

NF/RO obrada komunalnih otpadnih voda

Pranić, Marko

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:149:069939>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-20**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marko Pranić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marko Pranić

NF/RO obrada komunalnih otpadnih voda

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Krešimir Košutić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Krešimir Košutić

Doc. dr. sc. Davor Dolar

Dr. sc. Lidija Furač, viši predavač

Zagreb, rujan 2018.

*Ovaj rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu,
u Zavodu za fizikalnu kemiju, ak. god. 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 znanosti
obrazovanja i sporta



FOND ZA ZAŠTITU OKOLIŠA I
ENERGETSKU UČINKOVITOST



HRZZ
Hrvatsko znanstveno
i istraživačko društvo

Zahvaljujem se prof.dr.sc Krešimiru Košutiću što mi je pristao biti mentor završnog rada, te na stručnosti i savjetima koje mi je pružio prilikom izrade ovog rada.

Hvala i mag.ing.cheming Marku Racaru na pomoći i strpljenju prilikom provođenja eksperimentalnog dijela.

Najveća hvala Wandi na neizmjernej potpori koju mi je pružila tijekom mojih godina studiranja.

NF/RO obrada komunalne otpadne vode

Sažetak

Potreba za pitkom, industrijskom i vodom za navodnjavanje svakim danom raste dok se ukupne zalihe dostupne vode smanjuju. Ta činjenica danas je prepoznata u svijetu te se traže novi i unaprjeđuju postojeći načini pripreme i obrade voda za korištenje. Jedan od njih je uporaba komunalne otpadne vode (KOV). Postoji više klasičnih metoda njezine uporabe, međutim sve više se nameću napredne membranske tehnologije mikrofiltracije (MF), ultrafiltracije (UF), nanofiltracije (NF) i reverzne osmoze (RO) te one u uporabi KOV-a dobivaju sve veću ulogu. Korištenjem tih tehnologija obrađena voda ispunjava najstrože standarde i kao takva može se koristiti u industriji i poljoprivredi.

Svrha ovog rada bilo je istražiti koje su prednosti i mane korištenja NF/RO tehnologija u uporabi KOV-a te koji je potencijal njihovog korištenja. Utvrđeno je da postoji dosta prednosti u korištenju membranskih tehnologija: spadaju u ekološki održive tehnologije, mogu učinkovitije ukloniti tvari koje se drugim metodama ne mogu (nova onečišćavala, pesticidi), automatizam, zauzimaju malo prostora te mnoge druge. Glavni nedostatak je u troškovima rada, a njih najviše povisuje fenomen blokiranja membrana. To je detaljno ispitivano u eksperimentalnom dijelu ovog rada te je utvrđeno da blokiranje negativno djeluje na kvalitativna i kvantitativna svojstva obrađene vode. Prema tome, kako bi se otvorila još veća mogućnost korištenja NF/RO tehnologija potrebno je daljnje istraživanje fenomena blokiranja te posebice na koji način ga smanjiti.

U radu su dani primjeri postrojenja koji na efikasan način smanjuju fenomen blokiranja membrana. To se postiže korištenjem hibridnih membranskih tehnologija gdje se uz odgovarajuću predobradu smanjuje blokiranje NF/RO membrana.

Ključne riječi: komunalna otpadna voda, nanofiltracija, reverzna osmoza, blokiranje membrana

NF/RO Treatment of Municipal Waste water

Abstract

The need for potable, industrial and irrigation water increases every day, while the total amount of available water reduces. That fact is well recognized in the world today, and that's why new ways are being found and current ones are being upgraded for preparing and treating water for usage. One of them is recovery of municipal wastewater (MW). There are few common methods for it, however advanced membrane technology of microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) are increasingly being imposed and their role in recovery of MW is increasing. Using those technologies processed water meets highest standards and as that it can be used in industry and agriculture

Purpose of this work was to investigate advantages and disadvantages of using NF/RO technologies in municipal wastewater recovery, and what is the potential of their usage. It was found that there are a lot of advantages: they are green technologies, they can remove substances that can't be removed with other methods (new pollutants, pesticides), automatism, they take little space and many more. Main disadvantage is cost of work and it is mostly increased by membrane fouling. It was investigated in experimental part of this work and it was established that it has negative influence on qualitative and quantitative characteristics of treated water. Because of that there is need for continuation in research of membrane fouling, and especially how to reduce it, so NF/RO can be used even more.

In this work few examples of treatment plants which deal efficiently with membrane fouling have been given. That is achieved using hybrid membrane technologies in which adequate pretreatment lowers fouling of NF/RO membranes.

Keywords: municipal wastewater, nanofiltration, reverse osmosis, membrane fouling

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORETSKI DIO	2
2.1. Komunalna otpadna voda	2
2.2. Membranski procesi	4
2.2.1. Mikrofiltracija.....	6
2.2.2. Ultrafiltracija	6
2.2.3. Nanofiltracija	7
2.2.4. Reverzna osmoza	9
2.3. Prednosti i nedostaci NF/RO membrana u obradi komunalne otpadne vode.....	10
2.3.1 Fenomen blokiranja membrana	11
2.4. Primjena naprednih membranskih tehnologija u obradi komunalne otpadne vode	13
2.4.1. Oporaba komunalne otpadne vode	13
2.4.2. Uklanjanje „novih onečišćavala“	15
2.4.3. Hibridne membranske tehnologije	17
2.5. Primjeri postrojenja u svijetu koji koriste napredne membranske tehnologije za obradu komunalne otpadne vode	18
2.5.1. Izravna proizvodnja vode za piće, Windhoek, Namibia.....	18
2.5.2. Neizravna proizvodnja vode za piće, Wulpen, Belgija	19
2.5.3. Neizravna proizvodnja vode za industrijske potrebe, Singapur	20
3. EKSPERIMENTALNI DIO	22
3.1. Materijali i otopine	22
3.1.1 Membrane	22
3.1.2 Simulirana otopina komunalne otpadne vode	22
3.2 Uređaji za mjerenje.....	23
3.2.1. Laboratorijski RO uređaj.....	23
3.2.2. Ostali uređaji	24
3.3. Postupak i uvjeti rada	25
4. REZULTATI	27
4.1. Promjene mase u vremenu.....	27
4.2. Ostali podaci	29
5. RASPRAVA	30
5.1. Karakterizacija membrana	30

5.2. Utjecaj različitih koncentracija CaCl_2 na svojstva permeata.....	31
5.2.1. Utjecaj na kvantitativna svojstva permeata	31
5.2.2. Utjecaj na kvalitativna svojstva permeata	34
6. ZAKLJUČAK.....	36
7. POPIS SIMBOLA	37
8. LITERATURA	38
9. ŽIVOTOPIS	42

1. UVOD

Osnovno ljudsko pravo je dostupnost pitke vode i vode za sanitarne potrebe svakom čovjeku.¹ Industrijalizacija i prirast stanovnika, posebno u gradovima, utječu na povećanu potrebu za pitkom vodom, uz nastajanje većih količina otpadnih voda, a istovremeno izvori svježih vode sve se više iscrpljuju te su izloženi brojnim onečišćenjima.² Globalna je procjena da 2.4 mlrd. ljudi nema vodu za sanitarne potrebe, dok 663 mil. ljudi nema stalno dostupnu pitku vodu.³ Također smatra se da će se uslijed klimatskih promjena zalihe vode smanjiti, a potražnja povećati. U slučaju dugotrajnih suša vode nema, dok je tijekom poplava ona loše kvalitete i njezinim konzumiranjem može doći do izbijanja epidemija.⁴ Postavlja se pitanje na koji način osigurati dovoljne količine zdravstveno ispravne vode svakom čovjeku.

Jedno od rješenja koje se nameće je korištenje naprednih membranskih tehnologija mikrofiltracije (MF), ultrafiltracije (UF), nanofiltracije (NF) i reverzne osmoze (RO) u pripremi vode desalinacijom mora.⁵ Međutim nemaju sve države dostupno more iz kojih bi crpili vode za desalinaciju. To je pogotovo slučaj za zemlje centralne Afrike, Azije i Južne Amerike gdje ujedno i postoji velika potreba za zdravstveno ispravnom vodom.⁶ Kod njih ona se može osigurati isto membranskim tehnologijama, ali primjenom na komunalnu otpadnu vodu (KOV). Dobivanje vode za piće iz KOV-a postiže se obradom i ponovnim korištenjem, tj. jednom riječju oporabom. Osim toga oporabljen KOV može se koristiti u industriji, poljoprivredi i u gradovima. Bilo kakva oporaba KOV-a smanjuje stres na postojeće izvore vode jer se smanjuje količina vode koja se crpi iz njih.⁷ Većina tehnologija kojima se osigurava oporaba KOV su membranske tehnologije. Ako je cilj oporabiti KOV za potrebe korištenja u poljoprivredi i u gradovima, koriste se membranske tehnologije mikrofiltracije (MF) i ultrafiltracije (UF), dok se za potrebe u industriji i za piće uglavnom koriste NF/RO.^{2,7,8} Korištenje NF/RO u oporabi komunalne otpadne vode danas je još u počecima. Uglavnom se koristi RO tehnologija dok se NF nameće kao potencijalna zamjena za RO uslijed manjih troškova rada.⁹

Najveći nedostatak NF/RO tehnologija je fenomen blokiranja membrana (engl. fouling), koji negativno djeluje na kvantitativna i kvalitativna svojstva obrađene vode i predstavlja glavnu prepreku u širem korištenju naprednih membranskih tehnologija.¹⁰

2. TEORETSKI DIO

2.1. Komunalna otpadna voda

Komunalne otpadne vode (KOV) su otpadne vode sustava javne odvodnje koje čine sanitarne otpadne vode, oborinske vode ili otpadne vode koje su mješavina sanitarnih otpadnih voda s tehnološkim otpadnim vodama i/ili oborinskim vodama određene aglomeracije.¹¹ One se sustavom javne odvodnje prikupljaju, te se dovode do objekta za pročišćavanje. Tamo prolaze određene stupnjeve te postupke obrade. Postupci obrade ovise o količini i sastavu KOV-a, mogućnosti povratne uporabe tako obrađene vode ili ispuštanje u vodotok te o ekonomičnosti postupka. Nakon obrade, i ovisno o njoj, efluent (obrađena otpadna voda) se može ispuštati u recipijent ili koristiti za određene potrebe. Klasifikacija procesa je dana u tablici 2.1.¹²

Tablica 2.1. Klasifikacija procesa obrade KOV¹²

Redoslijed stupnja obrade	Svrha stupnja obrade	Obrada	Glavna onečišćenja	Klasifikacija mehanizma obrade
PRETHODNI	zaštita sljedećih procesa	uklanjanje otpada – rešetke i pjeskolovi	Drvo, kamen, papir, šljunak	fizikalni
PRVI (PRIMARNI)	ispuštanje efluenta u neosjetljiv recipijent i priprema za sekundarni	taloženje u primarnom taložniku taloženje uz flokulatne	suspendirane tvari teški metali fosfor biorazgradive organske tvari	fizikalni fizikalno – kemijski
DRUGI (SEKUNDARNI)	obrada za ispuštanje u većinu recipijenata	aktivni mulj biološki filtri anaerobno koagulacija i flokulacija	organska tvar organska tvar organska tvar suspendirana tvar dušik i fosfor	biološki biološki biološki fizikalno – kemijski fiz.,biol.,kem.
TREĆI (TERCIJARNI)	ispuštanje u „osjetljive“ vode	filtracija dezinfekcija (Cl ₂ , ozon)	suspendirane tvari patogeni mikroorganizmi	fizikalni kemijski
NAPREDNI	uklanjanje specifičnih onečišćenja	ionska izmjena membranska filtracija adsorpcija	dušik, metali anorganske tvari nerazgradive organske tvari	kemijski fizikalni

U otpadnoj vodi mogu biti prisutni brojni anorganski spojevi kao što su lužine, kiseline, soli, metali, pijesak i čestice ruda. Od organskih spojeva to su najčešće otpatci iz domaćinstava, klaonica, šećerana, tvornica papira i brojnih drugih industrija. Oni se najčešće dijele na organske dušične spojeve, a to su ugljikohidrati, masti i sapuni te drugi specifični organski spojevi različitih industrija. Komunalne otpadne vode različito utječu na okoliš. Otopljenje organske tvari mogu potrošiti otopljeni kisik u vodotocima i utječu na okus i miris vode iz vodocrpilišta. Hranjive organske tvari, spojevi dušika i fosfora, uzrokuju ubrzani rast algi i viših oblika biljnih vrsta, te dovodi do neželjenog poremećaja ravnoteže organizama u vodi. Tu pojavu nazivamo eutrofikacija. Otrovnne (toksične) tvari se uključuju u hranidbeni lanac vodnih organizama, te mogu štetiti zdravlju ljudi.¹²

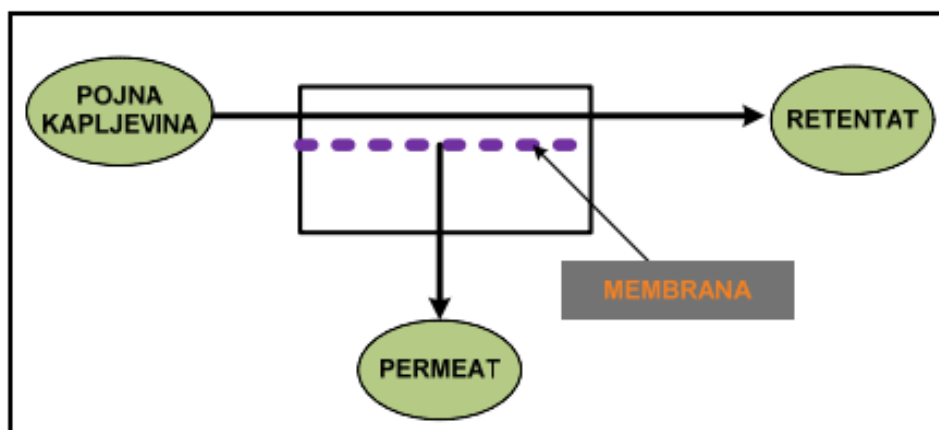
Klasična obrada komunalne otpadne vode predstavlja prethodni, primarni, sekundarni i tercijarni stupanj. Njen cilj je smanjiti vrijednost biokemijske potrošnje kisika (BPK₅), ukloniti suspendirane tvari i ukloniti patogene mikroorganizme. Svrha napredne obrade je ukloniti toksične tvari, nerazgradive spojeve i otopljenje tvari. Većina današnjih postrojenja koristi samo klasičnu obradu komunalne otpadne vode. Ona može zadovoljiti zakonske zahtjeve i propise za razine onečišćujućih tvari u vodi. Razine ovise o vrsti prijamnika u koje se voda ispušta, što su oni „osjetljiviji“, kao npr. rijeka iz koje se voda crpi i priprema za piće, to su kriteriji stroži. U tom slučaju voda mora proći obradu kroz tercijarni, a ponekad i kroz napredni (kvartarni stupanj).¹²

Kvartarni stupanj se definira i kao tretman u kojemu se proizvodi voda usporedive kvalitete sa vodom za piće. On često uključuje dvostupanjski membranski postupak kako bi se ispunili standardi vode za piće, te za pripremu ultračiste vode koja se koristi u industriji. Membranske tehnologije koje se koriste u obradi komunalne otpadne vode su mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i reverzna osmoza (RO). Dvostupanjski membranski postupak predstavlja kombinaciju dva tipa membranskih tehnologija. Najčešće se koristi MF ili UF i RO, dok nanofiltracija sve više dobiva na značaju radi nižih troškova rada.⁷

2.2. Membranski procesi

Membrana je tanki film (međufaza) koja dijeli dvije faze i/ili djeluje kao aktivna ili pasivna tanka fizikalna pregrada prijenosu tvari između dviju faza. Membrane koje se koriste u obradi voda su semipermeabilne (polupropusne). To znači da propuštaju molekule otapala (vode), a ne propuštaju otopljenje komponente. U praksi niti jedna membrana nije idealno polupropusna, tj. membrana neće u potpunosti moći zaustaviti prolaz molekula otopljene tvari kroz nju. Pri obradi voda nije potrebno postići idealno odvajanje molekula voda od otopljenih komponenata pa to i nije njihov nedostatak.⁵

Membranska operacija (sl. 2.1.) definira se kao operacija gdje se pomoću membrane ulazna struja (pojna kapljevina, engl. feed) dijeli na dvije struje: permeat, dio ulazne struje koji je prošao kroz membranu (npr. čista voda), i retentat (koncentrat), dio ulazne struje koji je membrana zadržala.⁵



Slika 2.1. Membransko razdvajanje ulazne struje na struju retentata i permeata⁵

Membranski procesi (tab. 2.2.) se međusobno razlikuju po veličini pora u membranama te s obzirom na veličinu pogonske sile. Mehanizam separacije će ovisiti o veličini pora membrane i specifičnim svojstvima komponenata koje treba selektivno ukloniti ili zadržati pomoću membrane. Pokretačka sila u svim procesima obrade vode je razlika tlakova ispred i iza membrane.⁵

Tablica 2.2. Membranski procesi u obradi otpadne vode⁵

Membranski postupak	Pokre tačka sila	Mehanizam separacije	Struktura membrana/Veličina pora	Faza	
				Ulaz	Permeat
Mikrofiltracija	ΔP	Isključenje prema veličini	Makropore, >50 nm	L	L
Ultrafiltracija	ΔP	Isključenje prema veličini	Mezopore, 2-50 nm	L	L
Nanofiltracija	ΔP	Isključenje prema veličini, Isključenje nabojem, Interakcije membrana – otopina	Mikropore, <2 nm	L	L
Reverzna osmoza	ΔP	Isključenje prema veličini Interakcije membrana – otopina (otapanje – difuzija)	Mikropore, <2 nm	L	L

Membranski procesi u obradi vode imaju različite radne tlakove (tab. 2.3.). Što su pore manje veličine to će one pružati veći otpor prijenosu tvari i biti će potrebni viši tlakovi kako bi permeat mogao proći kroz njih. Također količina permeata koji se može prikupiti u nekom vremenu će biti manja, tj. fluks će biti manji.⁵

Tablica 2.3. Prikaz radnih tlakova i dobivenih flukseva za tlačne membranske procese⁵

Membranski proces	Područje tlakova bar	Područje flukseva $1 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
Mikrofiltracija, MF	0,1 – 2,0	<50
Ultrafiltracija, UF	1,0 – 5,0	10 – 50
Nanofiltracija, NF	5,0 – 20	1,4 – 12
Reverzna osmoza, RO	10 – 60	0,05 – 1,4

2.2.1. Mikrofiltracija

Mikrofiltracija (MF) je membranski proces vrlo nalik gruboj filtraciji. Materijali za izradu MF membrana su organski polimeri i anorganski materijali. Pore mikrofiltracijskih membrana su veličine 0.05 – 10 μm što ovaj proces čini pogodnim za separaciju suspenzija i emulzija.⁵ Pri obradi komunalnih i industrijskih otpadnih voda česti problem su emulzije ulje – voda jer su se klasične tehnologije pokazale neuspješne i skupe. Za separaciju emulzije uspješno se pokazala MF anorganska keramička membrana, jer je uspjela ispuniti trenutnu zakonsku regulativu i to bez korištenja dodatnih kemikalija u predtretmanu. Prednost anorganskih keramičkih membrana u odnosu na organske polimerne je veća otpornost na kemijski, termički i mehanički stres.¹³

MF membrane su česti odabir za membranske bioreaktore (MBR). MBR je proces koji pruža biološki tretman zajedno sa membranskom separacijom. MBR zamjenjuje dva procesa u obradi voda, biološku obradu i naknadnu separaciju aktivnog mulja nastalog biološkom obradom od obrađene vode. Voda koja se dobije ima nižu mutnoću (<0.5 NTU), i u njoj se nalazi manje bakterija u usporedbi s klasičnom obradom. Radi toga manji su troškovi naknadne obrade.^{14,15,19}

Mikrofiltracija se koristi u hibridnim membranskim procesima kao predtretman za reverznu osmozu jer se u jednom stupnju može postići potreban predtretman. Predtretman je potreban jer dolazi do akumulacije neželjenog materijala na površini membrane (fenomen blokiranja membrana) što je ujedno i jedna od glavnih prepreka u širem korištenju kako RO tako i drugih membrana.^{16,17}

2.2.2. Ultrafiltracija

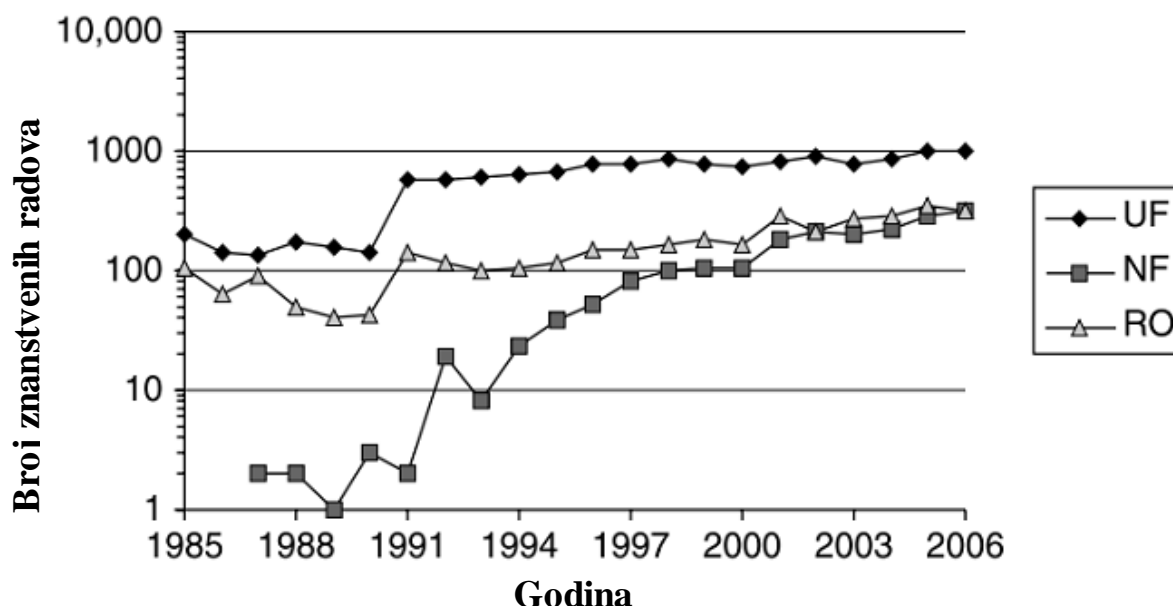
Ultrafiltracija (UF) je membranski proces koji je po svojoj prirodi između mikrofiltracije i nanofiltracije. Veličina pora ovih membrana kreće se u području od 1 – 100 nm, a tipična primjena ultrafiltracije je zadržavanje makromolekula i koloida iz otopina pomoću poroznih membrana mehanizmom koji se temelji na razlici u veličini i obliku čestica i veličini pora prisutnih u membrani. Kako UF membrane imaju manje pore od MF membrana, pružaju i veći hidrodinamički otpor pa su i radni tlakovi viši. Isto kao i MF membrane mogu se raditi od organskih polimera ili anorganskih spojeva.⁵

U obradi komunalne otpadne vode UF se može koristiti umjesto sekundarnog stupnja. Na taj način se izbjegava biološki tretman i stvaranje aktivnog mulja kojeg bi trebalo dodatno

zbirnuti.¹⁸ Koristi se i umjesto MF membrane u MBR reaktorima¹⁵, te u hibridnim membranskim procesima.¹⁹

2.2.3. Nanofiltracija

Povijest nanofiltracije (NF) počinje 70-tih godina 20.st. kada su se počele razvijati RO membrane koje bi radile pri nižem tlaku i s višim fluksom. Visoki tlak koji je karakterističan za RO procese znači visoke radne troškove, a kvaliteta dobivenog permeata ponekad je i predobra. Prema tome pripravljene su membrane koje imaju višu permeabilnost vode i otopljenih komponenata od RO membrana. Nazvane su nanofiltracijske membrane. Prva primjena takvih membrana zabilježena je 1988. godine. U sljedećim godinama zabilježen je veći broj znanstvenih radova koji se bave temom nanofiltracije, te danas industrija sve više daje prednost njoj nad drugim membranskim tehnologijama (sl 2.2.).²⁰



Slika 2.2. Usporedba izdanih znanstvenih radova za napredne membranske tehnologije²⁰

NF membrane je teško definirati jer pokazuju svojstva RO i UF membrana. One su prijelazna zona između njih, sadržavaju karakteristike obaju, ali imaju i karakteristike koje su posebne njima. Dijele se na guste i rahle. Guste su sličnije RO, dok su rahle sličnije UF membranama. Ono što ih čini posebnim su: visoko zadržavanje viševalentnih iona (>99%), nisko do srednje jednovalentnih (0-70%), i visoko odbijanje (>90%) organskih spojeva (herbicidi, insekticidi, pesticidi, boje, šećeri i slični spojevi) s molekulskom masom višom od molekulske mase membrane (150-300).²⁰ Osim molekulske mase, oblik molekule također ima

bitan utjecaj na zadržavanje na membrani. Tablica 2.4. daje prikaz usporedbe zadržavanja nekih soli i molekula na RO, NF i UF membranama.⁵

Tablica 2.4. Usporedba zadržavanja raznih tvari na RO, „gustim“ i „rahlim“ NF i UF membranama⁵

Membrana	RO	„Guste“ NF	„Rahle“ NF	UF
NaCl	99%	70-95%	0-70%	0%
Na ₂ SO ₄	99%	80-95%	99%	0%
CaCl ₂	99%	80-95%	0-90%	0%
MgSO ₄	>99%	95-98%	>99%	0%
H ₂ SO ₄	98%	80-90%	0-5%	0%
HCl	90%	70-85%	0-5%	0%
Fruktoza	>99%	>99%	20-99%	0%
Saharoza	>99%	>99%	>99%	0%
Hum. Kiseline	>99%	>99%	>99%	30%
Virusi	99,99%	99,99%	99,99%	99%
Proteini	99,99%	99,99%	99,99%	99%
Bakterije	99,99%	99,99%	99,99%	99%

NF membrane se pripremaju od organskih polimera kao npr. celuloznih acetata, polietersulfona, poliamida i drugih. Moguće ih je napraviti i od keramike, međutim takve NF membrane imaju veće pore u uspoređi s polimernim. Membrana može biti homogena ako je napravljena od jednog materijala, i heterogena ako se sastoji od više njih. Heterogene membrane se sastoje od tankog sloja kompozitnog materijala koji se nalazi na UF nosaču.²⁰

Najučestalija upotreba NF membrana je u pripremi vode za piće. Koriste se kako bi se iz vode uklonili toksični metali i organski spojevi te omekšala voda. Za veća postrojenja cijena NF u mekšanju vode znatno je niža nego klasično mekšanje s kalcijevim hidroksidom. U obradi otpadne vode koristi se za uklanjanje sintetskih onečišćenja kao što su pesticidi, farmaceutici, sredstva za osobnu higijenu. Značajna je upotreba u obradi otpadne vode u tekstilnoj, papirnoj i kožnoj industriji. Koristi se za koncentriranje u prehrambenoj industriji (mljekarskoj, šećerane, industrija pića). Važno je spomenuti i ulogu NF membrana u separaciji monovalentnih od bivalentnih iona. Također postoji potencijal kako bi NF

dobivanje značajne količine ultračiste vode za potrebe industrije poluvodiča. U obradi komunalne otpadne vode koristi se kada ju je cilj obraditi do stanja da se ona može ispustiti u podzemne vodotoke, te kada se želi proizvesti voda za piće iz nje.^{5,21}

2.3. Prednosti i nedostaci NF/RO membrana u obradi komunalne otpadne vode

Prednosti NF/RO membranskih tehnologija su brojne. Separacija tvari ne uključuje korištenje nikakvih kemikalija niti tvari prilikom separacije prolaze kroz kemijske promjene. To znači da one spadaju u ekološki prihvatljive tehnologije i njima se može postići održiva obrada voda. Njima se mogu ukloniti tvari koje se drugim klasičnim postupcima obrade vode ne mogu. Posebno se tu ističe uklanjanje pesticida i novih organskih zagađivala. Osim NF/RO ne postoje druge tehnologije kojima se u jednom koraku može komunalna otpadna voda oporabiti i ponovno iskoristiti u industriji, poljoprivredi, ispustiti u osjetljivi prijamnik ili koristiti za piće. Od ostalih prednosti pri obradi otpadne vode ističu se: kontinuirani i automatski proces, jednostavno provođenje procesa, jedonostavno uvećanje mjerila „scale up“ i mala potreba za prostorom.^{5,22}

Nedostaci NF/RO membrana su vezani uz troškove rada membrana i potrebe za zbrinjavanjem retentata. Faktori koji utječu na troškove rada su: visoka potreba za energijom, cijena energije, rada, materijala, čišćenja membrane i dodataka koji sprječavaju nastanak kamenca. Životni vijek membrane je do 10 godina i treba uzeti u obzir troškove njeje zamjene. Veliki nedostatak NF/RO membrana pri obradi otpadne vode je značajan pad fluksa permeata s vremenom radi dva fenomena. To su fenomen koncentracijske polarizacije i fenomen blokiranja membrana. Osim toga povećavaju potrebni radni tlak, a onda i troškove rada.^{5,22}

Fenomen koncentracijske polarizacije je fenomen koncentriranja otopljenje tvari neposredno uz membranu, što ima za posljedicu veći osmotski tlak, te potrebu za većim radnim tlakovima. Osim potrebnog većeg pogonskog tlaka fenomen koncentracijske polarizacije utječe i na smanjenje protoka vode, a povećanje otopljenje tvari kroz membranu te djeluje i na anorgansko blokiranje membrana. Utjecaj koncentracijske polarizacije se smanjuje tako da se koristi veći protok pojne kapljevine paralelno s membranskom površinom. Tako se stvaraju turbulentni uvjeti strujanja i smanjuje se debljina koncentracijskog sloja uz membransku površinu.⁵

2.3.1 Fenomen blokiranja membrana

Blokiranje membrana se može podijeliti na vanjsko, stvaranje gela/kolača na površini membrane i na unutarnje pri kojemu dolazi do blokiranja pora. Ono uzrokuje pogoršanje kvantitete i kvalitete obrađene vode, te rezultira većim troškovima obrade. Stvaranje kolača dovodi do većeg otpora strujanju, što znači da dolazi do pada protoka permeata pri konstantnom tlaku ili potrebe za višim tlakovima ako se želi osigurati isti protok. To dovodi do povećanja operacijskih troškova zbog potražnje energije, kemijskog čišćenja, smanjenja životnog vijeka membrana i dodatnog rada na održavanju.^{5,22}

S obzirom na vrstu tvari koja uzrokuje blokiranje se može podijeliti u 3 skupine: organsko, mikrobiološko i anorgansko. Organsko blokiranje je uzrokovano adsorpcijom organskih materijala na površini i/ili u membrani, kao što su huminske kiseline i površinski aktivne tvari koje se nalaze u pojnoj vodi. Biološko blokiranje izazivaju mikroorganizami na površini membrane, te njihov ubrzan rasta radi prisustva hranjivih tvari u neobrađenoj vodi ili hranjivih tvari na površini. Anorgansko blokiranje izaziva prisutnost teško topljivih soli u pojnoj kapljevini.¹⁰

Prema veličini čestica blokiranje membrane možemo podijeliti na blokiranje koloidnim česticama i blokiranje otopljenim organskim tvarima (OOT). Do koloidnog blokiranja kod NF/RO membrana dolazi radi akumulacije koloidnih čestica na površini membrane i stvaranja filtracijskog kolača. Sam kolač pruža zanemarivi otpor u odnosu na otpor NF/RO membrane, međutim on uzrokuje viši osmotski tlak uslijed koncentracijske polarizacije i to dovodi do pada fluksa permeta. U slučaju OOT do pada fluksa dolazi radi povećanog hidrauličkog otpora uslijed nagomilavanja sloja organskih čestica na površini membrane. Posebno je značajno stvaranje OOT – kalcij kompleksa koji uzrokuje stvaranje debelog, gustog i otpornog sloja na površini membrane.²²

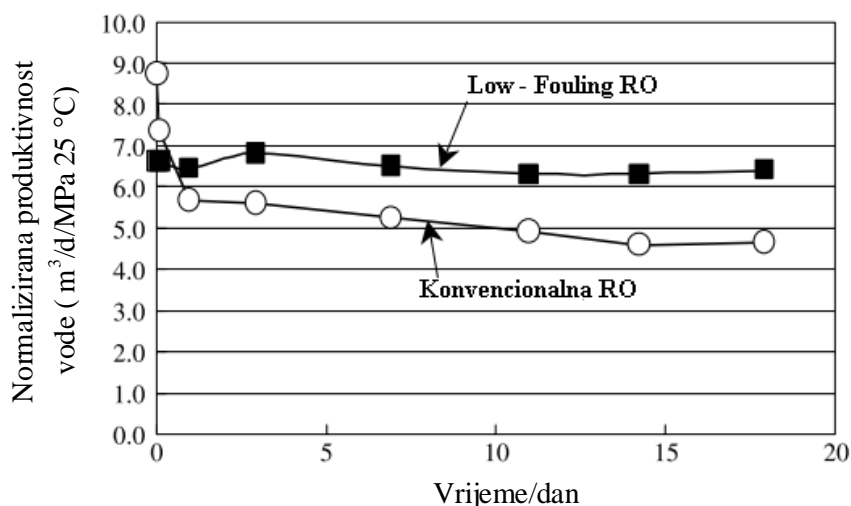
Blokiranje membrana možemo podijeliti na reverzibilno i ireverzibilno. Reverzibilno blokiranje se javlja kada dođe do stvaranja kolača na površini membrane. U tom slučaju membrana se regenerira protustrujnim ili istostrujnim ispiranjem površine membrane. U oba slučaja dolazi do skidanja kolača s površine membrane pri turbulentom strujanju. Za ispiranje se koristi voda ili kemijske tvari ukoliko se ne može skinuti sa vodom. Do ireverzibilnog blokiranja dolazi radi kemisorpcije i mehanizma zatvaranja pora. Tada membranu ne možemo jednostavno regenerirati hidrodinamički ili kemijski, već ona mora proći intenzivno kemijsko čišćenje ili se mora zamijeniti s novom.²²

Blokiranje membrana ne može se u potpunosti izbjeći, ali se može preventivnim djelovanjem kontrolirati i prema tome smanjiti učestalost potrebe za regeneracijom i povećati životni vijek membrane. Tablica 2.5. daje prikaz postupaka koji se mogu provoditi kako bi se smanjilo blokiranje, a ovisno o vrsti tvari koja uzrokuje blokiranje.⁵

Tablica 2.5. Vrste blokirajućih tvari i načini sprječavanja i smanjenja blokiranja NF/RO membrana⁵

Blokirajuća tvar	Kontrola blokiranja
Anorganske tvari (kamenac): CaSO₄, BaSO₄, H₄SiO₄, CaCO₃, Ca₃PO₄	Rad ispod granice topljivosti, predobrada, redukcija pH na 4-6 (zakiseljavanje s HCl ili H ₂ SO ₄), manja konverzija, aditivi-antiskalanti (anorganski i organski fosfati, polikarbonske kiseline) Neki metali se mogu oksidirati s kisikom
Organska	Predobrada: biološka, aktivnim ugljenom, ionskom izmjenom, ozonom, pojačanom koagulacijom (FeCl ₃)
Koloidi (<0,5 μm)	Predobrada koagulacijom i filtracijom, mikrofiltracija, ultrafiltracija
Biološka	Predobrada dezinfekcijom (kloriranje, dekloriranje s aktivnim ugljenom ili NaHSO ₃), filtracija, mikrofiltracija, ultrafiltracija

Blokiranje membrana može se smanjiti i pravilnim odabirom NF/RO membrane. Površina membrane ima bitan utjecaj na pad fluksa permeata. Membrane koje imaju glatku površinu manje su sklone površinskom blokiranju od onih koje imaju hrapavu površinu.²³ Klasične NF/RO membrane ako se koriste u uporabi komunalne otpadne vode, rezultiraju visokom razinom blokiranja membrana. Komunalna otpadna voda sadrži znatne količine suspendiranih čestica, koloida, otopljenih organskih tvari i visoku biološku aktivnost. Prema tome potrebna je temeljna predobrada kako bi se blokiranje smanjilo, ili jedna od opcija je korištenje RO membrana otpornih na blokiranje („low – fouling“). Njihova površina je hidrofilna i zato pokazuje manji afinitet prema otopljenim organskim tvarima koje bi se adsorbirale na nju. To rezultira manjim padom fluksa i boljom produktivnošću nego u klasičnim RO membranama (sl. 2.4.).^{10,24}



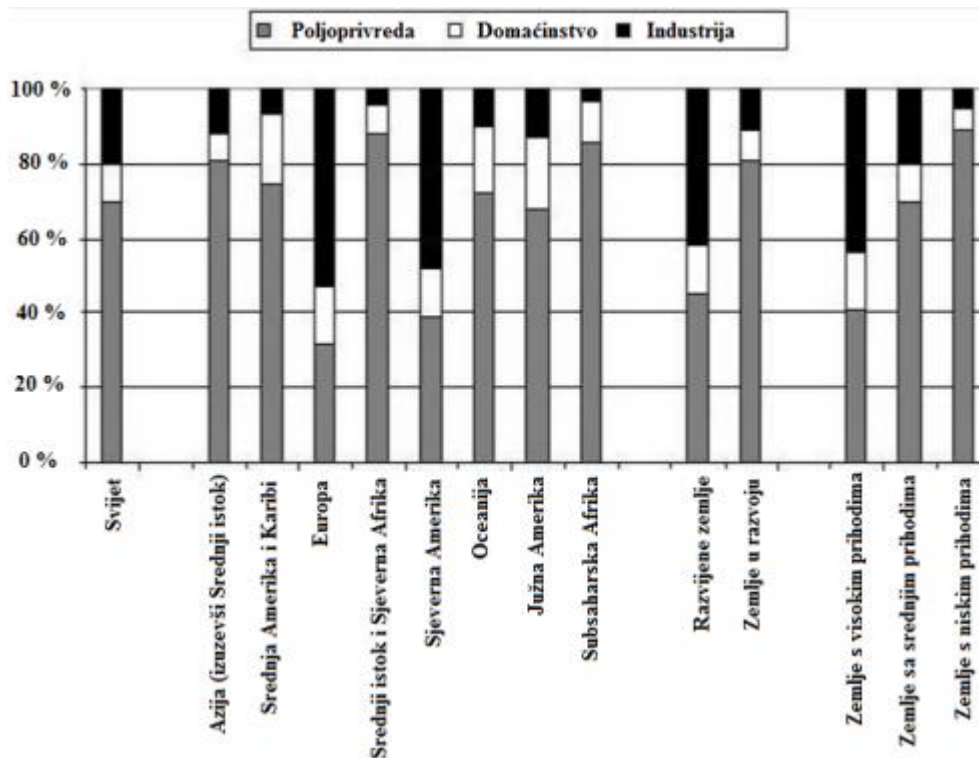
Slika 2.4. Usporedba produktivnosti low – fouling RO sa konvencionalnom RO¹⁰

2.4. Primjena naprednih membranskih tehnologija u obradi komunalne otpadne vode

2.4.1. Oporaba komunalne otpadne vode

Oporaba otpadne vode predstavlja njezinu obradu s ciljem da ona bude pogodna za korisno ili kontrolirano korištenje koje se inače ne bi dogodilo. Ponovno korištenje vode može biti izravno ili neizravno. Izravno znači da se obrađena voda pušta u sustav javne opskrbe vodom, u postrojenje za pripremu vode za piće ili se koristi za druge svrhe kao što je poljoprivreda, zalijevanje parkova ili vrtova. Neizravno se obrađena voda pušta u neku rijeku, jezero, vodonosnik, gdje se miješa sa postojećom vodom i od nje se nakon nekog vremena priprema voda za piće, ili se koristi u neke druge svrhe.²⁵

Prema studiji iz 2008. oporabljen KOV se u svijetu najviše koristi za potrebe poljoprivrede i to u siromašnim zemljama svijeta, dok su razvijene zemlje dale naglasak korištenju KOV u industriji (sl. 2.5.).²⁶ Vodeće zemlje po ukupnoj uporabi vode su Kina, Meksiko i SAD, u njima se većinom nalaze veća postrojenja za oporabu vode. Zanimljivo je spomenuti i Kuvajt s najvećim udjelom oporabljenije KOV u ukupnoj oporabljenoj vodi (35.2%). Sljedeći je Izrael sa 18,1% te Singapur sa 14,4%. Studijom iz 2005. utvrđeno je više od 3.300 objekata za oporabu vode u svijetu. Najviše ih ima u Japanu (preko 1800), a većinu čine manji kućni MBR-i u kojima se obrađuje otpadna voda za potrebe korištenja u kućama i zgradama.^{2,27}



Slika 2.5. Oporaba vode u svijetu²

Tablica 2.6. Kategorije korištenja oporabljenog KOV-a⁷

1. Navodnjavanje u poljoprivredi Usjevi Biljke u teglama	2. Ispuštanje u okoliš Rijeke i je zera Ribnjaci Povećanje tijeka strujanja
3. Navodnjavanje javnih površina Parkovi Golf tereni Stambena područja	4. Korištenje u gradovima Gašenje vatre Kondicioniranje zraka Sanitarno ispiranje
5. Recikliranje i ponovno korištenje u industriji Hlađenje Procesna voda Pojna voda parnog kotla	6. Pitka voda Miješanje s rezervama pitke vode Direktno korištenje za piće
7. Punjenje podzemnih izvora Obnova podzemnih izvora Kontrola razine soli	

Tablica 2.6. daje prikaz glavnih kategorije korištenja oporabljene komunalne otpadne vode (poredane od većeg prema manjem volumenu). Za uporabu KOV-a koriste se uglavnom napredne membranske tehnologije. Najviše se koristi MF i UF i to za dobivanje oporabljene KOV koja se koristi u poljoprivredi, dok za potrebe korištenja u industriji i za piće koriste se NF/RO.⁷

Jedan od glavnih problema s kojim se susreće oporabljena komunalna otpadna voda je stav javnosti prema njoj. Ankete provedene 2008. godine su pokazale da od ispitanika samo 22 % bi bezuvjetno koristiti oporabljenu vodu za piće, 52% uz ispunjavanje određenih uvjeta, dok 26 % ne želi. Veća spremnost je bila za korištenje vode u vrtlarstvu 76%, za pranje automobila 53% i sanitarno ispiranje 66%. Razlog negativnog stava leži u mišljenju ljudi da je komunalna otpadna voda nečista te se to ne može prevladati činjenicom da se obradom iz nje dobije voda za korisnu uporabu. Prevladavanje takvog negativnog stava se može riješiti edukacijom, komunikacijom između potrošača i proizvođača. Također u nekim slučajevima cijena vode dobivena obradom iz komunalne otpadne vode je niža nego iz drugih izvora, te niža cijena je također poticaj za promjenu negativnog stava.^{28,29}

2.4.2. Uklanjanje „novih onečišćavala“

„Nova onečišćavala“ (engl. emerging pollutants) su ona za koje ne postoji zakonska regulativa o njihovom ispuštanju u okoliš, ali su potencijalni kandidati za listu onečišćavala ovisno o istraživanjima o njihovoj prisutnosti u okolišu i utjecaju na zdravlje. Radi svoje koncentracije spadaju u mikro onečišćavala. Tu spadaju farmaceutici, sredstva za osobnu higijenu, površinski aktivne tvari, razni industrijski aditivi te neki pesticidi. Za njih se u prošlosti nije smatralo da imaju negativan utjecaj na organizme i okoliš, te zato ni ne postoje zakoni koji bi regulirali njihovu dozvoljenu koncentraciju. Iz istog razloga, današnja postrojenja za obradu komunalne otpadne vode nemaju obvezu maknuti nova onečišćavala iz vode, jer za to nisu ni dizajnirana.³⁰

Glavni razlog onečišćenja vodenih sustava s novim onečišćivalima upravo je efluent iz postrojenja za obradu komunalne otpadne vode. Njihovo prisustvo u prirodnim vodama uzrokuje poremećaje hormonskog sustava kod organizama u vodi, pa je tako na primjer kod riba primijećena promjena spola.³¹ Nova zagađivala su sklona bioakumulaciji, te na taj način ulaze u hranidbeni lanac te ugrožavaju u konačnici i samog čovjeka. Utjecaj novih onečišćavala na životinje je detaljno istražen, dok utjecaj na čovjeka nije u potpunosti prepoznat. Primijećen je porast pojavljivanja raka testisa, prostate, jajnika i dojke, te

poremećaji sa reproduktivnim organima. Najveća zabrinutost je potencijalno negativni utjecaj na fetus i novorođenčad, jer su oni i najosjetljiviji.³²

Postoji nekoliko metoda za uklanjanje novih onečišćavala iz vode. Fizikalno – kemijski procesi adsorpcije i oksidacije su neki od njih. Adsorpcija na praškastom aktivnom ugljenu je dobra za uklanjanje nepolarnih novih onečišćavala koji nisu podložni biorazgradnji. Oksidacija s klorom ili ozonom može ukloniti većinu novih onečišćavala, ali problem je što se mora paziti na koje će se primijeniti jer mogu nastati nusprodukti opasniji od tretiranih novih onečišćavala. Druga metoda uklanjanja je biološki tretman otpadne vode. Korištenje aktinog mulja može vrlo brzo prevesti organsko onečišćenje u biomasu koja se onda odvaja od vodene faze u taložniku, međutim nije moguće sva nova onečišćavala prevesti u biomasu. Od naprednih tehnologija za njihovo uklanjanje najviše obećavajuća se pokazala membranska tehnologija nanofiltracije (NF).³²

Osim NF od membranskih tehnologija, nova onečišćavala uspješno uklanja i reverzna osmoza (RO). Problem kod RO su viši troškovi rada. Nanofiltracijom ne nastaju štetni nusprodukti, te se mogu iz vode odvojiti većina novih onečišćavala. Efikasnost se može povećati korištenjem kombiniranih procesa. Jedan od njih je adsorpcija – NF. Adsorpcija se provodi prije NF ukoliko se utvrdi da su tvari sklone adsorpciji na aktivnom ugljenu³². Drugi primjer je ozonizacija nakon koje slijedi NF. Ispitivanja provedena u pilot postrojenju u Švedskoj su pokazala 99%-tno uklanjanje farmaceutika ako nakon ozonizacije slijedi NF.³³

Da NF može ukloniti mikro onečišćavala najbolji primjer je Méry-sur-Oise postrojenje blizu Pariza. To je najveće postrojenje na svijetu koje koristi NF (sl. 2.6.). Sagrađeno je sa ciljem pripreme pitke vode iz rijeke Oise u kojoj se nalaze visoke razine organskog onečišćenja te posebice pesticida. Kao opcija za njihovo uklanjanje predloženo je bilo klasično postrojenje koje koristi oksidaciju ozonom i aktivni ugljen, te NF. Odabrana je nanofiltracija što se pokazalo kao pravi izbor. Ispunjeni su svi kriteriji koje zahtjeva voda za piće, a sami troškovi rada su niži nego u klasičnom postrojenju.³⁴



Slika 2.6. Méry-sur-Oise postrojenje za pripremu pitke vode korištenjem nanofiltracije¹⁹

Danas većina postrojenja za obradu KOV-a nema uključenu NF ni neku drugu metodu kojom bi uklonila nova onečišćavala iz vode. Međutim spoznaja o njihovoj potencijalnoj opasnosti za vodene ekosustave i ljudsko zdravlje, donošenje novih zakona koji bi ih regulirali, te daljnji razvoj tehnologije nanofiltracije može se očekivati da će ona naći svoje mjesto u njihovom uklanjanju iz komunalne otpadne vode.

2.4.3. Hibridne membranske tehnologije

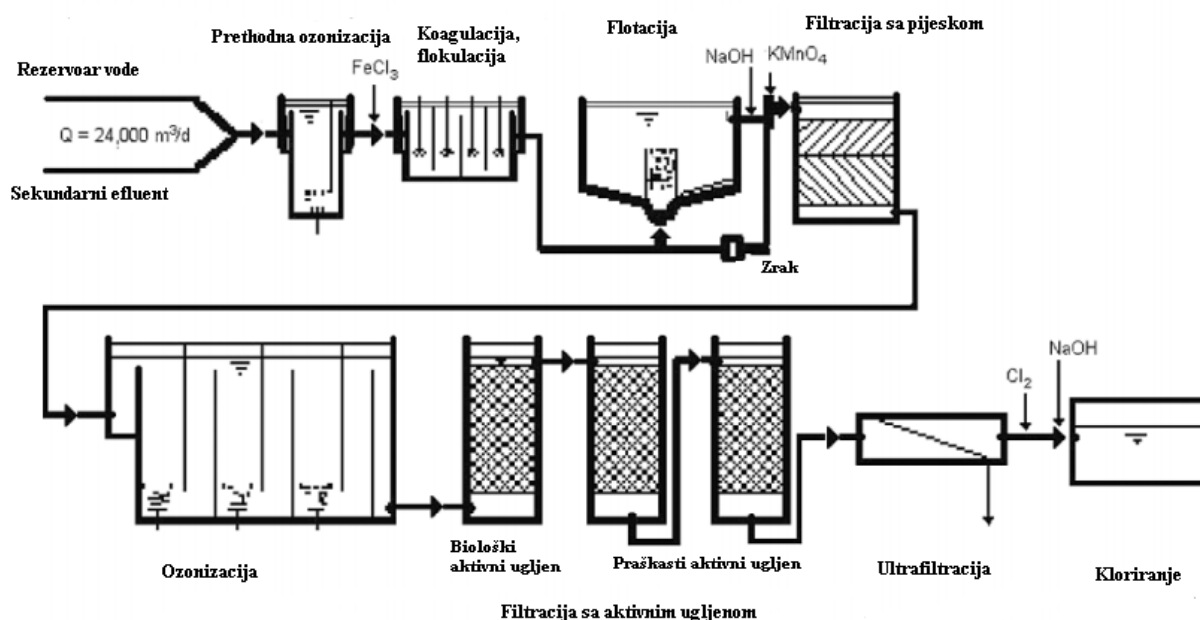
U državama gdje postoji nedostatak vode često se hibridni membranski procesi koriste kao jedan od načina u pripreme pitke vode iz komunalne otpadne vode. Voda nakon klasičnog tercijarnog stupnja dolazi do hibridnog membranskog procesa. Njega čini niskotlačni proces mikrofiltracije (MF) ili ultrafiltracije (UF) koji služi da se uklone čestice nanometarske veličine i veće (uključujući mikroorganizme). Voda koja se dobije je bolje i konzistentnije kvalitete od klasične filtracije. Osim toga uloga MF/UF je da se smanji blokiranje membrana na koje su RO i NF membrane osjetljive što je i ujedno i sljedeći korak u hibridnom procesu. NF/RO se postiže uklanjanje otopljenih organskih i anorganskih spojeva koji su prošli kroz MF ili UF membranu. Na kraju još dolazi ultravioletna obrada (UV) u kojoj se razgrađuju preostale niskomolekularne organske molekule kroz procese fotolize i oksidacije. Prednost hibridnih procesa su smanjeni troškovi rada radi boljeg kontroliranja blokiranja na NF/RO membranama, dok kao glavni nedostatak se javljaju visoki kapitalni troškovi.^{19,35}

2.5. Primjeri postrojenja u svijetu koji koriste napredne membranske tehnologije za obradu komunalne otpadne vode

2.5.1. Izravna proizvodnja vode za piće, Windhoek, Namibia

U Namibiji, čiji se teritorij sastoji od 80 % pustinje ili polupustinje, nalazi se jedino postrojenje na svijetu koje izravno od komunalne otpadne vode proizvodi vodu za piće. U radijusu od 500 km oko Windhoeka, glavnog grada Namibije, svi izvori pitke vode su iscrpljeni. Kiša je rijetka, a suše su duge. Najbliža rijeka koja godišnje ne presuši je udaljena 750 km, a ocean 300 km. Uslijed takvog geografskog smještaja gradske vlasti su se odlučile na obradu komunalne otpadne vode za proizvodnju pitke vode.³⁶

Prvo postrojenje za proizvodnju pitke vode izgrađeno je 1968. a najnovije koje radi i danas je ono iz 2002. (sl. 2.7.). U postrojenje dolazi efluent koje je prošao primarnu i sekundarnu obradu, a tu se obrađuje do pitke vode i to pristupom „više barijera“. To znači da za svaku štetnu tvar postoji nekoliko postupaka, najčešće 3 ili više, kojima se osigurava da će se ona ukloniti. Tako na primjer za jedan od najotpornijih patogena *Cryptosporidium* postoji 6 postupaka kojima se osigurava da će se ona ukloniti: ozonizacija, koagulacija, flotacija, filtracija, ultrafiltracija i kloriranje.^{7,36}



Slika 2.7. Shema postrojenja za oporabu KOV u Windhoeku³⁶

Udio pitke vode koji Windhoek dobije od postrojenja je prosječno 25 % dok tijekom perioda nestašice vode može porasti do 50 %. Tijekom početka projekta javili su se problemi

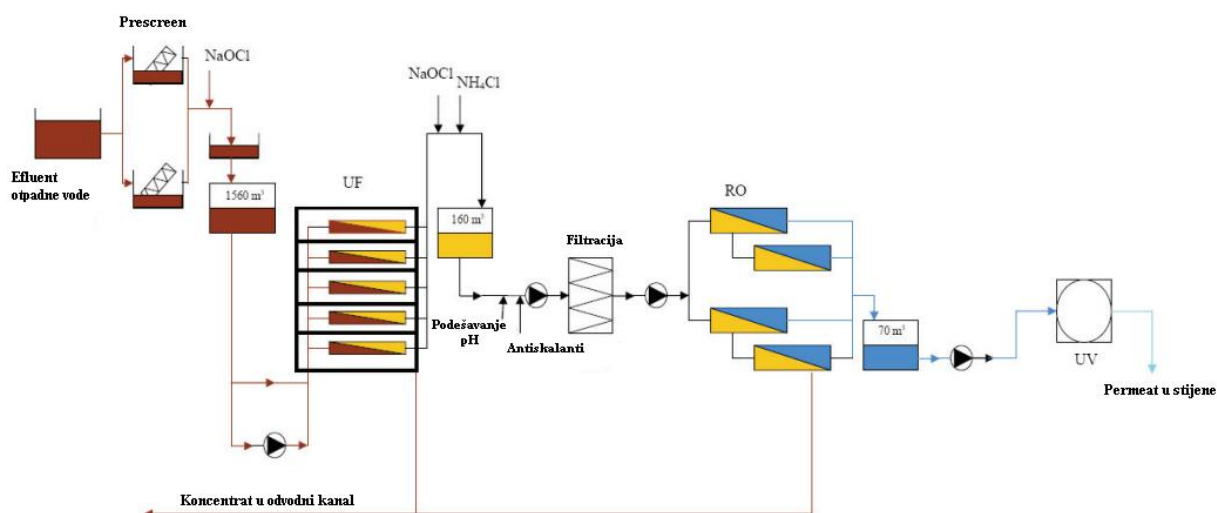
radi negativnog stava javnosti oko proizvodnje pitke vode iz komunalne otpadne vode. Međutim strogom kontrolom kvalitete je osigurano da u 50 godina rada postrojenja nije zabilježen niti jedan incident koji bi ugrozio zdravlje ljudi, te edukacijom koja je ugrađena i u škole postignuto je da danas građani Windhoek sa ponosom kažu da su jedini grad na svijetu koji pitku vodu dobiva od komunalne otpadne vode.³⁶

Izgradnja postrojenja je koštala 12.5 milijuna eura, a troškovi rada su 0.38 eura po m³ proizvedene vode. U budućnosti s napretkom tehnologije očekuje se smanjenje troškova rada. Također jedna od opcija koja se nameće da smanji troškove rada je zamjena nekih od postojećih postupaka sa dvostupanjskim membranskim procesom UF/RO. Najveći problem u svojstvima pitke vode koja se dobiva u postrojenju je višegodišnji porast razine soli (50 % u zadnjih 50 godina). Jedna od opcija da se taj trend prekine ili preokrene je da se 20 – 30 % permeata koji se dobije UF propusti kroz RO membrane, te onda dobiveni permeat miješa sa ostatkom iz UF. Na taj način bi se odmah dobila niža razina soli konačne vode te bi se kroz određeni period zaustavio i preokrenuo trend porasta.³⁶

2.5.2. Neizravna proizvodnja vode za piće, Wulpen, Belgija

Postrojenje u Belgijskom selu Wulpen, koristi kombinirani membranski postupak UF i RO kako bi uz odgovarajući predtretman obradili komunalnu otpadnu vodu (sl. 2.8.). Efluent koji se dobije se ispušta u vodonosnik u lokalnim pjeskovitim stijenama te nakon najmanje 40 dana voda se crpi van i od nje se priprema voda za piće. Potreba za pripremom vode za piće od otpadne vode se pojavila radi višegodišnjeg smanjenja prirodnog kapaciteta vodonosnika, te također u tome što se je primijetio porast soli u flamanskoj obali do koje je efluent dolazio. Kako su pjeskovite stijene ekološki osjetljive, voda prije ispuštanja u njih mora zadovoljiti visoke standarde. Ti standardi u jednom koraku se mogu ispuniti jedino obradom otpadne vode RO postupkom. Postrojenje je startalo sa UV obradom nakon provedenog RO postupka, ali 2004, radi kontinuirano niske razine bakterija u RO permeatu, ono je maknuto.^{7,37}

Radom postrojenja smanjila se ekstrakcija vode iz vodonosnika za 30% te se time povećala prirodna vrijednost stijena, tj. riješio se problem nedostatka vode za piće i osiguralo održivo korištenje stjenovitog područja. Samim time postrojenje je prihvaćeno od lokalne zajednice i predstavlja svijetli primjer na koji način možemo od komunalne otpadne vode na ekološki prihvatljivi način dobiti vodu za piće. Godišnje se obradi 2063000 m³ otpadne vode što zadovoljava 40% lokalne potrebe za vodom. Postrojenje je sagrađeno 2002. te radi i danas, a troškovi izrade su bili 6 mil. eura.^{7,37}



Slika 2.8. Shema postrojenja za indirektnu pripremu pitke vode, Wulpen³⁷

2.5.3. Neizravna proizvodnja vode za industrijske potrebe, Singapur

Republika Singapur je mala otočna država (719,9 km²) u jugoistočnoj aziji. Kroz povijest uvijek je nailazila na problem opskrbe pitke vode svojoj populaciji koja je uvijek rasla. To je posebice izrazito postalo 1963. kada je vode nestajalo 6 sati 4 puta tjedno. Naime oni se ovisili o uvezenoj vodi iz susjedne Malezije koju je te godine pogodila suša i to je rezultiralo nestašicom vode i za Singapur. Kako bi smanjili tu ovisnost i osigurali dovoljne količine vode za lokalno stanovništvo stvorili su strategiju održive opskrbe vodom, kojom se voda osim uvoza osigurava iz lokalnih izvora, desalinacijom te iz komunalne otpadne vode.^{38,39}

NEWater je grupa postrojenja za obradu komunalne otpadne vode u Singapuru čiji pogon je sličan kao onaj u Wulpenu. Također se koristi kombinirani membranski postupak UF/RO sa naknadnom UV obradom. Početak projekta je bio 2000. izgradnjom prvog postrojenja. U postrojenje dolazi sekundarni efluent i prolazi kroz membransku obradu. Voda koja se dobije zadovoljava najstrože kriterije Svjetske zdravstvene organizacije i američke Agencije za zaštitu okoliša koje mora ispuniti voda za piće.^{7,39}

Najveći potrošači NEWater vode su tvornice za proizvodnju elektroničkih komponenata kao što su poluvodiči i mikročipovi. Oni tu vodu koriste za potrebe hlađenja, a ta voda mora zadovoljiti i strože kriterije nego voda za piće, a to NEWater voda zadovoljava. Kako bi se smanjila nestašica vode tijekom sušnog perioda, NEWater voda se ispušta u spremnike sa prirodnom vodom i prije nego što se dostavi potrošačima još se dodatno tretira.⁴⁰

Danas postoje 5 NEWater postrojenja koja osiguravaju 40% Singapurske potrebe za vodom proizvodnjom od 300 ML/dan, a do 2060. godine očekuje se da će pokriti 55% potrebe.⁴⁰



Slika 2.9. Postrojenje za oporabu KOV u Singapuru⁴⁰

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu ispitivano je 5 uzoraka NF membrane u laboratorijskom RO uređaju s otopinama koje simuliraju komunalnu otpadnu vodu (KOV) te imaju različite koncentracije CaCl_2 . Cilj je bilo odrediti kako će različite koncentracije CaCl_2 utjecati na kvantitativna i kvalitativna svojstva permeata.

3.1. Materijali i otopine

3.1.1 Membrane

Ispitivana NF90 membrana proizvod je tvrtke Dow – Filmtec (SAD). Radi se o tankoslojnoj poliamidnoj kompozitnoj nanofiltracijskoj membrani čije se karakteristike definirane od strane proizvođača mogu naći u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Nazivna svojstva ispitivane NF membrane definirane od strane proizvođača.

SVOJSTVO	NF90
Maksimalni radni tlak, p (bar)	41
Maksimalna radna temperatura, T (°C)	45
Maksimalni protok ulazne struje, m^3/h	1.4
Maksimalni pad tlaka, bar	1
Dozvoljena pH vrijednost	2-11
Dozvoljena pH vrijednost tijekom čišćenja	1-12
Protok permeata, m^3/d	2.6 ^a
Faktor zadržavanja, R_f	>0.97 ^a
Tolerancija na slobodni klor	<0.1 ppm

a - $c(\text{MgSO}_4) = 2000 \text{ mg/L}$, $p = 4.8 \text{ bar}$, $T = 25 \text{ °C}$

3.1.2 Simulirana otopina komunalne otpadne vode

Ukupni volumen simulirane otopine je bio 5 L. Ona se pripremila otapanjem 1.250 g/5L natrijevog algamata, 2.922 g/5L (10 mM) NaCl i 0.420 g/5L (1 mM) NaHCO_3 . To je za svaku ispitivanu membranu bila baza simulirane otopine, a onda je još dodana određena masa CaCl_2 . Membrana je ispitivana na koncentracije CaCl_2 od 0 mM, 0.5 mM (0.277 g/5L), 1.0 mM (0.555 g/5L), 2.0 mM (1.110 g/5L) i 4.0 mM (2.220 g/5L). Odgovarajuće mase su se izvagale na analitičkoj vagi i otopile u 5 L destilirane vode. Otopina algamata pripremljena je dan ranije otapanjem 1.250 g algamata u 0.5 L vode. pH otopine podešen je na 7 s 0.1 M otopinom HCl.

3.2 Uređaji za mjerenje

3.2.1. Laboratorijski RO uređaj

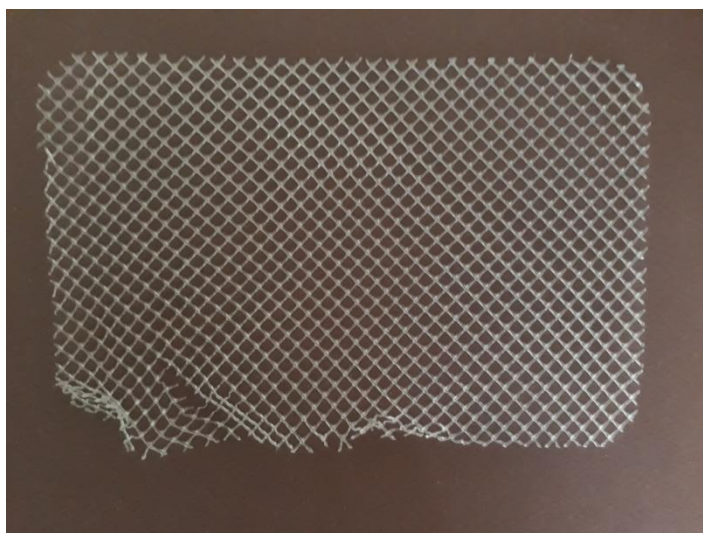
Aparatura korištena za ispitivanje membrane (sl. 3.1.) sastoji se od okvira od nehrđajućeg čelika unutar kojeg je smještena i pričvršćena ravna membrana (sl. 3.2.). Iznad i ispod membrane stavljaju se promotori gibanja (sl. 3.3.) kako bi se poboljšali hidrodinamički uvjeti strujanja. U okvir se dovodi ulazna struja pod određenim tlakom. Tlak se mijenja s prigušnim ventilom, a kontrolira s manometrima koji se nalaze na okviru. Protok ulazne struje se osigurava s visokotlačnom pumpom, a mijenja se preko frekvencijskog izmjenjivača koji regulira broj okretaja pumpe, a kontrolira preko mjerača protoka koji mjeri protok retentata. Pumpa usisava ulaznu struju iz spremnika u kojoj se ona nalazi i to stvaranjem podtlaka. U okviru ulazna struja se dijeli na struju permeata i struju retentata. Retentat se provodi kroz pločasti izmjenjivač topline i vraća se u spremnik sa ulaznom strujom. Za hlađenje retentata koristi se vodovodna voda. Permeat se skuplja u laboratorijskoj čaši koja je stavljena na vagu koja je spojena na računalo i tako je omogućeno mjerenje mase u vremenu skupljenog permeata.



Slika 3.1. Laboratorijska RO aparatura na kojoj je proveden eksperiment (1-frekvencijski izmjenjivač, 2-pumpa, 3-okvir u kojem se nalazi membrana, 4-vaga, 5-izmjenjivač topline, 6-spremnik za otopinu, 7-mjerač protoka retentata)



Slika 3.2 NF90 membrana korištena u eksperimentu



Slika 3.3. Promotor gibanja korišten u eksperimentu

3.2.2. Ostali uređaji

Za određivanje pH i vodljivosti ulazne struje i permeata simulirane otopine i otopine NaCl koristio se uređaj HandyLab 680 – SI Analytics, Njemačka. U eksperimentu se je još određivao ukupni ugljik (TC) i ukupni anorganski ugljik (IC), a za to se je koristio uređaj Shimadzu TOC – Vws, Japan.

3.3. Postupak i uvjeti rada

Prvo što je potrebno je izrezati membranu na odgovarajuću dimenziju, čija je površina iznosila 144 cm², nakon čega se membrana stavlja u nosač membrane koji je zapravo donji dio okvira. On je prethodno malo namočen s destiliranom vodom kako bi se membrana bolje „priljubila“ za njega. Nakon postavljanja u nosač, na membranu se stavlja promotor gibanja (mrežica) te se poklopi s gornjim okvirom. Nakon toga oba dijela okvira se stavljaju u nosač okvira koji je hidrauličan i omogućuje da se pod tlakom dva dijela okvira stisnu i osiguraju sigurno provođenje eksperimenta. To se radi zatvaranjem ventila i podizanjem tlaka pomoću ručice na pumpi do tlaka od 20 bar (300 psi). Ispitivanje membrana u laboratorijskom RO uređaju provedeno je na sljedeći način:

1. PRIPREMA MEMBRANE I TLAČNA PREDOBRAĐA

Nakon postavljanja membrane u reverzno osmotsku jedinicu membrane su močene i ispirane s 10 L destilirane vode i to bez tlaka. Zatim je slijedila tlačna predobrada na 15 bara u trajanju od pola sata. Uloga tlačne predobrade je da se pore u membrani koje su zatvorene uslijed tlaka prošire i otvore. To osigurava stabilan protok permeata. Nakon toga stabilnost protoka permeata je praćena tako da se je tlak smanjio na 10 bara, što je ujedno i radni tlak na kojemu će se ispitivati membrane. Laboratorijska čaša u kojoj se skuplja permeat je stavljena na vagu koja je spojena na računalo čime je omogućeno automatsko mjerenje promjene mase permeata preko kojeg se onda izračuna protok. Nakon što se čaša napuni sa strujom permeata, skupljena voda se vraća u bocu s ulaznom strujom.

2. KARAKTERIZACIJA MEMBRANE

Membrana je testirana s otopinom NaCl (500 mg/L). Otopina se kontinuirano propuštala kroz membranu pri tlaku od 10 bara. Nakon pola sata uzet je uzorak ulazne struje i uzorak struje permeata te je određena njihova električna provodnost iz čega je određena separacija membrane. Cijelo vrijeme mjerena je i masa permeata na već opisan način. Nakon toga membrana je opet kao i na početku ispirana s 10 L destilirane vode.

3. PROPUŠTANJE SIMULIRANE OTOPINE KOV-a

Membranska obrada simulirane otopine KOV-a ispitivana je na radnom tlaku od 10 bara u trajanju od 2 h pri čemu se mjeri promjena mase permeata. Nakon 2 h uzeti su uzorci ulazne struje i struje permeata te je određivan pH, provodnost te TC i IC.

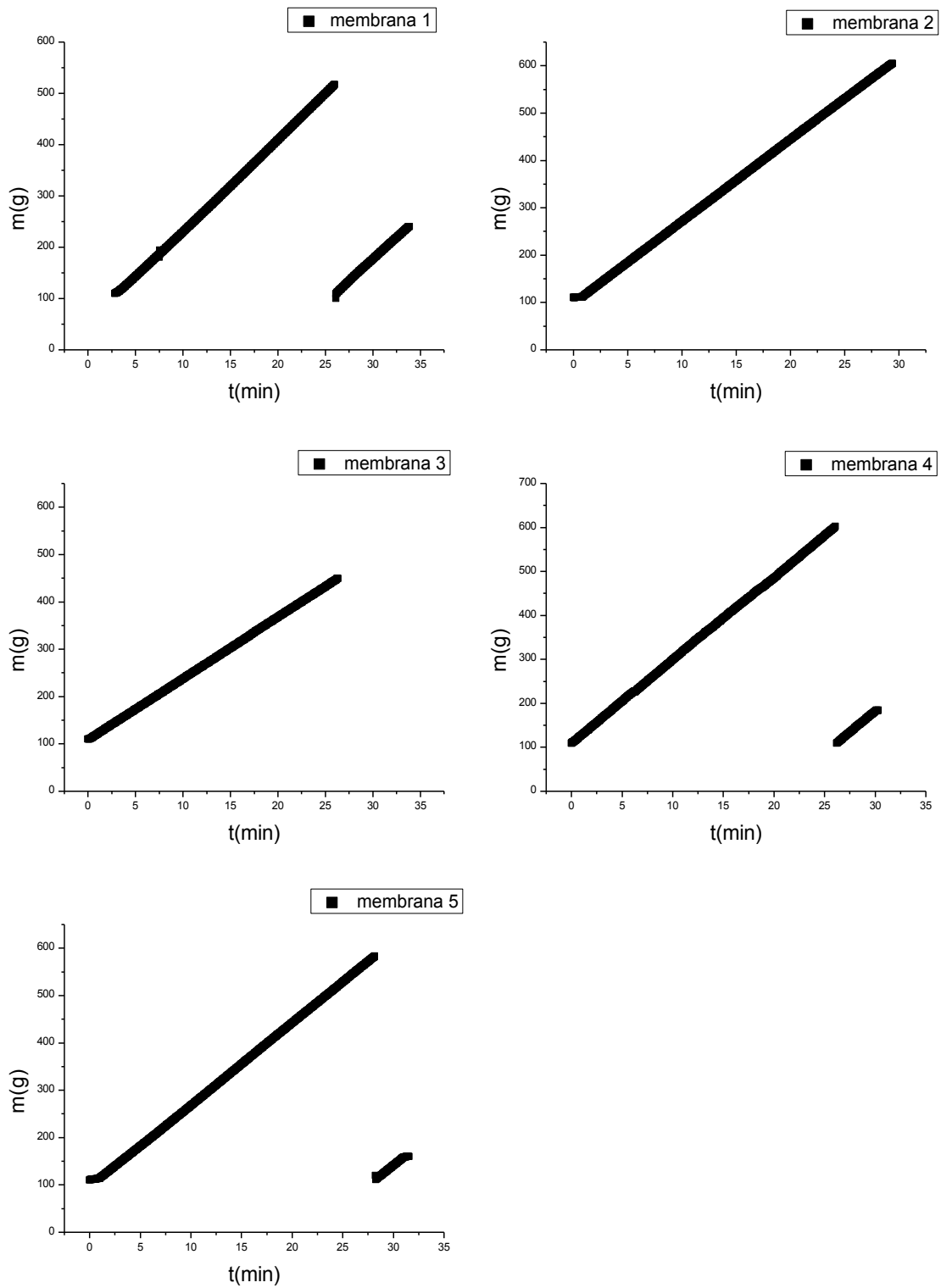
4. ČIŠĆENJE SUSTAVA

Nakon provedenog eksperimenta sustav je bilo potrebno očistiti i to isto kao i prije ispiranjem sa 10 L destilirane vode.

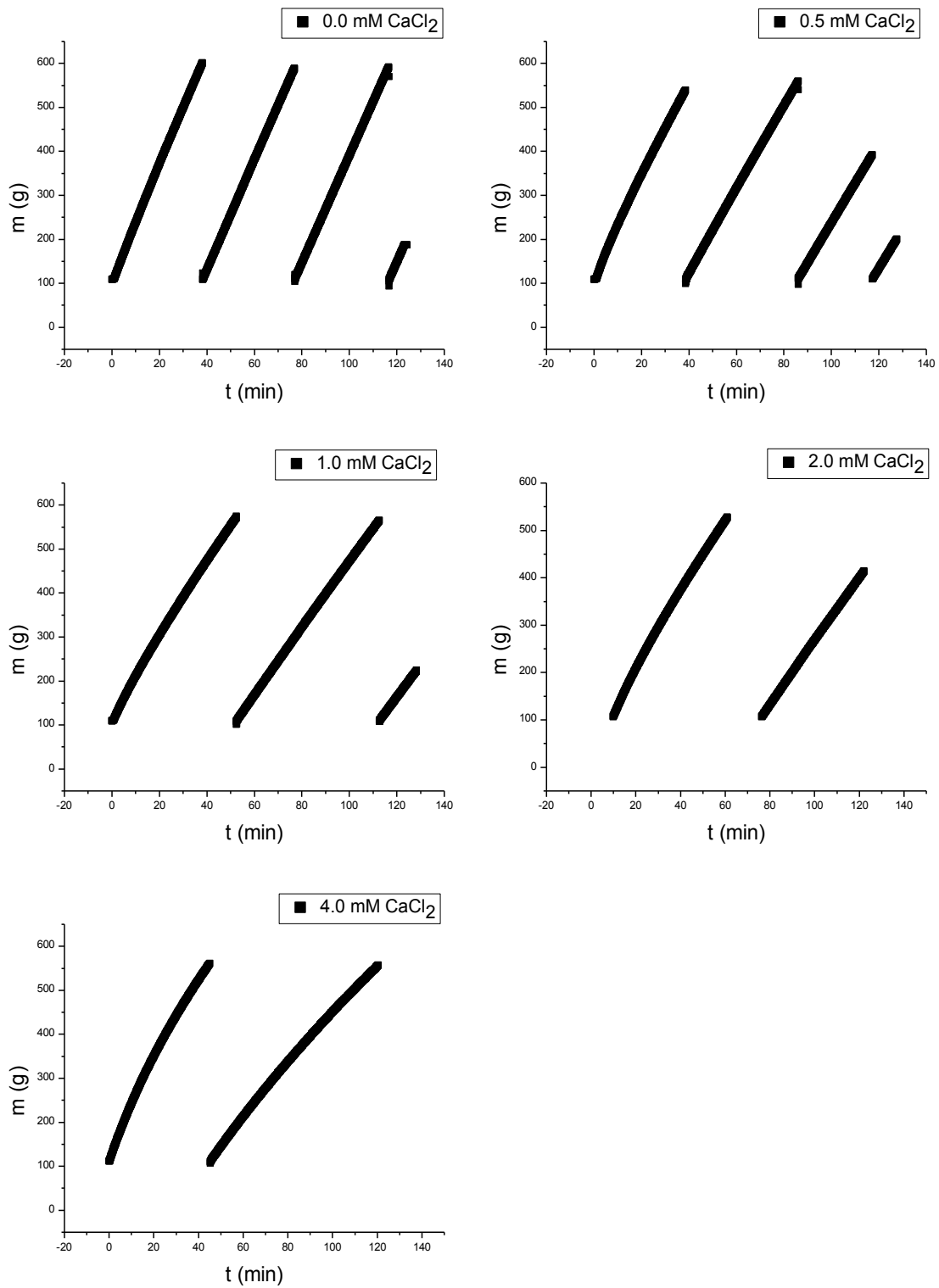
Svi postupci propuštanja ulazne struje kroz membranu provedeni su uz recirkulaciju struje retentata u spremnik s otopinom, osim tijekom ispiranja kada se je postupak provodio bez tlaka. Frenkvencija na frenkvencijskom izmjenjivaču podešena je na 26 Hz što osigurava protok struje retentata od 3 L/min i ona se nije mijenjala tijekom provođenja eksperimenta. Temperatura tijekom cijelog pokusa je bila 25 °C, a osigurala se povećanjem ili smanjenjem protoka rashladne vodovodne vode. Tijekom rada na manometru primjećena je česta promjena u radnom tlaku koja se korigirala otvaranjem i zatvaranjem prigušnog ventila. Ispitivanje se je provodilo 5 puta i to svaki put s drugačijom koncentracijom CaCl_2 u simuliranom KOV-u.

4. REZULTATI

4.1. Promjene mase u vremenu



Slika 4.1. Promjena mase permeata za otopinu NaCl



Slika 4.2. Promjena mase permeata u vremenu za simuliranu otopinu KOV-a

4.2. Ostali podaci

Tablica 4.1. Izmjerene vrijednosti provodnosti za ulaznu NaCl otopinu i permeat nakon 2 h

Membrana	$\kappa/\mu\text{S/cm (a)}$	
	Ulaz	Permeat
1	980.0	160.0
2	958.2	133.6
3	960.5	116.7
4	976.0	127.8
5	963.4	115.1

a) sve provodnosti su izmjerene u temperaturnom području 24-26°C

Tablica 4.2. Izmjerene vrijednosti podataka za simuliranu otopinu KOV-a nakon 2 h

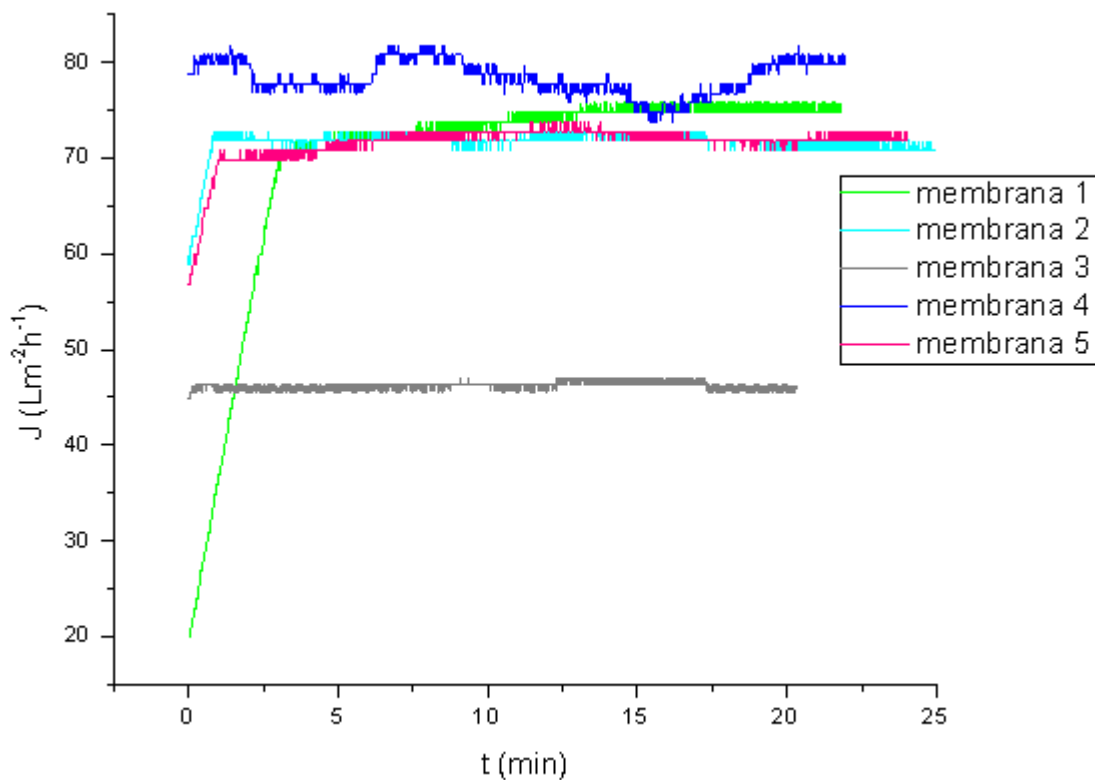
Membrana	CaCl ₂ /mM	pH		$\kappa/\mu\text{S/cm (a)}$		TC/ppm		IC/ppm	
		Ulaz	Permeat	Ulaz	Permeat	Ulaz	Permeat	Ulaz	Permeat
1	0.0	7.42	6.70	1264	121.5	92.75	1.201	10.25	0.644
2	0.5	7.32	6.58	1275	165.2	85.95	1.241	10.41	0.7675
3	1.0	7.33	6.60	1357	182.0	86.07	1.185	10.78	0.7193
4	2.0	7.35	6.56	1640	284.2	84.82	1.303	9.38	0.7396
5	4.0	7.26	6.52	1996	370.1	65.00	2.033	10.07	0.714

a) sve provodnosti su izmjerene u temperaturnom području 24-26°C

5. RASPRAVA

5.1. Karakterizacija membrana

Karakterizacija membrana je ispitivana s NaCl otopinom (500 mg/L). Masa skupljenog permeata mijenja se linearno u vremenu, kada se čaša napuni onda se skupljeni permeat vraća u bocu sa ulaznom strujom. Iz tog razlog pravac se prekida i opet počinje od početne mase. Sve membrane korištene u eksperimentu su izrezane s iste plahte membrane i prema tome očekivano je da se ponašaju na isti način prilikom ispitivanja s istom otopinom. Membrane su se karakterizirale uspoređivanjem promjene dobivenog fluksa permeata te uspješnosti zadržavanja NaCl iona. Dobivene promjene mase u vremenu mogu se vidjeti na slici 4.1. Kako bi dobili fluks potrebno je izmjerene promjene mase u vremenu, koje zapravo predstavljaju maseni volumni protok, podijeliti sa površinom membrane i uzeti u obzir gustoću vode. Promjene flukseva za svih 5 ispitivanih membrana mogu se vidjeti na slici 5.1.



Slika 5.1. Usporedba promjene fluksa za 5 istih membrana

Dobiveni fluks predstavlja volumen permeata koji se u 1 h može skupiti kroz površinu membrane od 1 m². Iz grafa se vidi da za sve membrane, osim treće, fluksevi se nalaze između 70 – 80 L m⁻² h⁻¹. Za membranu 3 fluks je manji i kreće se oko 45 L m⁻² h⁻¹, tj. došlo

je do pogoršanja u kvantitativnim svojstvima permeata jer se manji volumen skupio u istom vremenu. Kako se radi o istoj membrani ta razlika u fluksu je posljedica razlike u uvjetima provođenja eksperimenta. Neki od mogućih razloga koji su utjecali na manji fluks su: manji radni tlak, niža temperatura koja ima za posljedicu veću viskoznost, potencijalna oštećenja na membrani, sustav nije bio dovoljno ispran te je došlo do blokiranja membrana.^{5,20}

Kako je NF 90 membrana spada u „guste“ NF membrane, očekivano zadržavanje NaCl iona, prema tablici 2.4. je 70-95%. Uspješnost uklanjanja NaCl iona dobije se ako se izmjerene provodnosti koja su zapravo mjere količine iona podjele prema sljedećem izrazu:

$$Uspješnost\ uklanjanja\ NaCl\ (\%) = \left(1 - \frac{provodnost\ permeata}{provodnost\ ulaza}\right) * 100$$

Tablica 5.1. Efikasnost zadržavanja NaCl za ispitivane membrane

Membrana	Uspješnost uklanjanja NaCl (%)
1	83.67
2	86.05
3	87.84
4	86.91
5	88.05

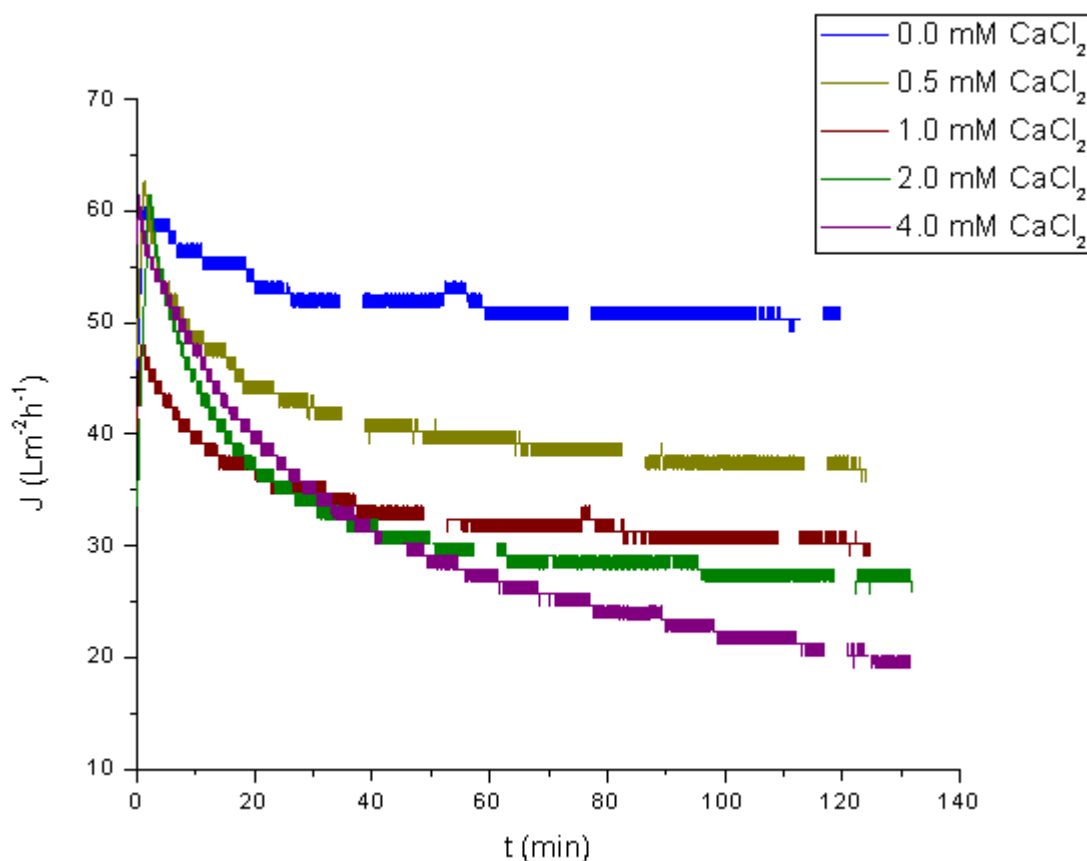
Iz tablice se može vidjeti da su svi rezultati unutar očekivanog područja za guste NF membrane (70-95%). Također membrana 3 ne pokazuje odstupanja u zadržavanju iona, tj. nije došlo do pogoršanja u kvalitativnim svojstvima permeata iako ga se je dobilo manje.

5.2. Utjecaj različitih koncentracija CaCl₂ na svojstva permeata

5.2.1. Utjecaj na kvantitativna svojstva permeata

Usporedbom grafova na slici 4.2. može se primjetiti da kod većih koncentracija CaCl₂ nagib pravca je manji, tj. duže će vrijeme biti potrebno da se laboratorijska čaša napuni. Prema tome za isto vrijeme skupiti se može manja količina permeata. To se također vidi i iz toga što idemo prema većim koncentracijama, manje se puta mora promijeniti čaša u 2 h provođenja eksperimenta. Za koncentracije od 0.0 i 0.5 mM CaCl₂ bilo je potrebno tri puta promijeniti čašu, za 1.0, dva puta, dok za 2.0 i 4.0 samo jednom.

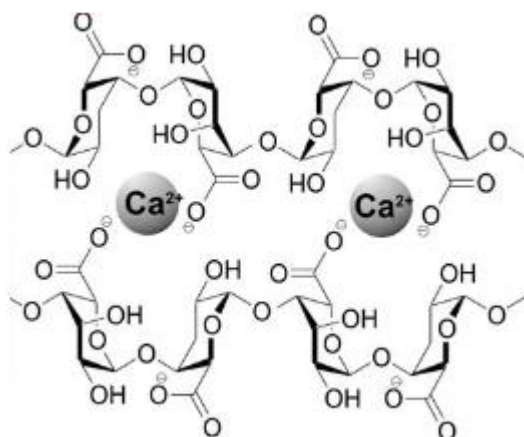
Zanimljivo je promatrati i promjenu fluksa permeata u vremenu. Promjena fluksa permeata simuliranog KOV-a dobije se na isti način kao i za otopinu NaCl, i usporedba za svih 5 otopina KOV dana je na slici 5.2.



Slika 5.2. Usporedba promjene flukseva simulirane KOV za različite koncentracije CaCl_2

Za razliku od ispitivanja s NaCl otopinom gdje fluks nije padao, pri ispitivanju sa različitim koncentracijama CaCl_2 može se primijetiti da u svim slučajevima dolazi do pada fluksa s vremenom. U početku pad je značajan kod svih koncentracija KOV-a, a nakon nekog vremena fluks se ustali i u 2 sata provođenja eksperimenta bitno se više ne mijenja. Pad je izraženiji kako idemo prema većim koncentracijama CaCl_2 , te također potrebno je duže vrijeme da se fluks ustali. To se posebice vidi ako uspoređujemo ispitivanu otopinu od 0.0 mM CaCl_2 i onu od 4 mM CaCl_2 . Kod prve fluks manje pada te se on ustali nakon 30 minuta provođenja eksperimenta, dok za drugu pad je veći i on ne prestaje niti nakon 2 h. Može se zaključiti da veće koncentracija CaCl_2 negativno djeluju na kvantitativna svojstva simulirane KOV-a, u smislu da se u istom vremenu kroz istu membranu može skupiti manja količina permeata.

Nakon završenog eksperimenta iz aparature se izvade membrane, te je primjećeno stvaranje prozirnog gela. Gel nije bio formiran u slučaju kada u otopini nije bilo CaCl_2 , dok ga je bilo više što je veća koncentracija CaCl_2 . Prema tome stvoreni gel je odgovoran za pad fluksa sa vremenom. Došlo je do fenomena blokiranja membrana radi interakcije između Ca^{2+} iona iz CaCl_2 i alginske kiseline te se je stvorio kalcijev algamat. Alginska kiselina je želirajući i netoksičan anionski polisaharid. Karboksilna skupina je razlog zašto je ona netopljiva u vodi, međutim ako se ona pretvori u formu natrijeve soli koja je i korištena u eksperimentu, omogućeno je otapanje.⁴¹ Stvaranje Ca-algamat gela objašnjeno je sa takozvanim „egg-box“ modelom koji je prikazan na slici 5.3. Prema tom modelu divalentni kationi kao što je Ca^{2+} vežu se na polisaharid kao što je algamat na vrlo kooperativan način stvarajući mostove između alginskih makromolekula.⁴² Stvoreni gel ne može proći kroz membranu i na površini stvara strukturu (slika 5.4.) koja predstavlja dodatni otpor prolazu vode kroz membranu.⁴³



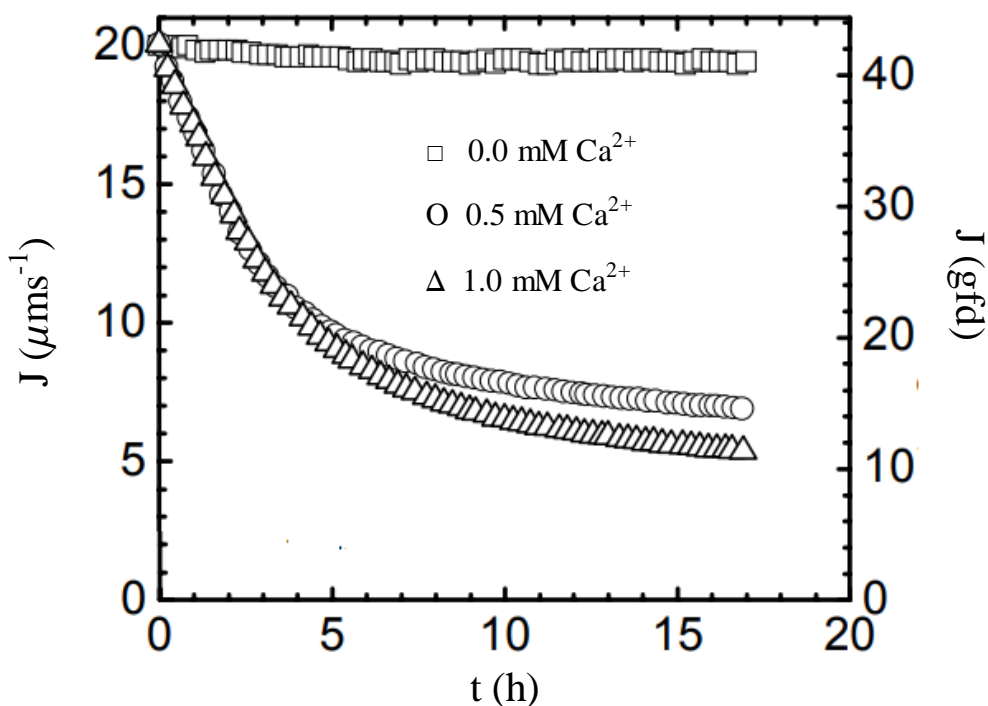
Slika 5.3. „Egg-box“ model odgovoran za fenomen blokiranja membrana⁴⁴



Slika 5.4. Model stvorenog algamat gela na površini membrane⁴³

Interes u formiranju i prirodi Ca-algamat gelova je visok radi njihovog širokog korištenja u stvaranju kapsula za lijekove, pokrivanju rana, i drugim područjima kao što je kozmetika i poljoprivreda.⁴² Osim što kalcij s algamatom stvara gel, također ga stvara i s

drugim organskim polisahardima i huminskim kiselinama.⁴⁵ To je važno jer se huminske kiseline mogu naći u KOV-u i prema tome potrebno je poznavati utjecaj kalcijevih iona s ovakvom vrstom voda kako bi se mogle provesti preventivne mjere da se smanji fenomen blokiranja membrana. Postoje brojne studije koje ispituju utjecaj Ca-algamat gela na fenomen blokiranja membrana i sve pokazuju da dolazi do pada fluksa u vremenu s povećanjem koncentracije Ca^{2+} (sl. 5.5.), kako je i utvrđeno ovim eksperimentom.⁴⁵



Slika 5.5. Rezultati studije u kojoj je ispitivan utjecaj različitih koncentracija Ca^{2+} iona na pad fluksa radi stvaranja Ca-algamat gela⁴⁵

5.2.2. Utjecaj na kvalitativna svojstva permeata

Ako pogledamo tablicu 4.2. provodnost u permeatu i ulazu raste što su više koncentracije CaCl_2 u simuliranoj KOV, to je zato jer Ca^{2+} i Cl^- ioni utječu na provodnost i što ih ima više biti će i ona veća. Koncentracija TC-a (ukupni ugljik) u ulazu se smanjuje kako se povećava koncentracija CaCl_2 dok koncentracija IC-a (ukupni anorganski ugljik) se bitno ne mijenja, te prema tome iznos TOC-a (ukupni organski ugljik) u ulazu mora padati sa porastom koncentracije CaCl_2 . Razlog tome je što dolazi do stvaranja gela koji u sebi sadrži organski ugljik koji je odgovoran za iznos TC-a i TOC-a, te će ga se više stvoriti što ima više kalcijevih iona u ulazu. Koncentracija TC-a pa onda i TOC-a u permeatu uglavnom se povećava sa porastom koncentracije CaCl_2 dok se IC bitno ne mijenja. Te sve promjene su posebno očite ako se uspoređuje koncentracija od 4.0 mM CaCl_2 s bilo kojom drugom.

Ako izmjerene fizikalne veličine iz tablice 4.2. (osim pH) uvrstimo u sljedeći izraz dobit ćemo uspješnost uklanjanja s obzirom na različite fizikalne veličine što je prikazano u tablici 5.3.

$$\text{Uspješnost uklanjanja veličine (\%)} = \left(1 - \frac{\text{vrijednost veličine u permeatu}}{\text{vrijednost veličine u ulazu}}\right) * 100$$

Kako bi mogli izračunati uspješnost uklanjanja TOC-a potrebno je prvo od TC-a oduzeti IC posebno za struju permeata, a posebno za struju ulaznog toka (tablica 5.2.). Tek se onda TOC može stavljati u omjer prema prethodnom izrazu.

Tablica 5.2. Vrijednosti TOC-a dobivene u eksperimentu

Membrana	CaCl/mM	TOC/ppm	
		Ulaz	Permeat
1	0.0	82.50	0.557
2	0.5	75.54	0.474
3	1.0	75.29	0.466
4	2.0	75.45	0.563
5	4.0	54.93	1.319

Tablica 5.3. Uspješnost uklanjanja različitih fizikalnih veličina za zadane koncentracije CaCl₂

Membrana	CaCl ₂ /mM	Uspješnost uklanjanja (%)			
		provodnost	TC	IC	TOC
1	0.0	90.39	98.71	93.72	99.32
2	0.5	87.04	98.56	92.63	99.37
3	1.0	86.59	98.62	93.33	99.38
4	2.0	82.68	98.46	92.11	99.25
5	4.0	81.46	96.87	92.91	97.60

Iz tablice je vidljivo da s povećanjem koncentracije CaCl₂ dolazi do pada uspješnosti uklanjanja iona (provodnost). Pad efikasnosti uklanjanja se bitno ne mijenja kod TC-a i TOC-a osim za koncentraciju od 4 mM CaCl₂, dok efikasnost uklanjanja IC-a se nije bitno promijenila za sve koncentracije. Iz toga svega se vidi da stvaranje gela negativno utječe i na kvantitativna svojstva, posebice na uklanjanje iona koji su odgovorni za provodnost te kod većih koncentracija CaCl₂ i na uklanjanje TOC-a.

6. ZAKLJUČAK

Pritisak na svjetske zalihe vode svakim danom je sve veći i moraju se tražiti načini kako da se on smanji. Pomoći može korištenje naprednih membranskih tehnologija u uporabi komunalne otpadne vode. Posebice se ističu nanofiltracijske i reverzno osmotske metode jer imaju sposobnost oporabiti komunalnu otpadnu vodu do stanja da se ona može koristiti čak i za piće i to u jednom koraku uz odgovarajuću predobradu. Osim toga na taj način oporabljena voda može se koristiti u industriji i tako još više smanjiti pritisak na svjetske zalihe vode. Trenutačno u svijetu postoji nekoliko desetaka postrojenja koje koriste NF/RO za uporabu KOV-a, i svi oni ističu da je najveći problem prilikom korištenja NF/RO tehnologija fenomen blokiranja membrana jer značajno povisuje troškove rada postrojenja.

U eksperimentalnom dijelu ovog završnog rada ispitivan je utjecaj fenomena blokiranja membrana i utvrđeno je da on negativno djeluje na količinu vode koja se može obraditi u nekom određenom vremenu te također negativno djeluje i na kakvoću obrađene vode. U budućnosti treba težiti daljnjem istraživanju fenomena blokiranja membrana, na koji način ga smanjiti i/ili spriječiti, kako bi se otvorila šira mogućnost korištenju NF/RO tehnologija u uporabi komunalne otpadne vode.

7. POPIS SIMBOLA

KOV – komunalna otpadna voda

MF – mikrofiltracija

UF – ultrafiltracija

NF – nanofiltracija

RO – reverzna osmoza

BPK – biokemijska potrošnja kisika

OOT – otopljene organske tvari

TC – ukupni ugljik

IC – ukupni anorgnaski ugljik

TOC – ukupni organski ugljik

J – fluks ($\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$)

t – vrijeme (min)

m – masa (g)

κ - električna provodnost ($\mu\text{S cm}^{-1}$)

8. LITERATURA

1. UN Resolution, 64/292. The human right to water and sanitation, 2010.
2. Farkaš, M., Miličić, N., Oporaba kafilerijske otpadne vode za navodnjavanje hibridnim postupkom koagulacije, pješčane filtracije i ultrafiltracije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2017.
3. <https://www.theguardian.com/global-development-professionals-network/2015/jul/01/global-access-clean-water-sanitation-mapped> (pristup 26. lipnja 2018.)
4. <https://public.wmo.int/en/media/press-release/state-of-climate-record-heat-and-weather-extremes> (pristup 26. lipnja 2018.)
5. Košutić, K., Membranske tehnologije obrade vode, Zbirka nastavnih tekstova, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, str. 3, 19, 41-42, 64-73, 90-93.
6. <https://www.theguardian.com/cities/2016/jul/29/where-world-most-water-stressed-cities-drought> (pristup 26. lipnja 2018.)
7. Wintgens, T., Melin, T., Schäfer, A. I., Muston, M., Bixio, D., Thoeve, C., The role of membrane processes in municipal wastewater reclamation and reuse, *Desalination*, **178** (2004), 1-11.
8. Orona, G., Gillerman, L., Buriakovsky, N., Bick, A., Gargir, M., Dolan, Y., Manore, Y., Katz, L., Hagins J., Membrane technology for advanced wastewater reclamation for sustainable agriculture production, *Desalination*, **218** (2008), 170–180.
9. Fane, A., G., Macintosh, P., Leslie, G., Water reclamation, remediation and cleaner production with nanofiltration, u: Schäfer, A.I., Fane, A.G., Waite, T.D., *Nanofiltration – Principles and Applications*, Oxford, 2005.
10. Uemura, T., Henm, M., Thin – film composite membranes for reverse osmosis, u: Li, N.N., Fane, A.G., Ho, W.S.W., Matsuura, T., *Advanced membrane technology and applications*, Wiley, New Jersey, 2008., str. 14-16.
11. Zakon o vodama, NN 153/2009, Hrvatski sabor, Zagreb, 2009.

12. Briški, F., *Zaštita okoliša*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu i Element d.o.o., Zagreb, 2016., str. 67-78.
13. Abadi, S., R., H., Sebzari, M., R., Hemati, M., Rekabdar, F., Mohammadi, T., Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater, *Desalination*, **265** (2011) 222-228.
14. Judd, S., *The status of membrane bioreactor technology, review*, Centre for water science, Cranfield university, Cranfield, 2008.
15. Bouhablla, E., H., Alma, R., B., Buisson, H., Microfiltration of activated sludge using submerged membrane with air bubbling (application to wastewater treatment), *Desalination*, **118** (1998), 315-322.
16. Sadr Ghayeni, S., B., Beatson, P., J., Schneider, R., P., Fane, A., G., Water reclamation from municipal wastewater using combined microfiltration-reverse osmosis (ME-RO): Preliminary performance data and microbiological aspects of system operation, *Desalination*, **116** (1998), 65-80.
17. Zarebska, A., Influence of mechanical wastewater pretreatment on membrane fouling during municipal wastewater treatment by forward osmosis, u: 9th international membrane science & technology conference, handbook, Adelaide, 468.
18. Diaz, S., D., Pena, L., V., Cabrera, E., G., Soto, M., M., Cabezas, L., M., V., Sánchez, L., R., B., Effect of previous coagulation in direct ultrafiltration of primary settled municipal wastewater, *Desalination*, **304** (2012), 41–48.
19. Kennedy, M., D., Kamanyi, J., Salinas Rodriguez, S., G., Lee, N., H., Schippers, J., C., Amy, G., Water treatment by microfiltration and ultrafiltration u: Li, N.N., Fane, A.G., Ho, W.S.W., Matsuura, T., *Advanced membrane technology and applications*, Wiley, New Jersey, 2008., str. 160-164.
20. Bruggen, B., V., D., Geens, J., Nanofiltration u: Li, N.N., Fane, A.G., Ho, W.S.W., Matsuura, T., *Advanced membrane technology and applications*, Wiley, New Jersey, 2008., str. 271-283.
21. Malaeb, L., Ayoub, G., M., Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review, *Desalination*, **267** (2011), 1–8.

22. Guo, W., Ngo, H., H., Li, J., A mini-review on membrane fouling, *Bioresource Technology*, **122** (2012), 27–34.
23. Vrijenhoek, E., M., Hong, S., Elimelech, M., Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* **188** (2001), 115–128.
24. Wilf, M., Alt, S., Application of low fouling RO membrane elements for reclamation of municipal wastewater, *Desalination* **132** (2000), 11-19.
25. Rowe, D., R., Abdel-Magid, I., M., *Wastewater reclamation and reuse, handbook*, 1995.
26. Jiménez, B., Asano T., *Water reclamation and reuse around the world*, u: Jiménez, B. et al., *Water Reuse - An International Survey of current practice, issues and needs*, IWA Publishing, London, (2008) 17.
27. Cikurel, H., Joksimovic, D., Schafer, A., Savic, D., Municipal wastewater reclamation: where do we stand? An overview of treatment technology and management practice, *Water. Sci. Technol.*, **5** (2005), 77-85.
28. Marks, J., Martin, B., Zadorozny, M., How Australians order acceptance of recycled water: National baseline data, *Journal of Sociology* **44** (2008), 83-99.
29. Mackiel, A., Woszczyński, M., Farmer, H., Walsh, M., E., Gagnon, G., A., *Water Reclamation and Reuse, Water Environment Research*, **81** (2009), 1406-1418.
30. Babić, S., Ukić, Š., *Moderne analitičke tehnike u analizi okoliša*, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
31. <https://www.independent.co.uk/environment/environment-fish-changing-sex-gender-chemicals-pollution-rivers-water-charles-tyler-fisheries-a7821086.html> (pristup 26. lipnja 2018)
32. Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R., Matsuura, T., A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination*, **239** (2009), 229-246.
33. Flyborg, L., Björleinius, B., Persson, K.M., Can treated municipal wastewater be reused after ozonation and nanofiltration? Results from a pilot study of pharmaceutical removal in Henriksdal WWTP, Sweden, *Water. Sci. Technol.*, **61** (2010), 1113-1120.

34. Cyna, B., Chagneaub, G., Bablon, G., Tanghe, N., Two years of nanofiltration at the Méry-sur-Oise plant, France, *Desalination*, **147** (2002), 69-75.
35. Holloway, R.W., Miller-Robbie, L., Patel, Life-Cycle Assessment of Two Potable Water Reuse Technologies: MF/RO/UV-AOP Treatment and Hybrid Osmotic Membrane Bioreactors, *Journal of Membrane Science*, accepted manuscript, 2016.
36. Lahnsteiner, J., Lempert, G., Water management in Windhoek, Namibia, *Water Science & Technology*, **55** (2007) 441-448.
37. Indirect Potable Reuse via Groundwater Recharge in Belgium, case study, DOW Water & Process Solutions, 2015
38. <https://www.tami.com.sg/singapore-problems-solutions-with-water/> (pristup 26. lipnja 2018.)
39. Leslie, G., Lozier, J., Law, I., Treatment Technologies To Produce Class A Water And Beyond, seminar, *Membrane Technology: Research and Applications in Wastewater*, Atlanta, 2001.
40. <https://www.pub.gov.sg/watersupply/fournationaltaps/newwater> (pristup 26. lipnja 2018.)
41. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/180947?lang=en®ion=HR> (pristup 26. Lipnja 2018)
42. Xin, Y., Bligh, M.W., Kinsela, A.S., Waite, D., Effect of iron on membrane fouling by alginate in the absence and presence of calicum, accepted manuscript, *Journal of membrane Science*, 2016.
43. Ang, W.S., Tiraferri, A., Chen, K.L., Elimelech, M., Fouling and cleaning of RO membranes fouled by mixtures of organic foulants simulating wastewater effluent, *Journal of Membrane Science*, **376** (2011), 196–206.
44. http://people.clarkson.edu/~amelman/alginate_hydrogels.html (pristup 26. lipnja 2018.)
45. Lee, S., Ang, W.S., Elimelech, M., Fouling of reverse osmosis membranes by hydrophilic organic matter: implications for water reuse, *Desalination*, **187** (2006), 313–321.

9. ŽIVOTOPIS

Marko Pranić [REDACTED] Završio je III. osnovnu školu u Bjelovaru gdje i upisuje Opću gimnaziju. 2013. upisuje preddiplomski studij Ekoinženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Stručnu praksu obavlja u Institutu Ruđer Bošković na Zavodu za istraživanje mora i okoliša. Po završetku preddiplomskog studija namjerava upisati diplomski.