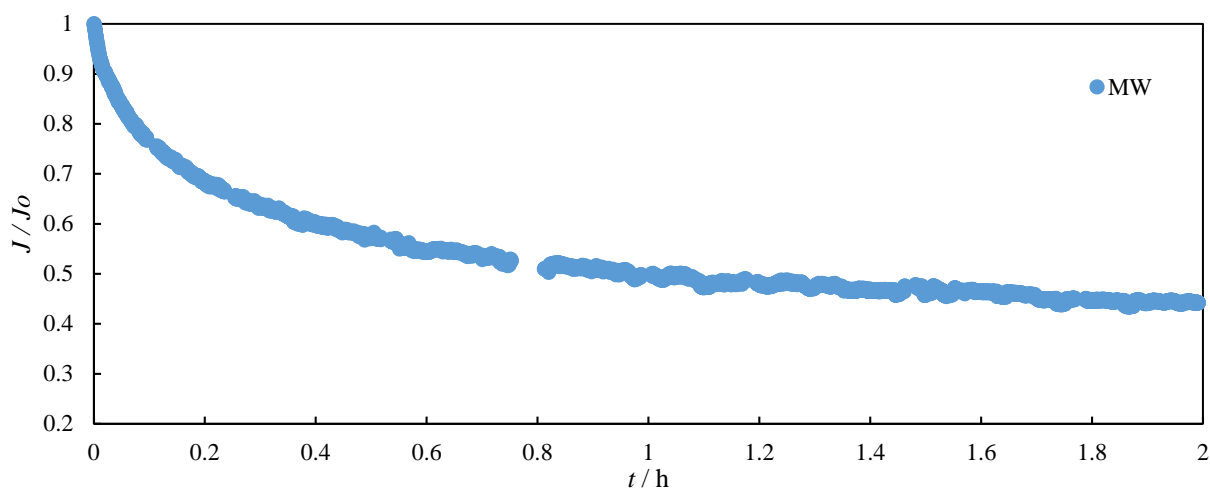
i kod MW membrane su neočekivano niski te iznose $89,55 \text{ mg C L}^{-1}$, $9,45 \text{ mg C L}^{-1}$ odnosno $14,3 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. Točnije smanjeni su za 14,60 %, iznimno niskih 1,06 % odnosno za 47,97 %. Koncentracija ukupnog fosfora ($2,264 \text{ mg L}^{-1}$) je i u ovom slučaju iznad zakonski definiranih vrijednosti te je s MW membranom smanjena ispod MDK i iznosila je $1,796 \text{ mg L}^{-1}$. Prolaskom kroz MW membranu kloridi i fosfati smanjeni su na $67,99 \text{ mg L}^{-1}$, odnosno za 6,16 % i na $15,63 \text{ mg L}^{-1}$, odnosno za 26,24 %. Za razliku od njih, kod nitrita i nitrata nije došlo do promjene. Zaključno niti jedna od prethodno navedenih ionskih vrsta ne zadovoljava granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama te ih je potrebno dodatno ukloniti.

Na *Slici 4.9.* prikazan je fluks MW membrane. Stabilizacija fluksa MW membrane također je pokazala kontinuiran pad (s $385,00$ na $197,05 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) te nije uspostavljeno stabilno stanje. Možemo zaključiti da se fluks MW membrane najviše snizio od svih ispitivanih membrana. Razlog tome je kemijska struktura. MWCO za MW membranu je najveća, tj. 50 000 Da što upućuje na veće pore koje su podložne sužavanju prilikom tlačenja pa je ujedno i pad fluksa intenzivniji.

Drugi period od 2 h (plave točke na *Slici 4.9.*) odgovara fluksu otopine za ispitivanu MW membranu. Na početku drugog perioda (cca 1-1,5 h) može se primjetiti intenzivan pad fluksa. Početni fluks MW membrane pao je sa $197,05 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ na $107,55 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ odnosno za 42,42 %. Nakon početnog pada fluksa permeata u ostatku drugog perioda (1,5-3 h) fluks se za MW membranu snizio sa $107,55 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ na $82,55 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ odnosno za 23,25 %. Dakle, ukupni pad protoka tijekom 2 h obrade realne komunalne otpadne vode iznosio je 58,11 %. Pranjem demineraliziranom vodom dolazi do povrata fluksa na $155 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Na *Slici 4.10.* prikazan je normalizirani protok MW membrane koji prikazuje eksponencijalni pad te je potvrđeno da je pad fluksa uzrokovan blokiranjem membrana.



Slika 4.9. Ovisnost fluksa o vremenu za ispitivanu MW membranu



Slika 4.10. Prikaz ovisnosti normaliziranog fluksa o vremenu za ispitivanu MW membranu

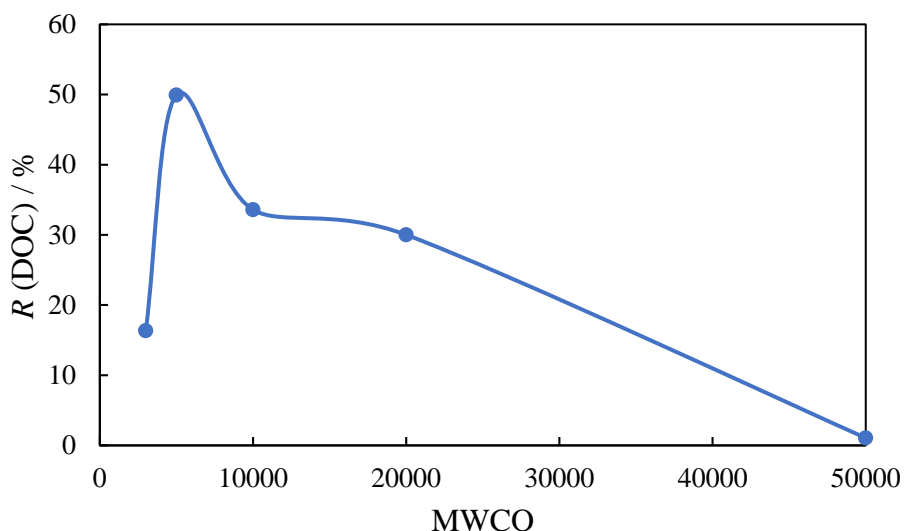
4.4. Usporedba UF membrana prilikom obrade KOV-a

Realni uzorak komunalne otpadne vode analiziran je prije i poslije obrade različitim UF membranama te su određene njezine glavne karakteristike. Dobivene vrijednosti glavnih karakteristika kao i pripadajući faktori zadržavanja otopine KOV-a i permeata prikazani su u *Tablici 4.6.*

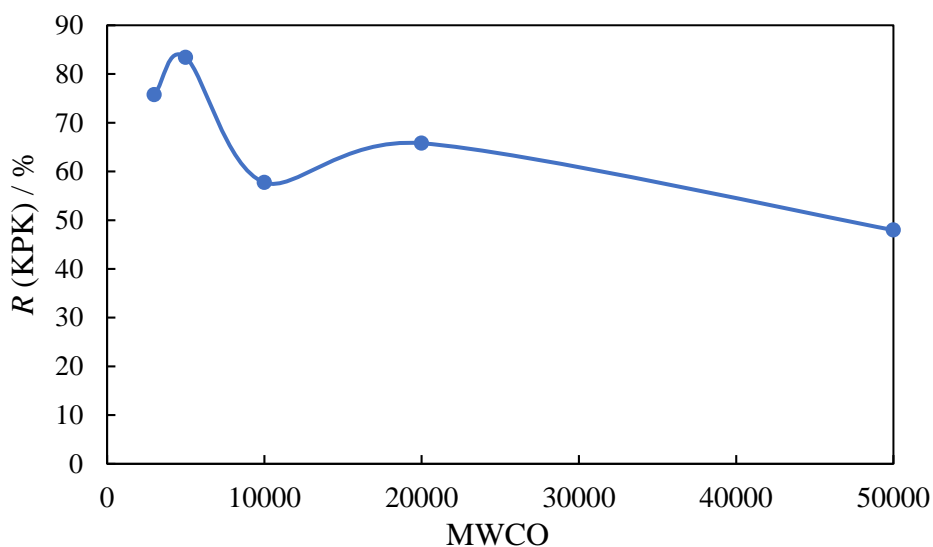
Tablica 4.6. Dobivene vrijednosti glavnih karakteristika i pripadajući faktori zadržavanja KOV-a za ispitivane UF membrane

Parametar		GK	PT	PU	PW	MW
Mutnoća [NTU]	KOV	14,30	5,35	7,33	9,65	7,17
	permeat	0,04	0,13	<0,01	0,11	0,094
<i>R / %</i>		99,72	97,57	99,86	98,86	98,69
κ , [$\mu\text{S cm}^{-1}$]	KOV	761	756	751	750	748
	permeat	626	636	617	674	662
<i>R / %</i>		17,74	15,87	17,84	10,13	11,50
DOC [mg C L^{-1}]	KOV	12,98	19,47	15,63	13,73	9,45
	permeat	10,86	9,75	10,38	9,61	9,35
<i>R / %</i>		16,33	49,92	33,59	30,01	1,06
KPK [$\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$]	KOV	52,1	64,4	23,9	21,4	14,3
	permeat	14,2	10,7	10,1	7,32	7,44
<i>R / %</i>		72,74	83,39	57,74	65,79	47,97

Iz dobivenih rezultata možemo primjetiti da je mutnoća kod svih ispitivanih UF membrana smanjena za prosječno 98,94 %. Razlog velikom smanjenju mutnoće jest sposobnost UF membrana za uklanjanje koloidnih i suspendiranih čestica koje ju uzrokuju. Nadalje niske faktore zadržavanja električne provodnosti možemo objasniti velikom veličinom pora UF membrana koje ne mogu zadržati ionske vrste iz KOV-a. Na [Slici 4.11.](#) prikazana je ovisnost faktora zadržavanja DOC-a, $R(\text{DOC})$, o MWCO za ispitivane UF membrane, dok je na [Slici 4.12.](#) prikazana je ovisnost faktora zadržavanja KPK, $R(\text{KPK})$, o MWCO za ispitivane UF membrane. Možemo zaključiti da se povećanjem MWCO smanjuje blokiranje, a time opadaju $R(\text{DOC})$ i $R(\text{KPK})$. Naime vrijednosti $R(\text{DOC})$ i $R(\text{KPK})$ za PT membranu iznose neočekivano visokih 49,92 % odnosno 83,39 % u odnosu na GK membranu što je najvjerojatnije posljedica začepjenja pora PT membrane. Koloidne čestice imaju veliku ulogu u onečišćavanju membrana, jer one koje su prevelike da prođu kroz pore membrane zaostaju na njenoj površini i na taj način blokiraju pore. Također može doći do unutarnjeg blokiranja zbog čestica koje su manje od pora membrane, pa prolaze kroz nju i smanjuju volumen pora, kao i do dodatnog povećanja faktora zadržavanja formiranjem kolača stvaranjem više slojeva čestica na površini membrane [15].



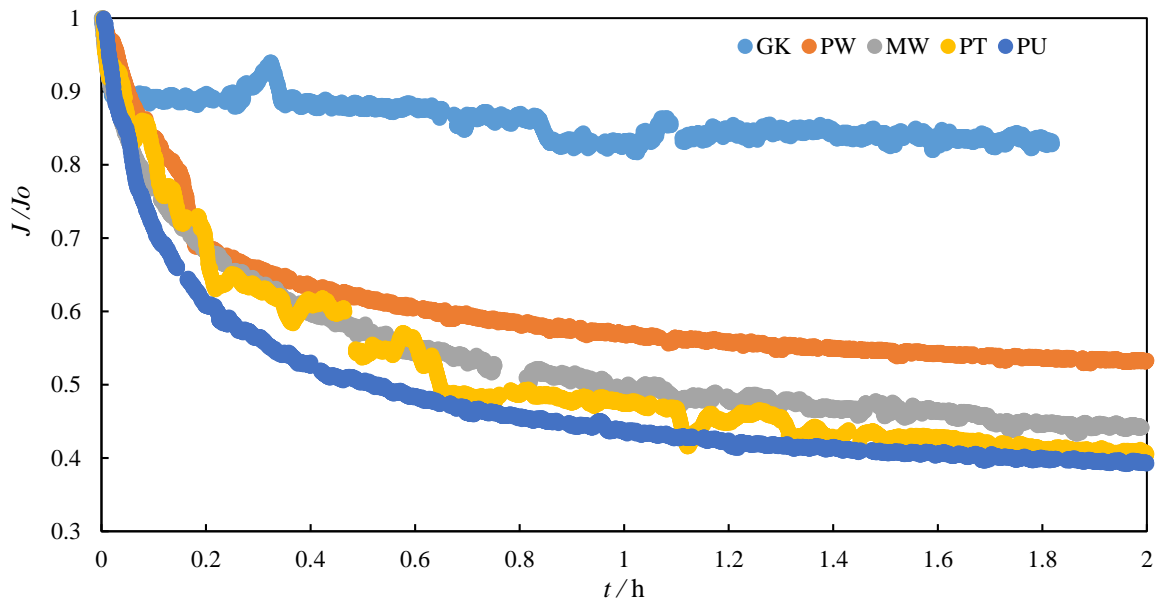
Slika 4.11. Prikaz ovisnosti $R(\text{DOC})$ o MWCO za ispitivane UF membrane



Slika 4.12. Prikaz ovisnosti $R(\text{KPK})$ o MWCO za ispitivane UF membrane

Na *Slici 4.13.* prikazana je ovisnost normaliziranog fluksa otopine KOV-a o vremenu za sve ispitivane UF membrane. Ovisnost kod GK membrane je konstantna što ju čini primijenjivom membranom, dok kod ostalih membrana dolazi do eksponencijalnog pada protoka tijekom obrade KOV-a. Do početnog naglog pada fluksa otopine dolazi zbog pojave blokiranja, a kasniji gradijentni pad je rezultat stvaranja kolača. Ovisnosti PT, PU i MW membrana su relativno bliske, dok PW membrana ima znatno lošiju produktivnost od

predviđene. Moguće razlog manjoj produktivnosti je u sabijanju membranske strukture uslijed tlačenja.



Slika 4.13. Prikaz ovisnosti normaliziranog fluksa otopine KOV-a o vremenu za ispitivane UF membrane

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je odrediti učinkovitost UF membrana tokom obrade komunalne otpadne vode ultrafiltracijom. Ispitivanja su provedena na GK, PT, PU, PW i MW membranama u svrhu uklanjanja onečišćivala iz otpadne vode. Ispitan je realni uzorak KOV-a kao i njen permeat. Iz provedenih ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

- 1) Svim ispitivanim UF membranama određen je visoki faktor zadržavanja mutnoće (oko 98,94 %) tijekom obrade što govori o velikoj efikasnosti UF membrana za uklanjanje koloidnih i suspendiranih čestica iz KOV-a.
- 2) Posljedica velike veličine pora UF membrana jest loše uklanjanje ionskih vrsta iz vode što objašnjava malo smanjenje električne provodnosti za sve ispitivane membrane.
- 3) Nitriti, nitrati, fosfati i kloridi malo odstupaju od dopuštenih vrijednosti, no ostali ispitivani parametri kao i elementi u tragovima zadovoljavaju zakonske regulative propisane Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/2013) i Pravilnikom o izmjenama i dopunama pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 3/2016).
- 4) Ispitivani uzorak realne komunalne otpadne vode karakterizan je velikim udjelom ugljika, no rezultati pokazuju visoko uklanjanje organskog sadržaja što se vidi po padu vrijednosti DOC i KPK za permeat kod svih UF membrana.
- 5) Obzirom da povećanjem MWCO opada zadržavanje membrana, $R(\text{DOC})$ i $R(\text{KPK})$ su za GK i PT membranu najveći.
- 6) Najveća zadržavanja pokazala je membrana PT, za $R(\text{DOC})$ i $R(\text{KPK})$ visokih 49,92 % odnosno 83,39 % radi začepljenja pora.
- 7) Na svim membranama došlo je do intenzivnog pada protoka tijekom obrade realnog uzorka KOV-a, osim kod GK membrane kod koje se javlja blaži.
- 8) Zaključujemo da je najbolja membrana među ispitivanimi upravo GK membrana radi najmanjeg pada protoka i velikih faktora zadržavanja.

6. LITERATURA

- [1] G. Biloš, Obrada vodom naprednom osmozom, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, (2016)
- [2] S. Zrnčević, Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije, (2015), 119-136
- [3] T. Krahnstöver, R. Hochstrat, T. Wintgens, Comparison of methods to assess the integrity and separation efficiency of ultrafiltration membranes in wastewater reclamation processes, *Journal of Water Process Engineering*, (2018), doi: 10.1016/j.jwpe.2018.06.008
- [4] N. Kovač, Obrana komunalne otpadne vode ultrafiltracijom, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, (2016)
- [5] Z. Prelec, Obrada otpadnih voda, Inženjerstvo zaštite okoliša, poglavlje 8, 1-10
- [6] M. Murder, Basic principles of Membrane Technology, second edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1997), 1-19
- [7] K. Košutić, Membranske tehnologije obrade voda, Zbirka nastavnih tekstova, (2014)
- [8] <https://crystalquest.com/pages/what-is-ultrafiltration> (pristup: 25.07.2018.)
- [9] D. Dolar, Utjecaj poroznosti i ostalih karakteristika NF/RO membrana na njihovu separacijsku djelotvornost pri obradi voda, Disertacija, (2009) 3-23, 45-47
- [10] <https://www.appliedmembranes.com/media/wysiwyg/pdf/membranes/about-ultrafiltration-technical-article.pdf> (pristup: 26.07.2018.)
- [11] V. Oreščanin, Procjedne vode odlagališta otpada - kemijski sastav, toksični učinci i metode pročišćavanja, *Hrvatske vode*, 22, (2014) 1-12
- [12] K. Košutić, Membranski procesi obrade voda, Inovativna škola za zelenu budućnost
- [13] A. Serdarević, Razvoj i primjena MBR tehnologije u procesu prečišćavanja otpadnih voda, *Vodoprivreda*, 46 (2014) 77-87
- [14] Z.F. Cui, H.S. Muralidhara, Membrane Technology, A Practical Guide to Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing, Butterworth-Heinemann Publishers. Oxford, (2010), 8-13
- [15] M.R.S. Sousa, J. Lora-Garcia, M.-F. López-Pérez, Modelling approach to an ultrafiltration process for the removal of dissolved and colloidal substances from treated wastewater for reuse in recycled paper manufacturing. *Journal of Water Process Engineering*, 21 (2018) 96–106

- [16] D. Căilean, G. Barjoveanu, C. Teodosiu, L. Pintilie, I.G. Dăscălescu, C. Păduraru, Technical performances of ultrafiltration applied to municipal wastewater treatment plant effluents. *Desalination and Water Treatment*, 56:6 (2015) 1476–1488
- [17] J.L. Acero, F.J. Benitez, A.I. Leal, F.J. Real, F. Teva, Membrane filtration technologies applied to municipal secondary effluents for potential reuse. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3) (2010) 390–398
- [18] <https://www.lenntech.com/Data-sheets/GE-TB1152EN-L.pdf> (pristup: 10.08.2018.)
- [19] V. Tomašić, M. Rogošić, S. Kurajica, G. Matijašić, Katalog opreme, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2007., 38-39
- [20] Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda - NN 80/2013; Prilog 1.; Tablica 1.
- [21] Pravilnik o izmjenama i dopunama pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda - NN 3/2016; Prilog 20.; Tablica 1.
- [22] M. Marcucci, G. Nosenzo, G. Capannelli, I. Ciabatti, D. Corrieri, G. Ciardelli, Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies. *Desalination*, 138 (1-3) (2001) 75–82
- [23] M.-C. Shih, An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes; *Desalination*, 172(1) (2005) 85–97
- [24] D. Ariono, P.T.P. Aryanti, S. Subagjo, I.G. Wenten, The Effect of Polymer Concentration on Flux Stability of Polysulfone Membrane, (2017), AIP Conference Proceedings, 1788, 030048
- [25] S.D. Kolev, Seven Years of Membranes: Feature paper, MDPI, Bazel, (2017), 62-63

7. POPIS SIMBOLA I OZNAKA

A	Fenomenološki koeficijent
BPK_5	Biokemijska potrošnja kisika, $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$
c_u	Koncentracija ulazne otopine, mg L^{-1}
c_p	Koncentracija permeata, mg L^{-1}
DOC	Otopljeni organski ugljik, engl. <i>Dissolved organic carbon</i> , mg C L^{-1}
IC	Anorganski ugljik, engl. <i>Inorganic carbon</i> , mg C L^{-1}
J	Fluks, $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$
J/J_o	Normalizirani fluks
KOV	Komunalna otpadna voda
KPK	Kemijska potrošnja kisika, $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$
MF	Mikrofiltracija
M_w	Molekulska masa, g mol^{-1}
MWCO	Granična molekulska masa, Da
NF	Nanofiltracija
p	Radni tlak, bar
PA	Poliamid
PAN	Poliakrilonitril
PES/PS	Poli(eter-sulfon)/polisulfon
PVDF	Poli(vinilidenfluorid)
pH	Negativni logaritam koncentracije vodikovih iona
R	Faktor zadržavanja, %
RO	Reverzna osmoza
T	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$
t	Vrijeme pokusa, h

TC	Ukupni organski ugljik, engl. <i>Total carbon</i> , mg C L ⁻¹
UF	Ultrafiltracija
γ	Masena koncentracija, mg L ⁻¹
Δ	Delta (razlika)
κ	Električna provodnost, $\mu\text{S cm}^{-1}$
ξ	Zeta potencijal, mV

8. PRILOZI

Prilog 8.1. Rezultati ICP-MS za metale (Li-Sb) [$\mu\text{g L}^{-1}$]

UZORAK	Li7	Rb85	Mo95	Cd111	Sn120	Sb121
GK-Ulaz	2,303	2,767	0,645	0,025	0,078	0,794
GK-Permeat	2,111	2,240	0,497	0,068	0,162	0,360
MW-Ulaz	2,313	2,687	0,672	0,010	0,043	1,517
MW- Permeat	2,084	2,342	0,600	0,036	0,049	0,251
PT-Ulaz	2,340	3,852	0,673	0,022	0,063	0,991
PT- Permeat	2,081	2,223	0,463	0,026	0,053	0,199
PU-Ulaz	2,275	2,689	0,663	0,016	0,044	0,291
PU- Permeat	2,009	2,232	0,493	0,025	0,045	0,195
PW-Ulaz	2,336	2,735	0,667	0,010	0,039	1,505
PW- Permeat	2,142	2,347	0,562	0,028	0,047	0,212

Prilog 8.2. Rezultati ICP-MS za metale (Cs-Ti) [$\mu\text{g L}^{-1}$]

UZORAK	Cs133	Tl205	Pb208	U238	Al27	Ti47
GK-Ulaz	0,019	0,005	0,222	1,351	8,753	0,131
GK-Permeat	0,017	0,007	0,353	1,053	26,216	0,078
MW-Ulaz	0,018	0,005	0,122	1,348	8,064	0,041
MW- Permeat	0,016	0,007	0,512	1,206	38,671	0,052
PT-Ulaz	0,025	0,006	1,208	1,351	10,291	0,095
PT- Permeat	0,015	0,007	0,514	1,050	25,250	0,040
PU-Ulaz	0,019	0,006	0,155	1,336	11,638	0,092
PU- Permeat	0,015	0,007	0,288	1,039	23,350	0,091
PW-Ulaz	0,019	0,006	0,098	1,244	11,330	0,053
PW- Permeat	0,016	0,007	0,390	1,172	30,850	0,030

Prilog 8.3. Rezultati ICP-MS za metale (V-Ni) [$\mu\text{g L}^{-1}$]

UZORAK	V51	Cr52	Mn55	Fe56	Co59	Ni60
GK-Ulaz	0,376	0,146	24,706	59,009	0,224	0,800
GK-Permeat	0,318	0,046	15,621	1,539	0,137	2,232
MW-Ulaz	0,304	0,086	16,443	22,750	0,184	0,571
MW- Permeat	0,313	0,042	11,867	3,601	0,154	1,462
PT-Ulaz	0,370	0,124	22,001	55,396	0,222	1,644
PT- Permeat	0,313	0,032	3,313	1,666	0,107	1,624
PU-Ulaz	0,386	0,110	21,346	55,831	0,221	0,549
PU- Permeat	0,307	0,039	2,217	2,762	0,114	1,029
PW-Ulaz	0,365	0,112	24,539	28,528	0,222	0,580
PW- Permeat	0,351	0,048	13,512	3,832	0,140	1,298

Prilog 3.4. Rezultati ICP-MS za metale (Cu-P) [$\mu\text{g L}^{-1}$]

UZORAK	Cu63	Zn66	Sr86	Ba138	As75	P31
GK-Ulaz	2,352	11,845	213,767	21,553	0,811	2024,376
GK-Permeat	10,348	30,101	175,328	15,311	0,644	1355,948
MW-Ulaz	1,031	5,209	210,488	18,850	0,811	2263,821
MW- Permeat	10,994	28,708	184,875	16,313	0,732	1796,159
PT-Ulaz	3,008	17,424	210,981	19,011	1,041	2249,084
PT- Permeat	10,032	17,074	183,499	15,932	0,713	1527,735
PU-Ulaz	1,375	5,538	211,997	19,919	0,887	2196,649
PU- Permeat	8,961	15,318	176,370	15,990	0,754	1550,396
PW-Ulaz	1,179	4,229	215,286	19,826	0,865	2199,613
PW- Permeat	10,047	18,555	189,257	17,419	0,819	1786,323

9. ŽIVOTOPIS

████████████████████ Osnovnoškolsko obrazovanje završila sam u OŠ „Vladimira Nazora“ u Vinkovcima, a srednjoškolsko 2015. godine u Gimnaziji Matije Antuna Reljkovića u Vinkovcima. Od 2015. godine pohađam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Tijekom preddiplomskog studija, odradila sam praksu u tvrtki Saponia d.d. u Osijeku, na odjelu Razvoja kozmetike.