

Karakterizacija ZW-1 ultrafiltracijske membrane i primjena u obradi otpadne vode

Barišić, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:124790>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Barišić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Barišić

KARAKTERIZACIJA ZW-1 ULTRAFILTRACIJSKE MEMBRANE I PRIMJENA U
OBRADI OTPADNE VODE

CHARACTERIZATION OF ZW-1 ULTRAFILTRATION MEMBRANE AND
APPLICATION IN WASTEWATER TREATMENT

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Davor Dolar

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Davor Dolar

prof. dr. sc. Krešimir Košutić

doc. dr. sc. Marin Kovačić

Zagreb, rujan 2019.

*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 znanosti
obrazovanja i sporta



FOND ZA ZAŠTITU OKOLIŠA I
ENERGETSKU UČINKOVITOST



HRZZ
Hrvatska zaklada
za znanost

Zahvaljujem svom mentoru, doc. dr. sc. Davoru Dolaru na prilici za izradu ovog diplomskog rada, a posebno na strpljenju, utrošenom vremenu i savjetima kad god bi zatrebalo.

Također, zahvaljujem asistentu Marku Racaru, mag. ing. cheming, na savjetima i pomoći kao i ostatku Zavoda za fizikalnu kemiju.

Na kraju, veliko hvala mojoj obitelji, prijateljima i kolegama na beskrajnoj podršci tijekom cjelokupnog studiranja.

SAŽETAK

S povećanjem broja stanovništva i klimatskim promjenama raste i potreba za čistom vodom. Imajući to u vidu, potreban je sveobuhvatan i odgovoran pristup prema upravljanju dostupnim vodnim resursima. U tome mogu pomoći napredne tehnike obrade vode u koje spadaju membranske tehnologije.

Cilj ovog rada je karakterizacija ultrafiltracijskog membranskog modula ZW-1 i njegova primjena u obradi realnog uzorka komunalne otpadne vode (KOV). Karakterizacija je provedena metodom određivanja MWCO pomoću standardnih otopina polietilen glikola i polietilen oksida s molekulskim masama u rasponu od 20 do 600 kDa. Da bi neku molekulsku masu definirali kao MWCO, koeficijent retencije R morao je biti najmanje 90 % za ispitivani parametar ukupnog ugljika (TC). Početni fluksevi pri kojima su se odvijale analize iznosili su 10, 20 i 40 L m⁻² h⁻¹. Također, gledao se utjecaj pH otopine (5, 7 i 9) na koeficijent retencije i pad fluksa. Kod obrade realnog uzorka KOV-a analizirali su se parametri pH, mutnoće, provodnosti, kemijske potrošnje kisika i ukupnog, anorganskog i organskog ugljika.

Rezultati su pokazali da je MWCO za ispitivani membranski modul približno 300 kDa. Za tu molekulsku masu, jedino je pri fluksu od 10 L m⁻² h⁻¹ postignuta zadovoljavajuća vrijednost koeficijenta retencije 90 %. S povećanjem početnog fluksa J dolazi do pada koeficijenta R . Također, s povećanjem molekulske mase standardne otopine PEG/PEO dolazi do većeg zadržavanja membrane odnosno povećanja koeficijenta R . Za ispitivane standardne otopine PEG i PEO, bolji rezultati postignuti su s pH 5 i 9 nego pri pH 7.

Pri obradi KOV-a došlo je do potpunog smanjenja mutnoće i KPK koja je smanjena preko 70 %. Sadržaj organskih tvari izražen preko TC, IC i DOC pokazao je koeficijent retencije R veći od 0 samo pri najmanjem početnom fluksu od 10 L m⁻² h⁻¹ gdje je iznosio 10,8 %. pH je ostao u neutralnom području, a provodnost bi blago pala s vrijednosti od oko 870 μS cm⁻¹ na vrijednosti oko 840 μS cm⁻¹.

Ključne riječi: ultrafiltracija, šuplja vlakna, karakterizacija, MWCO, komunalna otpadna voda

SUMMARY

With the increase of human population and climate change increases the need for clean water. With that in mind, thorough and responsible approach to water resource management is necessary. Relief can be found in advanced water treatment techniques such as membrane technologies.

The aim of this study was characterization of ultrafiltration membrane module ZW-1 and its application in treatment of real municipal wastewater sample. Characterization is completed by determining MWCO with standard solutions of polyethylene glycol and polyethylene oxide with molecular mass ranges from 20 to 600 kDa. To define a particular molecular weight as MWCO, retention coefficient R must be at least 90 % for tested total carbon (TC) parameter. Starting fluxes for the analyses were 10, 20 and 40 L m⁻² h⁻¹. Also, it was analysed what effect pH (5, 7 and 9) would have on retention coefficient and flux decrease. In municipal wastewater sample parameters of pH, turbidity, conductivity, chemical oxygen demand and total, inorganic and organic carbon were analysed.

The results have shown that MWCO for tested module was around 300 kDa. For that particular mass, only flux of 10 L m⁻² h⁻¹ has achieved satisfactorily value of retention coefficient 90 %. With the increase of starting flux J coefficient R decreases. Also, with increase of molecular mass in standard solution of PEG/PEO there is higher membrane retention shown by increase in coefficient R . For tested standard solutions of PEG and PEO, better results were achieved with pH 5 and 9 than with pH 7.

In the municipal wastewater sample treatment there was complete removal of turbidity while chemical oxygen demand decreased over 70 %. Organic compound content presented through TC, IC and DOC has shown retention coefficient R higher than 0 only with lowest starting flux of 10 L m⁻² h⁻¹ where it measured 10,8 %. pH has maintained in neutral range, while conductivity declined from values around 870 μS cm⁻¹ to values around 840 μS cm⁻¹.

Keywords: ultrafiltration, hollow fiber, characterization, MWCO, municipal wastewater

SADRŽAJ

1. UVOD	9
2. OPĆI DIO	10
2.1. Membranski procesi.....	10
2.2. Tlačni membranski procesi	12
2.3. Membranski moduli	13
2.3.1. Modul u obliku filter preše.....	14
2.3.2. Modul u obliku spiralnog namotaja.....	14
2.3.3. Cijevni modul.....	15
2.3.4. Modul sa šupljim vlaknima	15
2.4. Karakterizacija membrana	18
2.4.1. Granična molekulska masa (MWCO).....	20
2.5. Obrada otpadne vode	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO	23
3.1. Membrana	23
3.2. Uređaji i aparatura.....	24
3.3. Opis rada	25
3.4. Otpadna voda	26
4. REZULTATI I RASPRAVA	28
4.1. Standardne otopine.....	28
4.2. Otpadna voda	35
5. ZAKLJUČAK	38
6. POPIS SIMBOLA I KRATICA	40
7. LITERATURA	42
8. ŽIVOTOPIS	44

1. UVOD

Tijekom povijesti, ljudi su svoje aktivnosti prilagođavali dostupnosti vode. U početku se radilo samo o izgradnji naselja, a kasnije, s porastom broja stanovništva i industrijskim razvojem došlo je do veće potražnje za vodom nego što je to lokalno bilo dostupno. Također, u novije vrijeme, uslijed klimatskih promjena dolazi do vremenskih ekstrema poput dugotrajnih visokih temperatura i suša, uragana i drugih nepogoda koje mogu imati negativan utjecaj, pogotovo na poljoprivrednu industriju. Osim povećanih potreba za piće, industriju i poljoprivredu, došlo je i do problema s onečišćenjem površinskih i podzemnih voda uslijed nekontroliranog ispuštanja. Kao logično rješenje za oba problema nameće se ponovna upotreba obrađene otpadne vode, odnosno njena oporaba. Tim postupkom osigurali bi dodatnu količinu vode za zadovoljavanje rastućih potreba i s druge strane smanjili dotok onečišćenih vodenih tokova u okoliš.

Jedan od oblika postupaka oporabe voda su membranske tehnologije. Membranske tehnologije obrade voda su postupci koji razdvajaju ulazni tok na dva dijela, retentat koji ne prolazi kroz membranu i sadržava tvari koje je membrane zadržala, i permeat, koji sadržava pročišćenu vodu. Membranske tehnologije razlikuju se prema pokretačkim silama kao što su razlika tlakova i gradijent kemijskog ili električnog potencijala. U tehnologije s razlikom tlakova kao pokretačkom silom ubrajamo mikrofiltraciju (MF), ultrafiltraciju (UF), nanofiltraciju (NF) i reverznu osmozu (RO). Glavni dio membranskog sustava je sama membrana. Stoga je jedan od najbitnijih aspekata pri odabiru membrane njena karakterizacija jer o poroznosti membrane, odnosno veličini pora, raspodjeli veličine pora, broju i gustoći ovisi konačni rezultat membranskog postupka obrade.

U ovom radu, kao metoda karakterizacije korištena je nedestruktivna metoda određivanja MWCO (engl. *Molecular weight cut-off*, granična molekulska masa odvajanja), a ispitivan je UF membranski modul ZW-1. Cilj je bio utvrditi ponašanje membranskog modula tijekom rada sa standardnim otopinama poznatih molekulskih masa i približno odrediti MWCO za dani modul. Nakon toga, modul je primijenjen u obradi realnog uzorka komunalne otpadne vode (KOV) s ciljem praćenja određenih parametara i posljedično približnog određivanja područja primjene za ispitivani membranski modul.

2. OPĆI DIO

2.1. Membranski procesi

Membranski procesi zasnivaju se na odvajanju komponenti suspenzija ili otopina pomoću membrana. Osnovna značajka svakog separacijskog procesa je da je za izvršenje separacije potrebno utrošiti određenu količinu energije. Različiti procesi zahtijevaju različitu količinu energije. Na primjer dobivanje pitke vode iz mora može se izvesti na nekoliko načina:

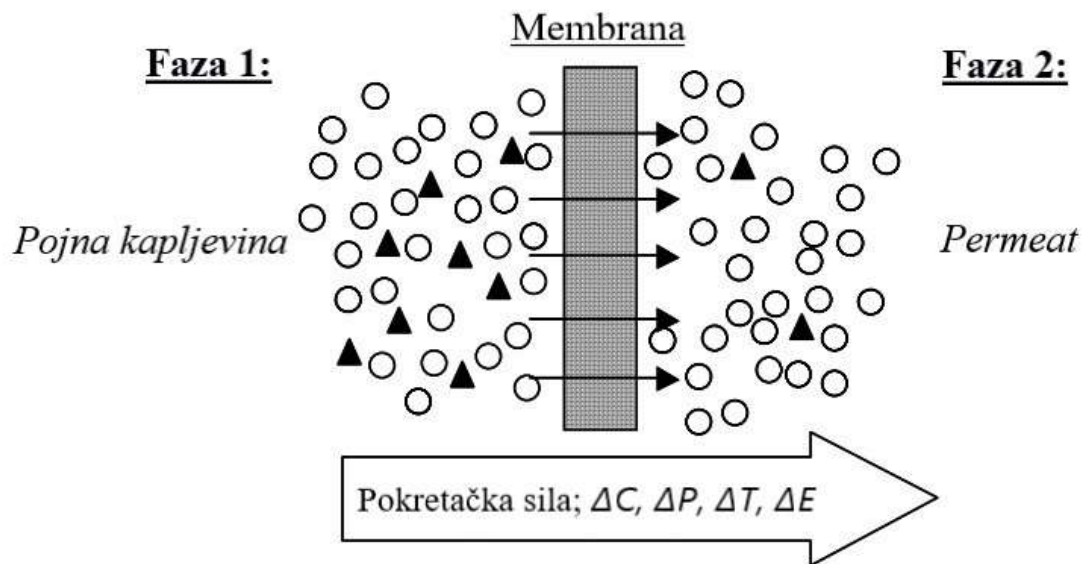
- a) destilacijom: toplina se dovodi u otopinu i voda isparava;
- b) smrzavanjem: otopina se hladi i izdvaja se čisti led;
- c) reverzna osmoza: pod utjecajem tlaka, molekule vode prolaze kroz polupropusnu membranu koja zadržava molekule veće od vode i ione soli;
- d) elektrodijaliza: na otopinu koja se nalazi između nabijenih membrana primjenjuje se električno polje što prisiljava ione da prelaze u odgovarajuće dijelove s druge strane membrana odvajajući ih od molekula vode;
- e) membranska destilacija: toplina se dovodi u slanu otopinu uzrokujući prolaz vodene pare kroz membranu.

Ako se promotri, mehanizmi korišteni za separaciju u nabrojanim procesima su poprilično različiti. Destilacija i membranska destilacija zasnivaju se na razlici u tlakovima para, procesi kristalizacije ili smrzavanja na različitim uvjetima promjene agregatnog stanja, reverzna osmoza na različitim uvjetima topljivosti i difuzivnosti vode i iona soli u membrani, a elektrodijaliza na prijenosu iona kroz ion-selektivnu membranu. Također, smrzavanje i destilacija uključuju promjenu agregatnog stanja što znači da treba odvesti ili dovesti toplinu. Membranski procesi poput reverzne osmoze i elektrodijalize odvijaju se bez promjene agregatnog stanja što ukazuje na nižu potrošnju energije nego kod procesa koji uključuju faznu promjenu.

Membrane se klasificiraju u tri grupe prema mehanizmu separacije:

1. efekt prosijavanja– razlika između veličine čestice i veličine pora membrana;
2. razlika u topljivosti i difuzivnosti materijala membrane i otopine koja dolazi u kontakt s membranom;
3. razlika u naboju čestice i membrane (elektrostatska odbijanja/privlačenja). [1]

Membranske operacije definiraju se kao operacije gdje se pomoću membrane pojna kapljevina (eng. *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). Na Slici 1. pojednostavljeni je prikaz membranske separacije.



Slika 1. Pojednostavljeni prikaz membranske separacije i moguće pokretačke sile

Membranske operacije mogu se podijeliti na temelju pokretačke sile. U mnogim slučajevima brzina permeacije kroz membranu proporcionalna je pokretačkoj sili, tj. postoji veza fluks-pokretačka sila koja se može opisati fenomenološkom jednadžbom. Proporcionalnost između fluksa (J) i pokretačke sile dana je jednadžbom (1):

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

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. [1]

Pokretačka sila može biti razlika tlaka, koncentracije, električnog potencijala ili temperature. Podjela nekih membranskih operacija na temelju pokretačke sile dana je u Tablici 1.

Tablica 1. Podjela membranskih operacija na temelju pokretačke sile

Membranska operacija	Pokretačka sila	Mehanizam separacije
Mikrofiltracija (MF)	ΔP	Isključenje prema veličini
Ultrafiltracija (UF)	ΔP	Isključenje prema veličini
Nanofiltracija (NF)	ΔP	Isključenje prema veličini Interakcije membrana-otopina
Reverzna osmoza (RO)	ΔP	Isključenje prema veličini Interakcije membrana-otopina
Pervaporacija (PV)	Δp - aktivitet (parcijalni tlak)	Difuzija
Elektrodijaliza	ΔE	Razlika naboja
Dijaliza	Δc – aktivitet (koncentracija)	Difuzija

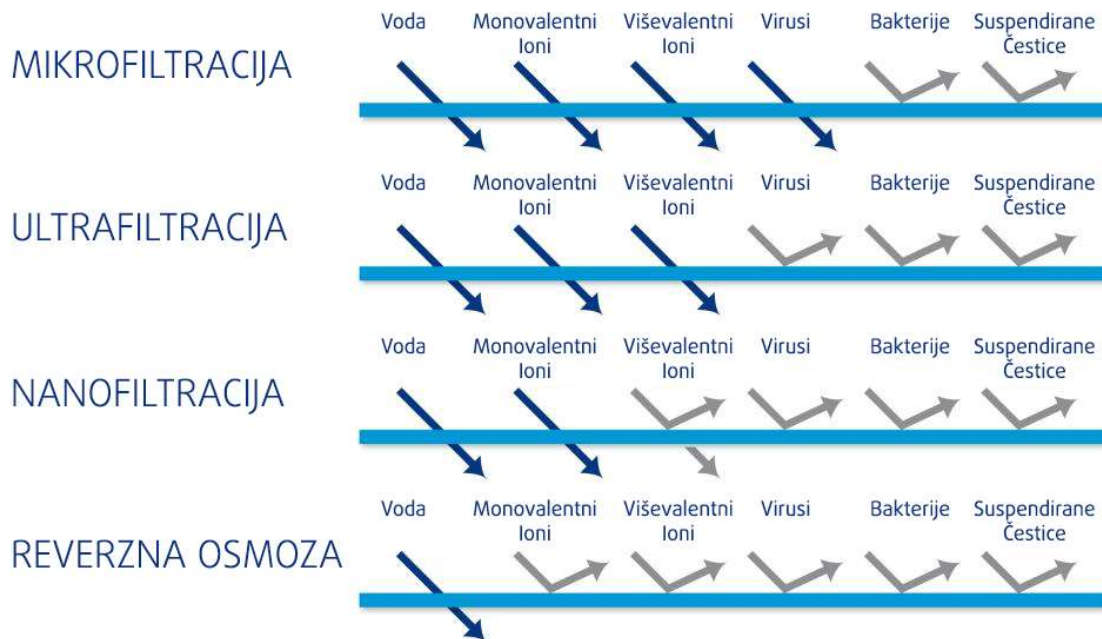
Ako je cilj procesa koncentriranje, tada retentat sadržava željeni produkt. Također, postoje slučajevi, poput pročišćavanja otpadne vode iz proizvodnje maslinova ulja, gdje i retentat i permeat sadržavaju korisne produkte. Retentat sadržava koncentrat korisnih fenolnih spojeva koji se mogu koristiti u neku drugu svrhu, a permeat pročišćenu vodu. [1, 2]

2.2. Tlačni membranski procesi

Tlačni membranski procesi za separaciju koriste razliku tlakova kao pokretačku silu. Takvi procesi razlikuju se s obzirom na veličinu pora odnosno strukturu membrane na temelju čega se odabire prikladna membrana za izdvajanje tvari iz određene pojne smjese. Navedeni procesi uključuju MF, UF, NF i RO.

Usljed utjecaja pokretačke sile, npr. razlike u tlakovima, otapalo i određene otopljene tvari prolaze kroz membranu dok druge otopljene tvari, čije odbijanje ovisi o strukturi membrane, bivaju odbijene. Promatrajući od mikrofiltracije, ultrafiltracije i nanofiltracije do reverzne osmoze, smanjuje se veličina pora u membrani pa tako i veličina (ili molekularna masa) odvojenih čestica. Ovo ukazuje na to da se otpor membrane prema prijenosu tvari povećava, stoga se i pokretačka sila (tlak) mora povećati kako bi se zadržao jednak fluks. Na Slici 2. prikazana je približna raspodjela granice odvajanja čvrstih čestica i otopljenih tvari po tehnikama obrade.

TIPOVI MEMBRANA I KARAKTERISTIKE



Slika 2. Raspodjela odvajanja onečišćivala po tehnikama obrade

Veličine pora kod mikrofiltracijskih membrana u rasponu su od 0,05 do 10 μm , dok su kod ultrafiltracijskih od 1 do 100 nm. UF se obično koristi za zadržavanje makromolekula i koloida iz otopina, gdje je donja granica molekularnih masa otopljenih tvari par stotina Daltona. UF i MF membrane mogu se smatrati poroznim membranama gdje je nepropusnost membrane određena uglavnom veličinom i oblikom otopljenih tvari u usporedbi s veličinama pora membrana i gdje je prolaz otapala izravno proporcionalan primijenjenom tlaku. [1, 2]

2.3. Membranski moduli

Kako bi se membrane mogle primijeniti na industrijskoj razini, potrebna je velika membranska površina. Najmanja jedinica u kojoj je smještena membrana naziva se modul. Membranski moduli imaju potpunu ulogu za membranu, fizički razdvajaju pojnu kapljevину od permeata, potiču potpun prijenos tvari u različitim odjeljcima i omogućuju uspostavu pokretačke sile. Postoje određena tehnička i ekonomska ograničenja koja treba uzeti u obzir pa tako treba obratiti pozornost npr. na omjer površine membrane i volumena koji modul zauzima ili na cijenu sustava pumpi i cjevovoda za distribuciju kapljevina. Naposljetku, neki od bitnijih

parametara za izbor modula su karakteristike pojne kapljevine (koncentracija, raspodjela veličina čestica, pH...) i zahtijevane izlazne karakteristike permeata. [2, 3]

Postoji više načina izvedbe modula, ali moguće ih je svesti na dvije konfiguracije: 1) ravne, u obliku plahte (eng. *flat*) i 2) cilindrične (cijevne i šupljikava vlakna). Filter preša i modul u obliku spiralnog namotaja uključuju ravne membrane dok se cijevni, kapilarni i moduli sa šupljim vlaknima rade od cijevnih membrana. Općenito gledajući, membranski sustavi se ne sastoje od samo jednog modula već od više modula posloženih u sustav. Svaka tehnička primjena ima svoj vlastiti dizajn temeljen na specifičnim zahtjevima. [2]

2.3.1. Modul u obliku filter preše

U modulu u obliku filter preše kapljevina struji kroz uski kanal pravokutnog presjeka gdje su stijenke kanala jedna ili dvije membrane. Zbog male širine kanala, koji sputava tok kapljevine, uobičajeni uvjeti toka u industrijskoj primjeni modula ograničeni su na laminarni tok. Unatoč laminarnom toku, prijenos tvari je na visokoj razini zbog male dužine kanala pa je rast graničnog sloja kontroliran. Također, dobro miješanje može se postići dodavanjem pregrada. Lako čišćenje i nizak unutarnji volumen čine ovu vrstu modula poželjnom u slučajevima gdje je potrebna periodična dezinfekcija. Ravne membranske plahte mogu lako biti uklonjene iz modula i očišćene ručno. Ipak, ovakvi moduli imaju manju gustoću pakiranja, upola manju od onih u obliku spiralnog namotaja. [4] Zbog toga, moduli u obliku filter preše nisu idealni za obradu komunalne vode RO, već za primjenu s većom količinom krutih čestica poput prehrambene industrije. [3, 4]

Moduli u obliku filter preše imaju membransku plahu sa svake strane i naslagane su izmjenično s distancerima između. Pojna kapljevina teče tangencijalno uz površinu membrane, permeat prolazi kroz membranu i odvaja se posebnim kanalom od retentata. [3]

2.3.2. Modul u obliku spiralnog namotaja

Kod modula u obliku spiralnog namotaja, dvije membranske plahte razdvojene su razdjelnikom s aktivnim slojevima okrenutim jedni od drugih. Tri ruba od te dvije membranske plahte spojena su dok je četvrti rub spojen na centralnu perforiranu cijev za odvodnju permeata. S druge strane „omotnice“, prolazi pojna kapljevina i u tim kanalima se također nalaze razdjelnici. Cijeli sklop je omotan oko centralne perforirane cijevi u obliku spiralnog namotaja.

Spiralni namotaj se zatim može umetnuti u cijevni nosač za daljnju uporabu kućištima u seriji ili u zasebnom kućištu. [5]

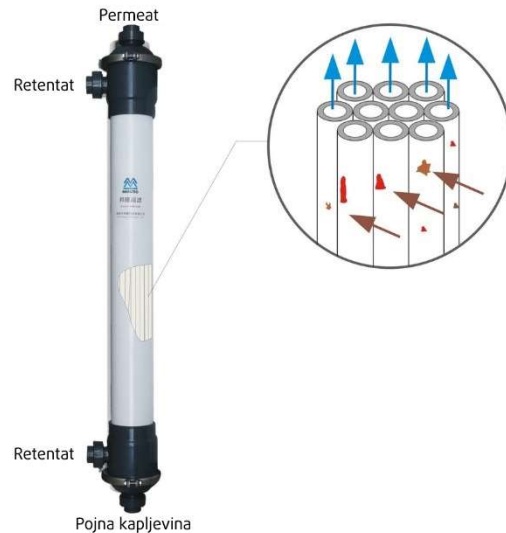
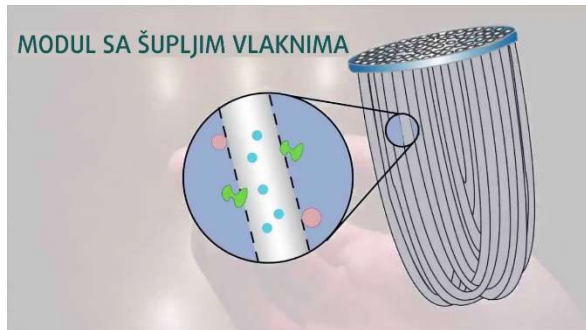
Pojna kapljevina ulazi u modul kroz svoj kanal i struji uzduž aktivne membranske površine kroz razdjelnik. Zatim izlazi na drugom kraju modula namijenjenom retentatu. Kako pojna kapljevina teče kroz modul, dio nje prolazi kroz membranu pod utjecajem transmembranskog tlaka i spiralno protječe kroz mrežastu strukturu kanala za permeat do centralne perforirane cijevi za prikupljanje permeata i uzdužno izlazi iz modula.

2.3.3. Cijevni modul

Kod cijevnog modula, permselektivne cijevi (najčešće keramičke) s relativno visokim unutarnjim promjerom (oko 1 cm) postavljene su paralelno unutar kućišta modula, slično cijevnom izmjenjivaču topline. Pojna kapljevina ulazi u cijevi visokom brzinom kako bi se spriječila polarizacija i dolazi u kontakt s aktivnim slojem membrane. Permeat prolazi kroz membranu i izlazi kroz vanjsko kućište. Cijevni modul omogućava separaciju visoko koncentriranih suspenzija i može se koristiti za koncentriranje uz minimizirani učinak polarizacije. Mane ove vrste modula su mala gustoća pakiranja i veličina. [6]

2.3.4. Modul sa šupljim vlaknima

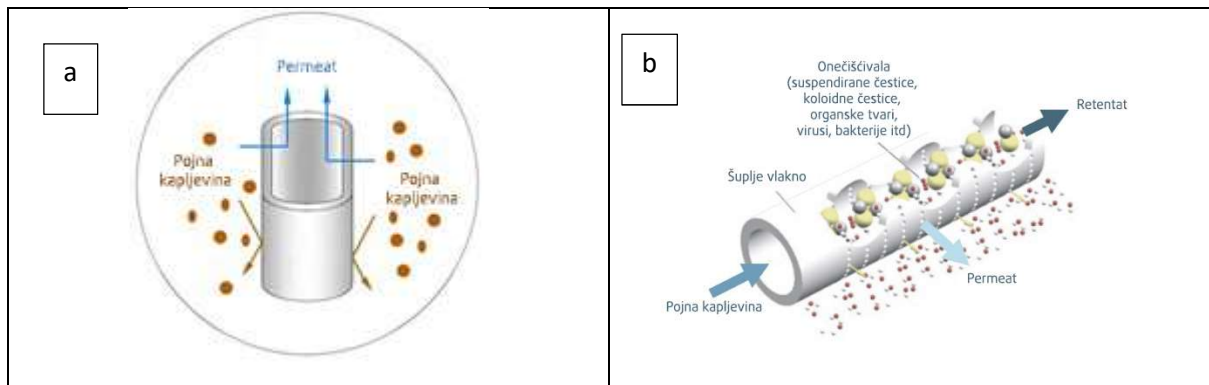
Modul sa šupljim vlaknima (eng. *hollow fiber*) sastoji se od šupljih vlakana koja su na svojim vrhovima povezana s čelnim pločama. Na Slici 6. prikazan je membranski modul sa šupljim vlaknima. Krajevi vlakana posebnim su postupkom učvršćeni u čelne ploče tako da pojna kapljevina, koja ulazi u tlačnu posudu, dolazi na snop vlakana izvana, prolazi kroz vlakna, a permeat na čeonim stranama izlazi iz njih. [1]



Slika 6. Membranski modul u obliku šupljih vlakana

Među raznim vrstama membrana za separaciju, moduli sa šupljim vlaknima su komercijalno najzastupljeniji oblik jer imaju iznimno veliku površinu membrane u odnosu na volumen. [7] Odlična svojstva prijenosa tvari dovela su do primjene u raznim područjima poput medicine, dobivanja vode, bilo kroz pročišćavanje ili desalinaciju i razdvajanje plinova i smjesa koristeći tehnike pervaporacije. [7] I dalje se pojavljuju nove primjene korištenja modula sa šupljim vlaknima, poglavito u biotehnologiji i tehnologijama separacije u petrokemijskoj industriji. [7]

Jedna od glavnih prednosti modula sa šupljim vlaknima je umjerena količina energije potrebna za rad jer, između ostalog, u radu nema promjene agregatnog stanja. Ovo označava šuplja vlakna kao potencijalnu zamjenu za neke druge operacije koje koriste veću količinu topline, poput destilacijskih kolona. Još jedna prednost je što nema stvaranja retentata. Jedini neželjeni otpad može biti iz pojne kapljevine. Prema tome, korištenjem ove tehnologije može se smanjiti sveukupni trošak operacije zbog nepostojanja troškova obrade otpada. Moduli sa šupljim vlaknima imaju veliku površinu po jedinici volumena odnosno veliku površinu po volumenu jednog modula. Dakle, ti moduli su manji od ostalih tipova, ali njihova učinkovitost može biti veća. Sljedeća prednost je što su šuplja vlakna fleksibilna pa mogu podnositi proces obrade u oba smjera, bilo da se radi izvana-unutra (eng. *outside-in*) ili iznutra-van (eng. *inside-out*) kao što je prikazano na Slici 7.



Slika 7. Izvedba membrana sa šupljim vlaknima: (a) izvana-unutra i (b) iznutra-van

Kao što se vidi na Slici 7. izvana-unutra znači da pojna kapljevina teče prema vlaknima membrane s vanjske strane i permeat prolazi kroz vlakna dok zadržane čestice ostaju s vanjske strane membrane sa šupljim vlaknima. Druga izvedba (iznutra-van) je suprotan postupak u kojem pojna kapljevina struji unutar vlakna te permeat prolazi kroz vlakna i dolazi s vanjske strane dok zadržane čestice ostaju unutar vlakana.

Postoje i određene mane ove tehnologije. Jedna od značajnijih je veća sklonost taloženju i začepljenju zbog konfiguracije modula. Također, ako je pojna kapljevina na neki način onečišćena, taloženje će se pojačati. Navedeno je da moduli sa šupljim vlaknima imaju niske operativne troškove, no s druge strane, troškovi njihove proizvodnje uglavnom su veći nego kod drugih vrsta modula, uglavnom zbog visoke cijene proizvodnje samih vlakana. [7]

Tablica 2. [3] daje usporedbu nabrojanih membranskih modula s obzirom na primjenu i neka svojstva.

Tablica 2. Usporedba membranskih modula s obzirom na primjenu i svojstva

Vrsta modula	Omjer povr. membrane i vol. [m ² m ⁻³]	Cijena	Kontrola koncentracijske polarizacije	Primjena
Filter preša	400 – 600	Visoka	Prihvatljiva	MF, UF, NF, RO, PV i GP
Cijevni	20 – 30	Vrlo visoka	Vrlo dobra	MF, UF (tolerancija pojne kapljevine s visokim udjelom čestica)
Šuplja vlakna	600 - 1200	Vrlo niska	Loša	MF, UF, NF, RO, PV i GP
Spiralni namotaj	800 - 1000	Niska	Prihvatljiva	UF, NF, RO, PV i GP

2.4. Karakterizacija membrana

Postoje različiti membranski procesi bazirani na različitim mehanizmima prijenosa, a njihov sastavni dio je membrana. Performansa ili učinkovitost dane membrane određena je s dva parametra: selektivnošću i protokom kroz membranu. Ovaj zadnji se često naziva fluks ili brzina permeacije i definira se kao volumen kapljevine koja protječe kroz jedinicu površine membrane i vrijeme. Najčešće korištena jedinica za protok je L m⁻² h⁻¹ odnosno LMH. [2]

Selektivnost membrane prema smjesi općenito se izražava pomoću dva parametra, koeficijenta retencije ili zadržavanja i faktora separacije.

Koeficijent retencije (R) je bezdimenzijska značajka, koja je definirana jednadžbom (2):

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

gdje su c_f i c_p koncentracije otopljene tvari u pojnoj kapljevini i permeatu. Vrijednost R varira između 1 (potpuno zadržavanje otopljene tvari) i 0 (ne postoji zadržavanje - sve prolazi). Uobičajene otopljene tvari koje se koriste za mjerenje granične molekulske mase su glukoza, polietilen glikol (PEG) i dekstran. [8] U ovom radu korišteni su PEG i polietilen oksid (PEO).

Selektivnost membrane prema smjesama plinova ili organskih tekućina obično se izražava pomoću faktora separacije (α). Za smjesu koja se sastoji od komponenata A i B, faktor separacije dan je jednadžbom (3):

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (3)$$

gdje su y_A i y_B koncentracije A i B komponente u permeatu, a x_A i x_B koncentracije komponenata A i B u ulaznoj struji. [2]

Membranski procesi mogu pokriti široki raspon separacijskih problema gdje je za svaki problem potrebna specifična membrana (struktura membrane). Posljedično, membrane se mogu značajno razlikovati u svojoj strukturi i funkcionalnosti. Karakterizacija membrana je potrebna kako bi se utvrdilo područje njihove primjene odnosno povezalno njena strukturalna svojstva poput veličine pora, raspodjele veličina pora i kristaliničnosti sa separacijskim svojstvima. Mala promjena u jednom od parametara pri formiranju membrane može promijeniti strukturu i posljedično imati utjecaj na učinak membrane. Ponovljivost može biti problem. Kod karakterizacije, membrane se dijele na porozne i neporozne (guste) budući da se za njih koriste različite karakterizacijske tehnike. [2]

Kod poroznih, veličina pora i raspodjela njihovih veličina većinski određuju koje se čestice i molekule zadržavaju, a koje prolaze kroz membranu. U tom slučaju možemo reći da je materijal od kojeg je membrana izrađena od male važnosti za određivanje separacijskih učinaka. S druge strane, kod neporoznih ne postoje fiksne pore već ponašanje samog materijala određuje separaciju. Faktori poput temperature i interakcija otopljenih tvari i otapala s materijalom membrane imaju velik utjecaj na propusnost membrane. Posljedično, svojstva materijala mogu se promijeniti s promjenom temperature, sastava pojne smjese i sličnog. [2]

Iz gore navedenog, za porozne membrane mogu se izvući dva tipa karakterizacijskih metoda. Prvi je određivanje parametara povezanih sa strukturom (određivanje veličine pora, raspodjela veličina pora, debljina površinski aktivnog sloja (*skin*) i površinska poroznost). Neke od metoda koje tu pripadaju su pretražna elektronska mikroskopija (SEM), metoda mjerenja tlaka mjehurića (eng. *bubble-point*), porometrijski pomoću intruzije žive, transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) itd. Drugi tip se odnosi na određivanje parametara vezanih za permeaciju pomoću korištenja otopljenih tvari koje su više-manje zadržane membranom („*cut-off*“ mjerenja). Tu se također mogu koristiti i difrakcija X-zraka

pod širokim kutom (WAXS), fotoelektronska spektrometrija X-zrakama (XPS), termoporometrija, adsorpcija-desorpcija plina i još neke. [1, 2]

2.4.1. Granična molekulska masa (MWCO)

U ovome radu, budući da se radilo s poroznom membranom, ona je karakterizirana preko granične molekulske mase (engl. *Molecular weight cut-off* - MWCO). MWCO je molekulska masa komponente koju membrana može zadržati više od 90 %.

Zadržavanje se mjeri korištenjem različitih otopljenih tvari s poznatom molekulskom masom. Molekule s manjom veličinom od najmanje pore mogu proći bez smetnji. Sve ostale komponente s promjerima manjim od najvećih pora, ali većim od najmanjih pora, bivaju odbijene u različitim količinama, ovisno o raspodjeli veličina čestica.

Postoji nešto literature koja opisuje istraživanja s MWCO. Tako su Li i sur. (2017) [9] ustvrdili kako raspodjela molekulskih masa standardnih otopina (dekstran, PEG) može imati značajan utjecaj na koeficijent retencije R , odnosno na pouzdano određivanje MWCO. Zbog toga su istraživali primjenu jeftinog i pristupačnog ekstrakta *Panax notoginseng saponins* iz američkog ginsenga za određivanje MWCO kao zamjenu za standardne otopine korištene u određivanju MWCO. U zaključku navode kako metoda daje tri koraka za predviđanje MWCO i raspona MWCO te da se ovom metodom MWCO rasponi dijele u dvije zone zbog specifičnosti između sastojaka američkog ginsenga odnosno različitih koeficijenata retencije.

Moguće je utjecati na smanjenje MWCO neke membrane. Parashuram i sur. (2013.) [10] su u svom radu opisali kako su kemijskom modifikacijom s otopinama NaOH i HCl utjecali na smanjenje MWCO kod UF membrane sa šupljim vlaknima. Membrane su modificirane tako da bi prvo bile uronjene u otopine NaOH različitih koncentracija na 1, 3, 6 i 9 h pri sobnoj temperaturi. Nakon toga, membrane su izvađene iz lužnate otopine, isprane i dio njih je stavljen u 0,1 mol L⁻¹ klorovodičnu kiselinu na 2 h pri sobnoj temperaturi. Prvo je mjeren protok čiste vode pri 1,5 kg cm⁻² i izračunana je njegova srednja vrijednost. Zatim su obrađivane otopine PEO-va ili PEG-ova (500 mg L⁻¹) različitih molekulskih masa pri 1,5 kg cm⁻² i ponovno je mjeren protok permeata i odbijanje otopljenih tvari. Došlo je do smanjenja vrijednosti MWCO i protoka što ukazuje na smanjenje pora membrane uslijed tretmana s lužinom ili kombinacijom lužine i kiseline. Modificirana vlakna su pokazala nižu sklonost začepljenju pri obradi ispitivanih otopina koje se računaju mjerenjem fluksa čiste vode

prije i poslije obrade otopina. Povratak protoka za netretirane membrane bio je između 53 % i 58 % dok su za membrane tretirane NaOH i HCl bile između 91 % i 93 %.

2.5. Obrada otpadne vode

Membranske tehnologije dobivaju na pozornosti u naprednim tehnikama obrade komunalnih otpadnih voda (KOV). To se događa zbog zabrinutosti oko nedostupnosti pitke vode i količine onečišćenja u odnosu na globalne izazove poput urbanizacije i rastućih zahtjeva za vodom u kućanstvima i industrijskom sektoru. Među sustavima za obradu, oni koji imaju ukomponiranu membransku tehnologiju nude postojanu visokokvalitetnu obradu otpadnih voda. Membranske tehnologije su se također pokazale obećavajućim u uklanjanju onečišćivala poput spojeva koji izazivaju endokrine smetnje (engl. *Endocrine disturbing compounds*, - EDCs) i farmaceutskih aktivnih komponenti (engl. *Pharmaceutically active compounds* – PhACs). S pogleda održivosti, naglasak na pročišćavanje otpadnih voda samo će rasti u budućnosti, a s time i razvoj i upotreba membranskih tehnologija. [11]

Tchobanoglous i sur. (1998.) [12] proučavali su obradu otpadnih voda poslije sekundarne i tercijarne obrade pomoću membranskih procesa. Korištene su polisulfonske UF membrane sa šupljim vlaknima. Analizirani su parametri rada modula kao npr. protok, transmembranski tlak, metode povratnog ispiranja i sl. i dovedeni su u korelaciju s ukupno suspendiranim česticama (TSS) i raspodjelom veličina čestica. Također, mjerili su smanjenje ukupnog broja čestica, biokemijsku potrošnju kisika (BPK₅) i kemijsku potrošnju kisika (KPK) poslije obrade. Zaključili su da se za optimalnu uporabu UF i MF membrana sa šupljim vlaknima pri sekundarnoj i tercijarnoj obradi zahtijeva pažljivo kombiniranje strukture membrane, polimera od kojeg je membrana sačinjena, membranskog modula i operacija u membranskom sustavu. Još navode da analize ukupno suspendiranih čestica i raspodjele veličina čestica mogu dati korisne informacije pri predviđanju ponašanja UF membrana sa šupljim vlaknima.

Verbych i sur. (2006.) [13] istraživali su učinkovitost uklanjanja bakrovih iona iz vodenih otopina pomoću ultrafiltracije potpomognute dodatkom kitozana. Ideja se bazira na vezanju metala na polimere čime nastaju makromolekularni kompleksi koje je lako ukloniti filtracijom. Na ovaj način bi se jeftinije i s manjim energetske zahtjevima moglo uklanjati teške metale iz vode. Budući da se od istraživača zahtijeva pronalaženje rješenja koja će osim učinkovitosti također koristiti i prirodne komponente sigurne za okoliš, u ovom radu su

odabrali biopolimer kitozan. Osim toga, njegova cijena proizvodnje je niska zbog toga što je hitin drugi najzastupljeniji biopolimer u prirodi iza celuloze. Promatrala se koncentracija bakrovih iona s i bez korištenja kitozana. Rezultati su pokazali da je korištenje kitozana dovelo do 5 - 7 puta većeg uklanjanja bakrovih iona u usporedbi s otopinom gdje taj biopolimer nije korišten. Također, vrijednost koeficijenta retencije R je bila gotovo 1 (100 %).

Dialynas i sur. (2007.) [14] postavili su pilot uređaj koji koristi UF membrane sa šupljim vlaknima u postrojenju za obradu otpadnih voda. Provedena su tri eksperimenta. U prvom eksperimentu, jedinica je radila kao izravna filtracijska jedinica, u drugom se UF uparuje s koagulacijom pomoću alauna dok se u trećoj fazi dodao aktivni ugljen (u prahu ili granulirani). Tijekom izravne obrade, prosječno smanjenje KPK je bilo 19 %, dok je prosječno smanjenje ukupnog organskog ugljika (TOC) bilo 25 %. Mutnoća je smanjena u prosjeku za 90 %. U drugom testu, u kombinaciji s koagulacijom, postignuti su malo bolji rezultati. TOC je smanjen za 27 %, a mutnoća za 98 %. Dodavanje aktivnog ugljena u prahu u trećem eksperimentu dovelo je do smanjenja TOC-a za 60 %, no s druge strane, transmembranski tlak se naglo povećavao i došao do maksimalnih dopuštenih vrijednosti propisanih od proizvođača modula. Do tog je došlo zbog nastajanja „kolača“ na površini membrane. Korištenje granuliranog aktivnog ugljena dovelo je do smanjenja TOC vrijednosti za 36 % bez dodatnog povećanja transmembranskog tlaka. Također, primijećeno je učinkovito uklanjanje teških metala korištenjem granuliranog aktivnog ugljena.

Razavi i sur. (2015.) [15] u svom radu su proučavali mogućnosti obrade realne otpadne vode iz rafinerije nafte pomoću membranskog bioreaktora s UF membranama u obliku šupljih vlakana. Smanjenje u mjerenim parametrima prije i poslije obrade iznosili su: KPK 82 %, BPK₅ 89 %, TSS 98 %, hlapive suspendirane čestice (VSS) 99 % i mutnoća 98 %. Zaključili su da se na ovaj način može uspješno obrađivati otpadna voda i da se takva vrsta reaktora može primjenjivati na većoj skali te da permeat zadovoljava standarde za rashladne tornjeve ili primjenu u poljoprivredi za natapanje.

Borea i sur. (2018.) [16] napisali su rad o UF uparenoj s ultrazvukom proučavajući utjecaj na učinkovitost obrade komunalne otpadne vode i blokiranje membrane. Rezultati su pokazali da je učinkovitost membrane poboljšana s korištenjem viših protoka i ultrazvuka nižih frekvencija (35 kHz) pri kojemu su prisutne snažnije vibracije i lokalizirane turbulencije. S druge strane, bolje uklanjanje organskih tvari i smanjenje mutnoće uočeni su pri višim frekvencijama (130 kHz).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

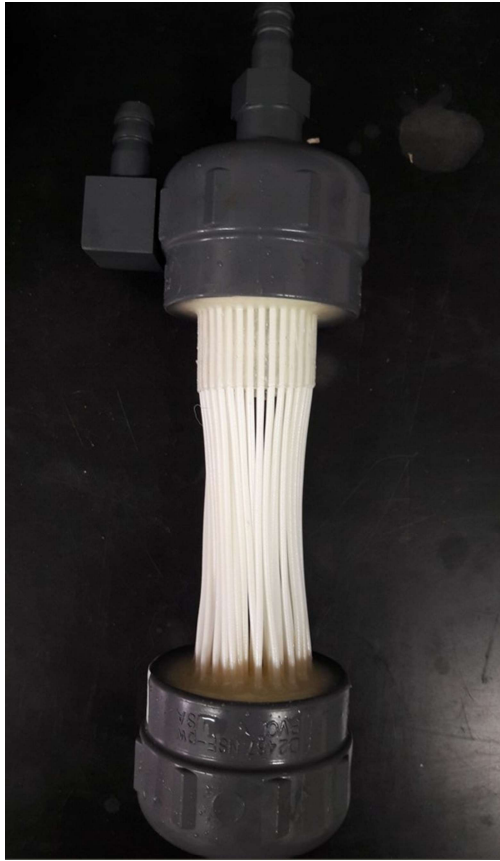
Cilj ovog rada bilo je određivanje MWCO vrijednosti za ultrafiltracijsku ZeeWeed 1 (ZW-1) membranu te njezina primjena u obradi KOV-a.

3.1. Membrana

Ispitivanje je provedeno UF membranom u obliku šupljih vlakana, model ZW-1, proizvođača GE Water & Process Technologies (Mađarska) površine 0,046 m² i nominalne veličine pora 0,02 μm prikazanoj na Slici 8. U Tablici 3. prikazane su karakteristike membrane deklarirane od proizvođača.

Tablica 3. Karakteristike ZW-1 membrane definirane od proizvođača

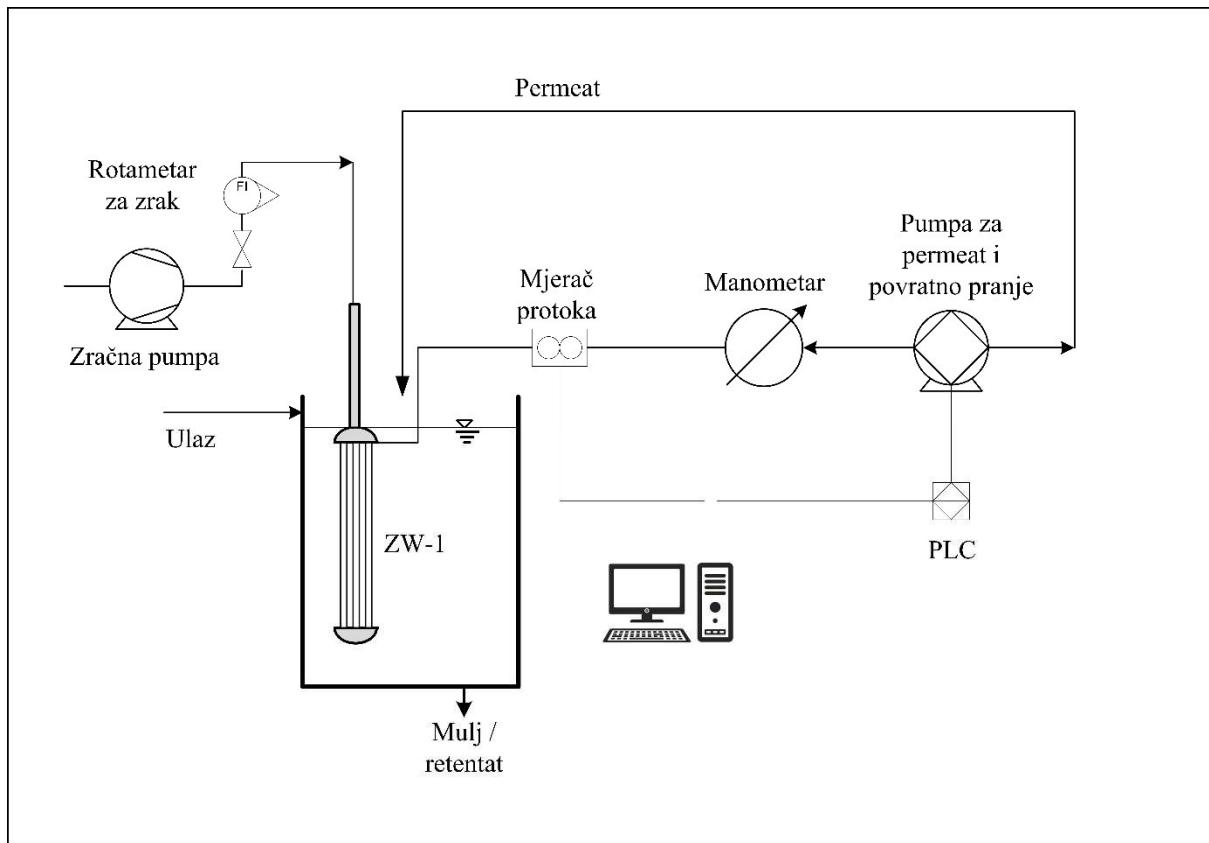
Radni tlak [kPa]	10-50
Maksimalna radna temperature i temperatura čišćenja [°C]	40
Dozvoljena pH vrijednost	5-9
Promjer pora [μm]	0,02
Dozvoljena pH vrijednost prilikom čišćenja	2,0-10,5
Maksimum izloženosti OCl ⁻ [mg L ⁻¹]	1000
Dozvoljen protok [m ³ dan ⁻¹]	55-110
Materijal	poli(viniliden-fluorid) (PVDF)
MWCO [Da]	200 000



Slika 8. ZW-1 membrana

3.2. Uređaji i aparatura

Ispitivanja su provedena na laboratorijskom UF uređaju shematski prikazanom na Slici 9. Uređaj se sastojao od UF modula sa šupljim vlaknima uronjenog u spremnik volumena 5 L te je opremljen odgovarajućim sensorima (tlak, temperatura i protok). Smjer strujanja u ovom radu bio je izvana-unutra. Zbog primijenjenog podtlaka, membrana usisava ulaznu otopinu koja prolazi kroz vlakna. Permeat prolazi kroz membranu i protok je mjereno mjeračem protoka Cole Parmer (C3290843). Karakterizacija i obrada komunalne otpadne vode provodila se šaržno što znači da se permeat vraćao u ulaznu otopinu.

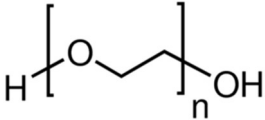


Slika 9. Shematski prikaz uređaja

3.3. Opis rada

U ovom radu kao pojne kapljavine korištene su otopine PEG i PEO različitih molekularnih masa (PEG = 20, 35 kDa i PEO = 100, 300, 600 kDa), a pratila se promjena fluksa u vremenu pri koncentraciji od $0,25 \text{ g L}^{-1}$, pri različitim pH vrijednostima (5, 7, 9) i početnim fluksevima ($10, 20, 40 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) kako bi se odredili faktori separacije za pojedine uvjete. U tablici 4. dan je pregled specifikacija za PEG i PEO. Koncentracija u ulazu i permeatu praćena je na analizatoru ugljika mjerenjem TC-a.

Tablica 4. Specifikacije za PEG i PEO

Ime	Proizvođač	Strukturna formula	Opis	Molarna masa [g mol ⁻¹]
PEG 20	Aldrich Chemistry		Bijeli prah	20 000
PEG 35				35 000
PEO 100				100 000
PEO 300				300 000
PEO 600				600 000

3.4. Otpadna voda

Nakon završetka karakterizacije UF membrane pomoću otopina napravljena je obrada KOV-a. Obrađivala se komunalna otpadna voda uzorkovana iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) aglomeracije Čakovec (Međimurske vode d.o.o.). Voda je uzorkovana nakon grubih rešetki i pjeskolova/mastolova. ZW-1 modul bio je uronjen u spremnik i pomoću njega se prikupljao permeat. Otpadna voda je predstavljala pojnu kapljevinu koja je ulazila u membranu s vanjske strane, permeat bi prošao dalje, a čestice i ostala onečišćenja bi bili zadržani na vlaknima ili u posudi s pojnom kapljevnom. Na samom početku uzet je uzorak ulazne otopine za analizu. Voda je obrađivana 2 h. Analizirali su se uzorci ulaza i permeata na analizatoru ugljika. Određivao se ukupni ugljik (TC) i anorganski ugljik (IC) nakon obrade pri različitim početnim protocima (10, 20, 40 L m⁻² h⁻¹) te se iz njihove razlike računao otopljeni organski ugljik (DOC). Uz to, još se pratila mutnoća [NTU], provodnost [κ , $\mu\text{S cm}^{-1}$] i kemijska potrošnja kisika (KPK) [mg O₂ L⁻¹]. Nakon obrade, membranski modul se čistio tako da bi desetak minuta radio u režimu povratnog pranja (engl. *backwash*) s demineraliziranom vodom, i slijedilo je pranje s otopinom natrijeva hipoklorita (0,25 g L⁻¹) i limunske kiseline (1 g L⁻¹) 30 min. Završno je membrana ispirana demineraliziranom vodom u trajanju od 30 min.

Uzorci ulaznih otopina za TC i IC analizu filtrirani su kroz celulozno acetatne filtre ChromafilXtra CA-45/25 (Macherey-Nagel, Njemačka) veličine pora 0,45 μm . TC i IC su određivani na analizatoru ugljika Shimadzu TOC-Vws (Japan).

pH vrijednosti i električna provodnost uzoraka mjerene su uz pomoć multimetra HandyLab 680 (SI Analytics, Njemačka).

KPK vrijednosti određene su na spektrofotometru DR 3900 (Hach Lange, Njemačka). U svaku kivetu stavljeno je 2 mL uzorka. Kivete s uzorkom kojem je određivan KPK prethodno su stavljane u termostat HT 200S (Hach Lange, Njemačka) i grijane 15 min na 170 °C.

Mutnoća [NTU] je mjerena turbidimetrom Turb 430 IR / Set (WTW, Njemačka).

4. REZULTATI I RASPRAVA

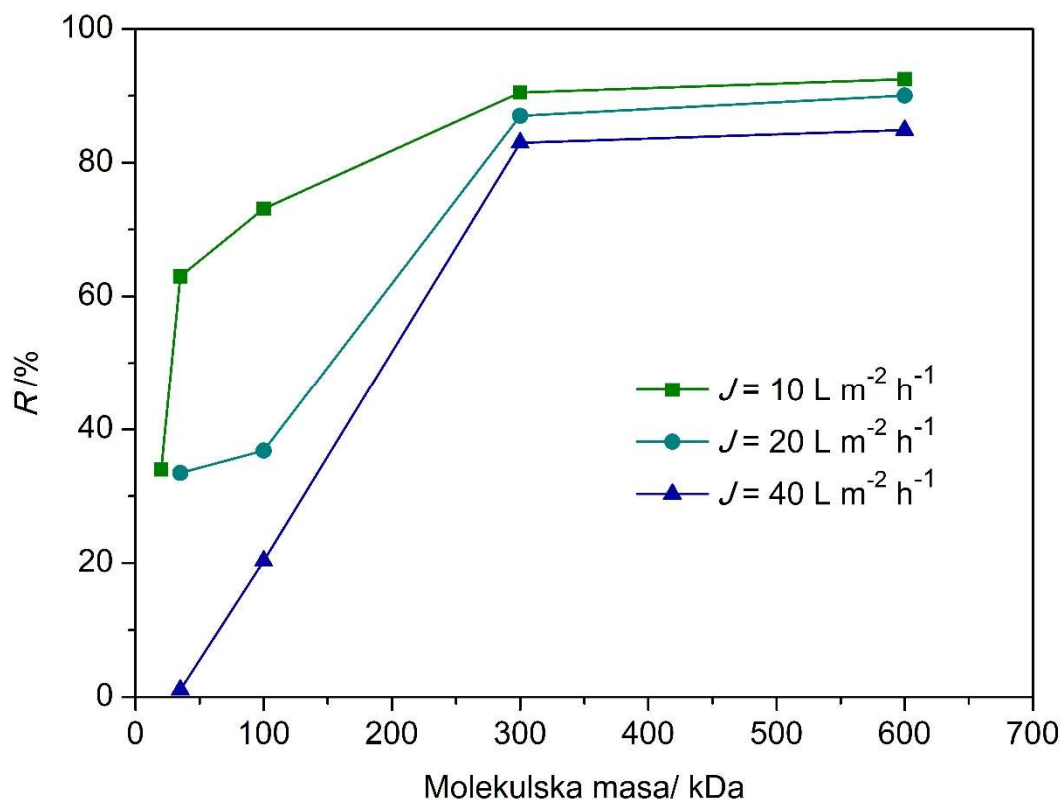
U radu je određivana MWCO pomoću standardnih otopina PEG i PEO, pri različitim protocima i pH vrijednostima. Poznavanje MWCO kod membrane pomaže nam u određivanju za koju primjenu se membrana može koristiti. Nakon karakterizacije ZW-1 membrane ista je primijenjena za obradu realne komunalne otpadne vode, a sve u svrhu utvrđivanja primjenjivosti ispitivanog modula na ovaj tip otpadne vode.

4.1. Standardne otopine

Na Slici 10. prikazana je ovisnost koeficijenta retencije R s molekulskom masom za ispitivane otopine za pH 7 i početne flukseve od 10, 20 i 40 L m⁻² h⁻¹.

S obzirom na MWCO vrijednost dobivenu od proizvođača u ovom radu su korištene otopine PEG i PEO molekulskih masa od 20 do 600 kDa. Prema Slici 10. može se primijetiti porast koeficijenta retencije s porastom molekulske mase otopine pri svim ispitivanim protocima. Tako je kod protoka od 10 L m⁻² h⁻¹ koeficijent retencije porastao od 34 % za otopinu molekulske mase 20 kDa do 92 % za otopinu 600 kDa. Sličan trend bio je prisutan i za protok od 20 L m⁻² h⁻¹ i 40 L m⁻² h⁻¹. Međutim, ako se usporede koeficijenti retencije za iste otopine pri različitim protocima zaključuje se da je s porastom protoka došlo do smanjenja koeficijenta retencije. Tako je kod otopine 300 kDa za protok 10 L m⁻² h⁻¹ koeficijent retencije bio 90 %, 20 L m⁻² h⁻¹ 87 % i 40 L m⁻² h⁻¹ 83 %. Navedeni rezultati upućuju na to da pri visokim fluksevima hidrodinamički uvjeti nisu zadovoljavajući te koeficijent retencije pada. Za ispitivanu membranu ZW-1 poželjni protoci tijekom obrade trebali bi biti do 20 L m⁻² h⁻¹ što ujedno i proizvođači navode kao nominalni protok.

S obzirom na to da je MWCO granična molekulska masa koju membrana zadrži više od 90 % prema dobivenim rezultatima jedino je pri protoku od 10 L m⁻² h⁻¹ postignuta takva vrijednost i iznosi oko 300 kDa dok je za protok od 20 L m⁻² h⁻¹ bila relativno blizu i iznosila je 87 %. MWCO dobiven u ovom istraživanju razlikuje se od vrijednosti (200 kDa) koju navodi proizvođač, međutim detalji ispitivanja od strane proizvođača trenutno nisu poznati te nije moguća usporedba.

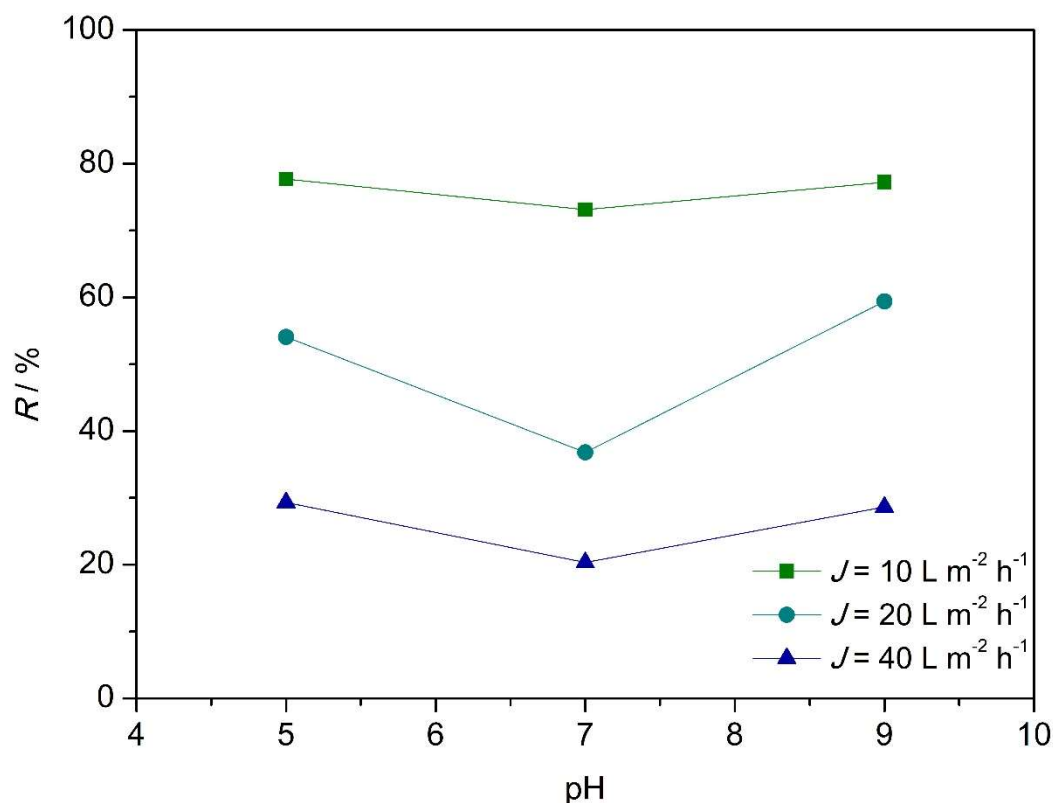


Slika 10. Promjena koeficijenta retencije (R) s povećanjem molekulske mase pri fluksevima 10, 20 i 40 L m⁻² h⁻¹

Proizvođač navodi da je dozvoljeno pH područje za ZW-1 membranu od 5 do 9 (Tablica 3.) te je sljedeći korak u ispitivanju bio ovisnost faktora retencije o pH (5, 7 i 9) pri fluksevima od 10, 20 i 40 L m⁻² h⁻¹. Dobiveni rezultati, za otopinu molekulske mase 100, 300 i 600 kDa, prikazani su na Slikama 11., 12. i 13. Kao i na prethodnoj slici, vidi se da koeficijent retencije ovisi o početnom fluksu. Svi dobiveni faktori retencije pokazuju da su najviši pri fluksu od 10 L m⁻² h⁻¹, a najmanji pri fluksu od 40 L m⁻² h⁻¹.

U odnosu na promjenu pH koeficijent retencije imao je najniže vrijednosti u testovima s pH 7 dok su pri pH-ovima 5 i 9 vrijednosti koeficijenata R slične i više nego za pH 7, ali u ovom konkretnom slučaju (100 kDa) prikazanom na Slici 11., nijedna ne prelazi 90 %. Za protok 10 L m⁻² h⁻¹ vrijednosti R bile su najviše i iznosile su 78 % za pH 5, 73 % za pH 7 i 77 % za pH 9. Pri protoku 20 L m⁻² h⁻¹ nisu prelazile 60 %, dok pri 40 L m⁻² h⁻¹ nisu prešle ni 30 %. Ovdje možemo ponoviti da pri visokim fluksevima hidrodinamički uvjeti nisu zadovoljavajući pa je zato vidljiv nagli pad u koeficijentu retencije s povećanjem protoka.

Trend gdje je vrijednost koeficijenta R pri pH 7 niža od vrijednosti pri pH 5 i 9 djelomično je prisutan i za otopine molekulske mase 300 kDa i 600 kDa prikazan na Slikama 12 i 13.

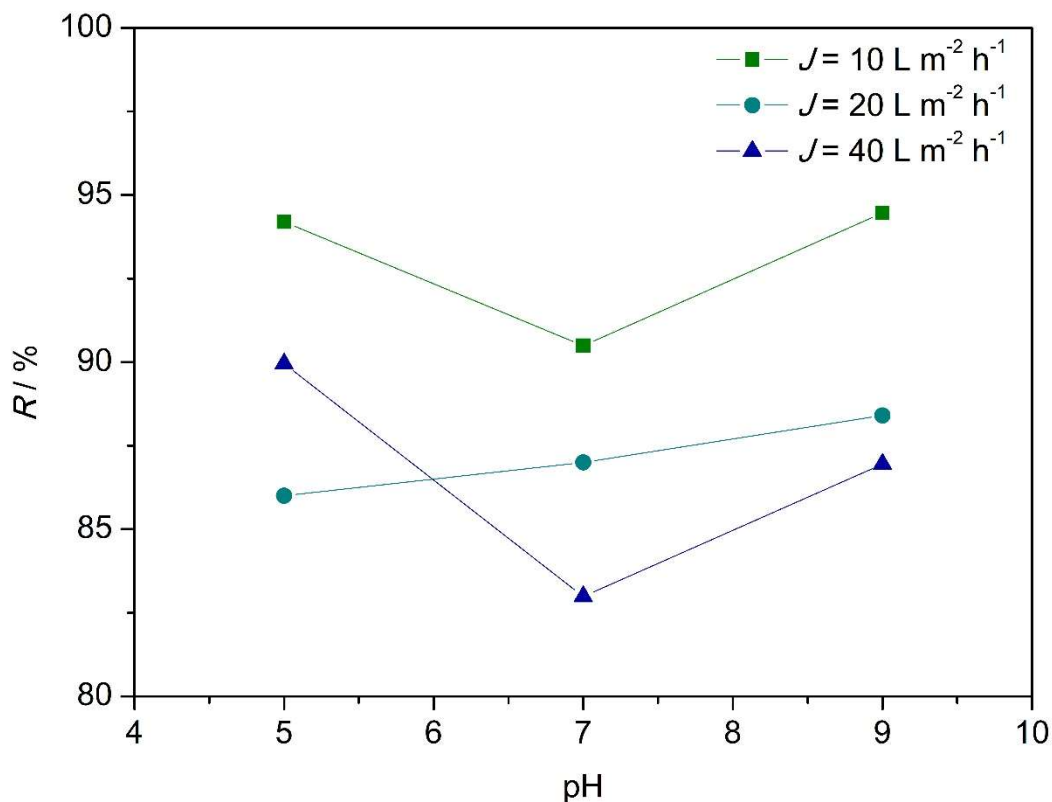


Slika 11. Promjena koeficijenta retencije za otopinu molekulske mase 100 kDa pri pH 5, 7 i 9 za flukseve 10, 20 i 40 $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$

Slika 12. prikazuje promjenu koeficijenta R za otopinu molekulske mase 300 kDa pri pH 5, 7 i 9 za flukseve 10, 20 i 40 $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ gdje su odmah vidljive više vrijednosti R u odnosu na prethodnu Sliku 11., na kojoj je prikazana promjena koeficijenta R za otopinu druge molekulske mase, 100 kDa. Tu izraženu razliku u vrijednostima možemo protumačiti tako da je molekulska masa 300 kDa veća od one koju navodi proizvođač kao MWCO dok je ona iz prethodne slike (100 kDa) manja pa je stoga i razlika u vrijednostima uočljivija.

Pri protoku 10 $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ i pH 5 koeficijent retencije iznosi 94 %, pri pH 7 pada na 90 % i zatim raste na 94 % pri pH 9. Prema ovim rezultatima, za navedeni fluks, zadovoljen je uvjet MWCO od 90 % pri svakom ispitivanom pH. Za fluks 20 $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ koeficijent R raste s

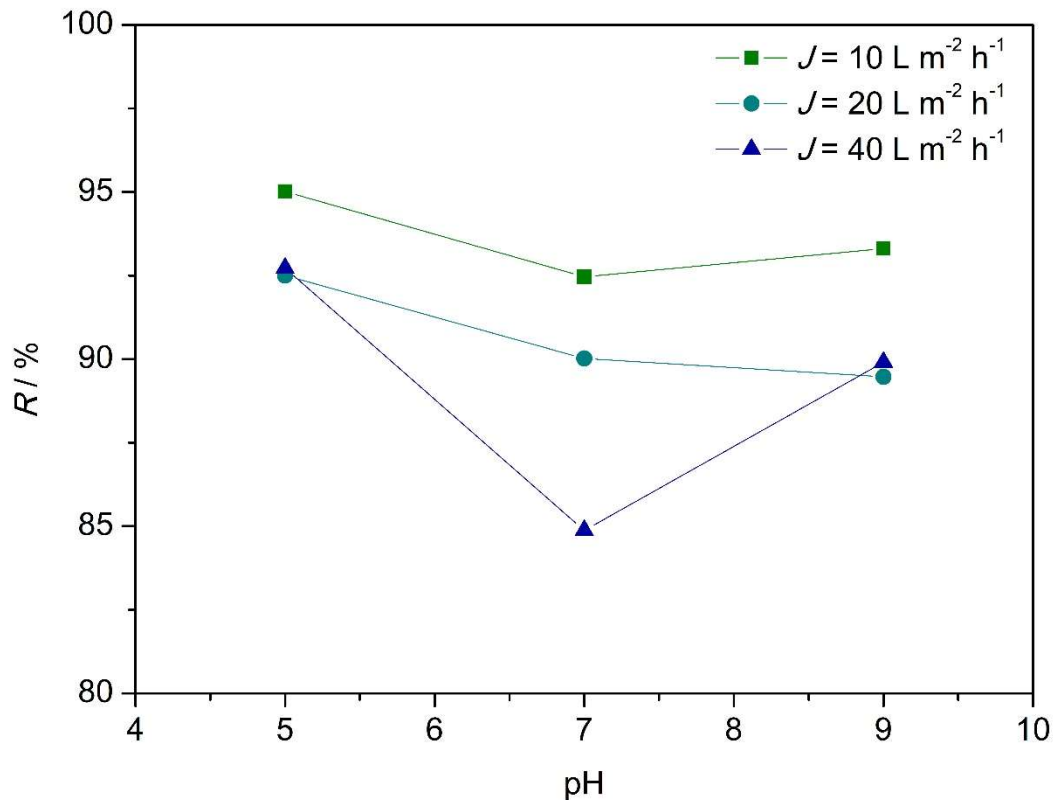
povećanjem pH što je drugačiji trend nego što je prethodno uočeno, no sama razlika među vrijednostima je mala. Pri pH 5 iznosi 86 %, pri pH 7 87 % i pri pH 9 88 %. Za najveći fluks $40 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ promjena R se odvija kao i pri najmanjem fluksu i otopina s pH 7 daje najmanji koeficijent retencije od 83 %. Pri pH 5 R je neznatno ispod 90 %. Na Slikama 11., 12. i 13. vidljiv je pad koeficijenta retencije s povećanjem fluksa za iste otopine.



Slika 12. Promjena koeficijenta retencije za otopinu molekulske mase 300 kDa pri pH 5, 7 i 9 za flukseve 10, 20 i $40 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$

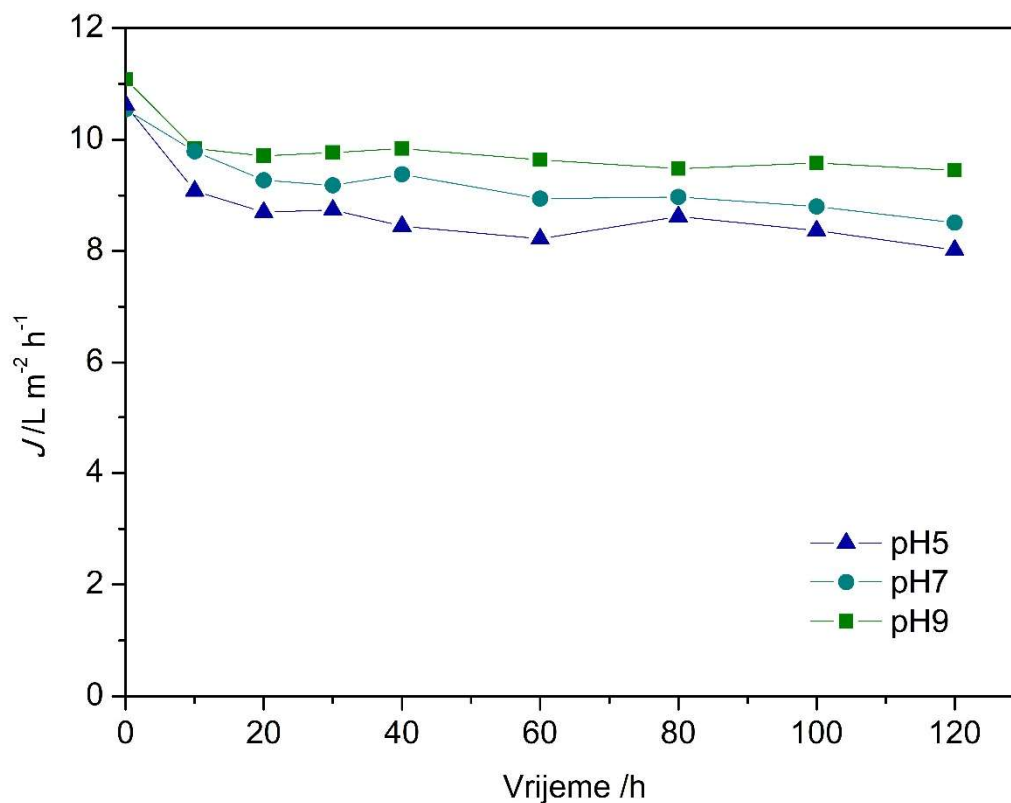
Slika 13. prikazuje promjenu koeficijenta retencije za otopinu molekulske mase 600 kDa pri različitim početnim fluksevima i pH i slična je prethodnim dvjema. Međutim, razlika se očituje u višim vrijednostima koeficijenta R što je i za očekivati s obzirom na to da se radi o grafičkom prikazu koji opisuje test s otopinom molekulske mase 600 kDa. Tako su najveći rezultati postignuti kod fluksa $10 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ za pH 5 95 %, pH 7 92 % i za pH 9 skoro 93 %. S povećanjem protoka smanjuje se koeficijent R , no još pri fluksu $20 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ vrijednosti su ostale iznad 90 % izuzev pri pH 9 gdje je iznosio 89 %. Pri fluksu $40 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ samo za pH

5 postignut R viši od 90 % (93 %). I u ovim testovima, kao i u prethodnim pri manjim molekulskim masama, koeficijenti retencije uglavnom su najniži pri pH 7 za dani fluks, dok su pri pH 5 najviši za otopinu od 600 kDa.



Slika 13. Promjena koeficijenta retencije za otopinu molekulske mase 600 kDa pri pH 5, 7 i 9 za flukseve 10, 20 i 40 $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$

Uza sve dosad navedene ovisnosti pratio se i fluks tijekom 2 h obrade. Na Slici 14. prikazana je ovisnost fluksa standardne otopine molekulske mase 300 kDa tijekom 2 h rada pri fluksu od 10 $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ i pH vrijednostima od 5, 7 i 9.



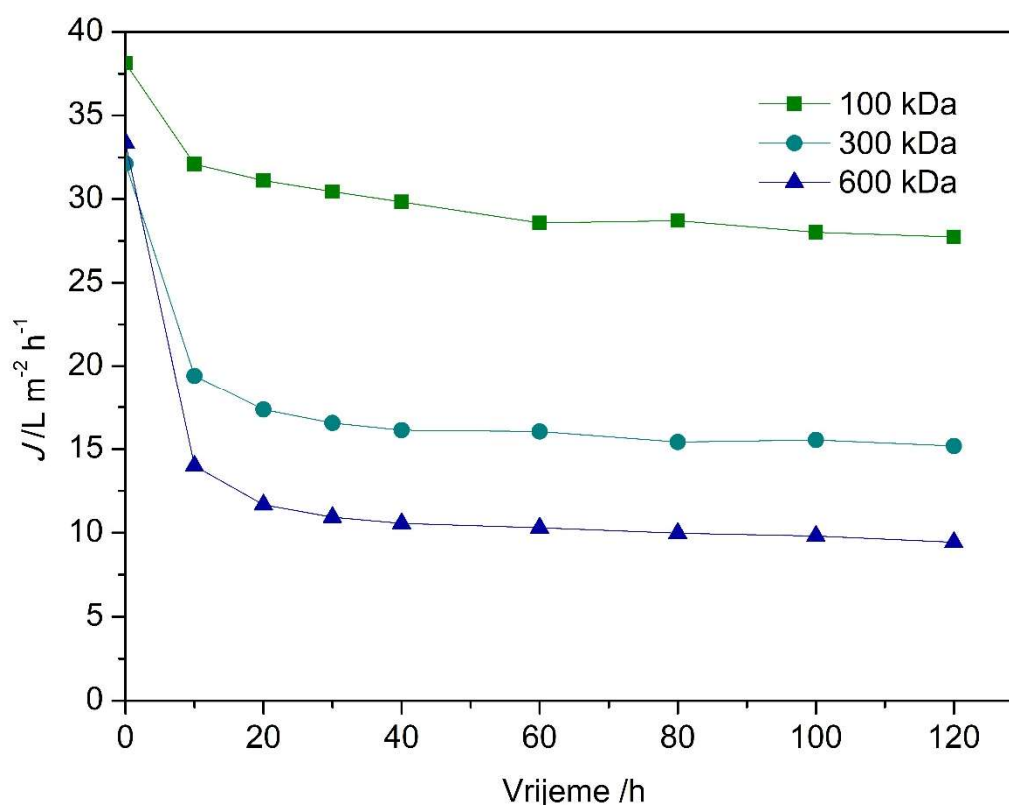
Slika 14. Promjena fluksa standardne otopine 300 kDa u vremenu pri fluksu $10 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ i pH 5, 7 i 9

Početni fluks (u vremenu 0 h) pri pH vrijednosti 5 iznosio je $10,6 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, pH 7 $10,5 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ i pH 9 $11,1 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. U prvih 10 min fluks je naglo pao. Tako je pri pH 5 pao na $9,1 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, što je u postotku pad od 14,5 %, pri pH 7 pao je na $9,8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, odnosno za 7,1 %, a pri pH 9 pao je na $9,8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ što je u postotku 11,2 %. Nakon početnog pada fluks se stabilizirao. Prisutne su male oscilacije do kojih je došlo zbog promjena u podtlaku.

Druga promjena koja se može uočiti vezana je za pH. Pri svakom od 3 ispitivana pH kreće se s istim početnim fluksom no oni se dalje razdvajaju i to tako da fluks u konačnici doživi veći pad što je pH niži. Tako je na ovom prikazu najmanji pad fluksa pokazao test s pH 9 koji se stabilizirao na oko $9,5 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, a najveći s pH 5 koji je varirao između 8 i $8,5 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Ako ćemo usporediti s prethodnim slikama koje prikazuju promjenu R s promjenom pH možemo uočiti da se pri pH 9 i 5 ostvaruju najveći retencijski koeficijenti dok na ovoj vidimo da se pri pH 9 postiže najmanji pad fluksa.

Na Slici 15. prikazana je promjena fluksa s vremenom za standardne otopine od 100, 300 i 600 kDa pri pH 5 i s početnim fluksom $40 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Vidljiv je nagli pad fluksa u prvom intervalu kao i daljnja stabilizacija uz sitne oscilacije kako vrijeme protječe kao na Slici 14. gdje je prikazana promjena fluksa standardne otopine molekulske mase 300 kDa u vremenu pri fluksu $10 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ i pH 5, 7 i 9.

Grafovi se odmah u početku razdvajaju i ostvaruju veći pad fluksa što je veća molekulska masa PEG ili PEO u standardnim otopinama. Tako je za otopinu od 100 kDa fluks pao s početnih $38,1 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, u vremenu 0 h, na $27,7 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ nakon 2 h obrade, što je pad od 27,3 %. Za otopinu od 300 kDa fluks je pao s $32,1 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ na $15,2 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, u postotku 52,8 %, dok je za otopinu 600 kDa, s početnih $33,4 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ pao na $9,4 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ što je pad od 71,7 %.



Slika 15. Promjena fluksa s vremenom za standardne otopine od 100, 300 i 600 kDa pri pH 5 i početnim fluksom $40 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$

4.2. Otpadna voda

Nakon određivanja MWCO za ispitivanu membranu, membrana je testirana s realnom otpadnom vodom. Provedena je obrada uzorka KOV-a i rezultati su prikazani u Tablici 5. Korištena su tri početna fluksa kao i u testovima određivanja MWCO (10, 20 i 40 L m⁻² h⁻¹), a vrijeme obrade je bilo također 2 h.

Kao i kod rada s PEG i PEO, prvi korišteni fluks je bio 10 L m⁻² h⁻¹. Tijekom obrade utvrđeno je blago povećanje pH sa 7,46 na 7,85, međutim ostao je u neutralnom području. Provodnost je pala za 5,6 %, s 879 μS cm⁻¹ na 830 μS cm⁻¹, što je tipičan faktor retencije za UF membranu koji potvrđuje slabo uklanjanje soli. Jedna od glavnih uloga UF membrana je uklanjanje koloidnih čestica i suspendiranih tvari koje stvaraju mutnoću otpadnih voda te je dobiveno da je mutnoća smanjena s 33,14 na 0,18 NTU, odnosno za 99,5 %. Vrijednost KPK smanjena je za 75,1 % sa 130 na 32,4 mg O₂ L⁻¹. Rezultati TC, IC i DOC analize za protok 10 L m⁻² h⁻¹ pokazuju da je membrana imala blagi utjecaj na smanjenje sadržaja organskih tvari. Tako je TC smanjen sa 113,0 na 100,8 mg L⁻¹ (10,8 %), a iz rezultata TC-a izvučen je koeficijent retencije *R* 10,8 %.

Sljedeći fluks pri kojemu je obrađivan realni uzorak KOV je bio 20 L m⁻² h⁻¹. Došlo je do povećanja pH tijekom obrade sa 7,46 na 7,56. Provodnost je pala za 2,1 % s 863 na 845 μS cm⁻¹. Kao i kod protoka 10 L m⁻² h⁻¹, smanjenje mutnoće je bilo vrlo visoko. Mutnoća je smanjena za 99,8 % s početnih 33,18 na 0,05 NTU. Vrijednost KPK pala je sa 125 na 33,2 mg O₂ L⁻¹ što je smanjenje od 74,2 %. Vrijednosti TC, IC i DOC prije i poslije obrade pri fluksu 20 L m⁻² h⁻¹ pokazuju da nije došlo do smanjenja sadržaja organske tvari u permeatu. Tako je TC na ulazu 103,8 mg L⁻¹, dok je u permeatu 106,5 mg L⁻¹ što bi trebalo ukazati na nepromijenjenost sadržaja organske tvari budući da njeno povećanje nije izgledno. Iz navedenog, logično je zaključiti da je koeficijent retencije *R* neznatan ili nepostojeći za fluks 20 L m⁻² h⁻¹.

Tablica 5. prikaz rezultata analize prije i poslije obrade KOV

J 10	Ulaz	Permeat	R / %
pH	7,46	7,85	-
Provodnost [$\mu\text{S cm}^{-1}$]	879	830	5,6
Mutnoća [NTU]	33,14	0,18	99,5
KPK [$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$]	130	32,4	75,1
TC [mg L^{-1}]	113,0	100,8	10,8
IC [mg L^{-1}]	81,86	73,84	9,8
DOC [mg L^{-1}]	31,14	26,96	13,4
J 20			
pH	7,46	7,56	-
Provodnost [$\mu\text{S cm}^{-1}$]	863	845	2,1
Mutnoća [NTU]	33,18	0,05	99,8
KPK [$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$]	125	33,2	73,4
TC [mg L^{-1}]	103,8	106,5	-2,6
IC [mg L^{-1}]	76,43	81,4	-6,5
DOC [mg L^{-1}]	27,37	25,1	8,3
J 40			
pH	7,47	7,68	-
Provodnost [$\mu\text{S cm}^{-1}$]	862	845	2,0
Mutnoća [NTU]	33,94	0,07	99,8
KPK [$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$]	170	30	82,4
TC [mg L^{-1}]	108,9	108,9	0,0
IC [mg L^{-1}]	82,1	81,42	0,8
DOC [mg L^{-1}]	26,8	27,48	-2,5

Posljednji fluks pri kojemu je obrađivan uzorak KOV-a bio je $40 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. pH se povećao sa 7,47 na 7,68, a provodnost je pala za 2 % s 862 na 845 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Iz rezultata je vidljivo da je ponovno došlo do velikog smanjenja mutnoće. S početne vrijednosti na ulazu 33,94 NTU se smanjila za 99,8 % na 0,07 NTU. KPK vrijednost za permeat 30 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ pokazala je smanjenje za 82,4 % u odnosu na vrijednost na ulazu 170 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. Vrijednosti TC, IC i DOC za ulaz i permeat navode da nije došlo do promjene sadržaja organske tvari. Nastavno na to, možemo reći da je i koeficijent retencije R neznatan.

Uspoređujući rezultate za 3 korištena fluksa vidljivo je da povećanje fluksa nema značajan utjecaj na ispitivane parametre izuzev koeficijenta retencije R . Promjene pH nisu velike i u svakom slučaju je došlo do blagog povećanja (manje od 5,5 %). Za fluks $10 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ sa 7,46 na 7,85, za fluks $20 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ sa 7,46 na 7,56 i za fluks $40 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ sa 7,47 na 7,68. Provodnost se blago smanjivala, između 5 % i 2 %, s vrijednosti od oko 870 $\mu\text{S cm}^{-1}$ na vrijednosti oko 840 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Kod mutnoće su ostvareni vidljivi rezultati te je prema

rezultatima (uklanjanje preko 99 %) mutnoća gotovo u potpunosti smanjena. Tako je s početnih razina od oko 33 NTU pala na ispod 0,2 NTU. Vrijednosti KPK smanjene su na slične vrijednosti oko $30 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ neovisno o početnim fluksevima. Rezultati TC, IC i DOC i posljedično koeficijenta retencije R pokazuju da je sadržaj organskih tvari u uzorku ostao isti za flukseve 20 i $40 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ili je došlo do neznatnog uklanjanja za fluks $10 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ($R = 10,8 \%$) pomoću ovog membranskog modula. Ako se podsjetimo na rezultate iz pododlomka 4.1. smanjenje koeficijenta retencije s povećanjem fluksa je bilo za očekivati budući da je i tamo koeficijent R padao s povećanjem fluksa. S obzirom na to da je za fluks $10 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bio na niskih 10,8 %, izgledno je bilo da će biti blizu 0 pri povećanju fluksa odnosno da neće doći do zadržavanja.

5. ZAKLJUČAK

U radu je određivana MWCO za membranu ZW-1 pomoću standardnih otopina PEG i PEO (PEG = 20, 35 kDa i PEO = 100, 300, 600 kDa), pri fluksevima od 10, 20 i 40 L m⁻² h⁻¹ i pH vrijednostima 5, 7 i 9. Nakon karakterizacije ZW-1 membrane ista je primijenjena za obradu realnog uzorka KOV-a, a sve u svrhu utvrđivanja performansi ispitivanog modula za ovaj tip otpadne vode. Iz provedenih ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

1. Dobiveni rezultati nakon karakterizacije ZW-1 membrane s otopinama PEG i PEO pokazuju neslaganje s vrijednosti MWCO deklariranom od proizvođača koja je iznosila 200 kDa. Najniža molekulska masa pri kojoj je koeficijent retencije R prešao 90 % je 300 kDa pa nju uzimamo kao približnu MWCO koja je određena u ovom radu. Za tu molekulsku masu, jedino je pri fluksu od 10 L m⁻² h⁻¹ postignuta zadovoljavajuća vrijednost koeficijenta retencije R 90 % dok je za fluks od 20 L m⁻² h⁻¹ bila relativno blizu i iznosila je 87 %.
2. S povećanjem početnog fluksa J dolazi do pada koeficijenta R . Rezultati upućuju na to da pri visokim fluksevima hidrodinamički uvjeti nisu zadovoljavajući te koeficijent retencije pada. Za ispitivanu membranu ZW-1 poželjni fluksevi tijekom obrade trebali bi biti do 20 L m⁻² h⁻¹.
3. S povećanjem molekulske mase standardne otopine PEG/PEO dolazi do većeg zadržavanja membrane odnosno povećanja koeficijenta R . Tako je kod fluksa od 10 L m⁻² h⁻¹ koeficijent retencije porastao od 34 % za otopinu molekulske mase 20 kDa do 92 % za otopinu od 600 kDa.
4. Mjerenjem koeficijenta retencije R pri pH 5, 7 i 9 pokazalo se da R ima najniže vrijednosti pri pH 7 dok je pri pH 5 i 9 viši i međusobno podjednak. Dakle, za ispitivane standardne otopine PEG i PEO, bolji rezultati postignuti su s pH 5 i 9 nego s neutralnim pH 7.
5. Mjerenjem pada fluksa s početnih vrijednosti u vremenu obrade 2 h, rad pri pH 9 pokazao se najboljim zato što je dolazilo do najmanjeg pada fluksa. Ukupni pad fluksa povećavao se sa smanjivanjem pH otopine.
6. Pri obradi KOV-a u vremenu 2 h nije došlo do značajnih rezultata kod mjerenih parametara izuzev uklanjanja mutnoće koja je gotovo u potpunosti uklonjena i KPK koja je smanjena preko 70 %. Sadržaj organskih tvari izražen preko TC, IC i DOC pokazao je koeficijent retencije R veći od 0 samo pri najmanjem početnom fluksu od

10 L m⁻² h⁻¹ gdje je iznosio 10,8 %. Nakon navedenih rezultata, može se pretpostaviti kako bi uporaba ove vrste modula bila bolja za neku vrstu predobrade.

6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

c – Molarna ili množinska koncentracija [mol L^{-1}]

E – električni potencijal [V]

J – fluks [$\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$]

p – tlak [Pa]

pH – negativni logaritam koncentracije vodikovih iona

R – koeficijent retencije [%]

t – vrijeme [h]

α – faktor separacije

Δ – delta (razlika)

κ – provodnost [$\mu\text{S cm}^{-1}$]

Kratice

BPK₅ – biokemijska potrošnja kisika u 5 dana

DOC – otopljeni organski ugljik (engl. *dissolved organic carbon*) [mg L^{-1}]

EDC – spojevi koji izazivaju endokrine smetnje (engl. *Endocrine disturbing compounds*)

GP – plinska permeacija (engl. *gas permeation*)

IC – anorganski ugljik (engl. *inorganic carbon*) [mg L^{-1}]

KOV – komunalna otpadna voda

KPK – kemijska potrošnja kisika

MF – mikrofiltracija

MWCO – granična molekulska masa odvajanja (engl. *Molecular weight cut-off*) [Da]

NF – nanofiltracija

NTU – jedinica mutnoće (engl. *nephelometric turbidity unit*)

PEG – polietilen glikol

PEO – polietilen oksid

P_hAC - farmaceutske aktivne komponente (engl. *Pharmaceutically active compounds*)

PV – pervaporacija

PVDF – polivinilidenfluorid

RO – reverzna osmoza

SEM – pretražna elektronska mikroskopija (engl. *scanning electron microscopy*)

TC – ukupni ugljik (engl. *total carbon*) [mg L⁻¹]

TEM – transmisijska elektronska mikroskopija (engl. *transmission electron microscopy*)

TOC – ukupni organski ugljik (engl. *total organic carbon*) [mg L⁻¹]

TSS – ukupno suspendirane čestice (engl. *Total suspended solids*)

UF – ultrafiltracija

UPOV – uređaj za pročišćavanje otpadnih voda

VSS – hlapive suspendirane čestice (engl. *volatile suspended solids*)

WAXS - difrakcija X-zraka pod širokim kutom (engl. *wide-angle X-ray scattering*)

XPS – fotoelektronska spektrometrija X-zrakama (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*)

ZW-1 – ime modula ZeeWeed 1

7. LITERATURA

1. Košutić, K., *Membranske tehnologije obrade voda*. Zbirka nastavnih tekstova. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
2. Mulder, M., *Basic principles of membrane technology*. 1996.
3. de Pinho, M.N. and M. Minhalma, *Introduction in Membrane Technologies*, in *Separation of Functional Molecules in Food by Membrane Technology*. 2019. p. 1-29.
4. Wang, Y.-N. and R. Wang, *Reverse Osmosis Membrane Separation Technology*. 2019: p. 1-45.
5. Cui, Z.F., Y. Jiang, and R.W. Field, *Fundamentals of Pressure-Driven Membrane Separation Processes*. 2010: p. 1-18.
6. Nagy, E., *Membrane Materials, Structures, and Modules*, in *Basic Equations of Mass Transport Through a Membrane Layer*. 2019.
7. Demeuse, M.T., *Production and applications of hollow fibers*. 2009: p. 485-499.
8. Nagy, E., *Membrane Materials, Characterization, and Transport Properties*. 2019: p. 1-10.
9. Li, C., et al., *A convenient method for the determination of molecular weight cut-off of ultrafiltration membranes*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017. **25**(1): p. 62-67.
10. Parashuram, K., et al., *Tailoring the molecular weight cut off values of polyacrylonitrile based hollow fibre ultrafiltration membranes with improved fouling resistance by chemical modification*. Journal of Membrane Science, 2013. **425-426**: p. 251-261.
11. Sadr, S.M.K. and D.P. Saroj, *Membrane technologies for municipal wastewater treatment*. 2015: p. 443-463.
12. Tchobanoglous, G., et al., *Ultrafiltration as an advanced tertiary treatment process for municipal wastewater*. Desalination, 1998. **119**(1-3): p. 315-321.
13. Verbych, S., M. Bryk, and M. Zaichenko, *Water treatment by enhanced ultrafiltration*. Desalination, 2006. **198**(1-3): p. 295-302.
14. Dialynas, E. and E. Diamadopoulos, *Integration of immersed membrane ultrafiltration with coagulation and activated carbon adsorption for advanced treatment of municipal wastewater*. Desalination, 2008. **230**(1-3): p. 113-127.
15. Razavi, S.M.R. and T. Miri, *A real petroleum refinery wastewater treatment using hollow fiber membrane bioreactor (HF-MBR)*. Journal of Water Process Engineering, 2015. **8**: p. 136-141.

16. Borea, L., et al., *Wastewater treatment by membrane ultrafiltration enhanced with ultrasound: Effect of membrane flux and ultrasonic frequency*. Ultrasonics, 2018. **83**: p. 42-47.

8. ŽIVOTOPIS

████████████████████ Svoje osnovnoškolsko obrazovanje završio sam u Metkoviću gdje sam također pohađao Srednju školu Metković i stekao zvanje građevinski tehničar.

Preddiplomski studij upisao sam 2013. na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, na studiju Ekoinženjerstva. Završio sam u 2016. obranom završnog rada na temu “Primjena organskog Rankineovog ciklusa za niskotemperaturne izvore topline” pod mentorstvom doc. dr. sc. Igora Dejanovića. Iste godine upisao sam diplomski studij Ekoinženjerstva tijekom kojeg sam išao na studentsku razmjenu u Španjolsku, gdje sam radio na studentskom projektu na temu napredne osmoze. Posterskim priopćenjem proizašlim iz ovog diplomskog rada, s mentorom doc. dr. sc. Dolarom i drugim kolegama sa Zavoda za fizikalnu kemiju, sudjelovao sam na konferencijama SMLKI i Euromembrane. Tijekom studiranja, bio sam aktivan u studentskoj udruzi SUPEUS i radio studentske poslove u različitim strukama. Od lipnja 2019. počeo sam raditi kao student u Globalnom analitičkom servisnom laboratoriju u Plivi d.d.