

# Globalni trendovi u tehnologijama desalinacije

---

**Plešić, Filip**

**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:149:436237>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-04**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Filip Plešić

# ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Filip Plešić

GLOBALNI TRENDVI U TEHNOLOGIJAMA DESALINACIJE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Krešimir Košutić

Članovi ispitne komisije:

Prof. dr. sc. Krešimir Košutić, FKIT

Doc. dr. sc. Davor Dolar, FKIT

Prof. dr. sc. Juraj Šipušić, FKIT

Zagreb, rujan 2018.

*Zahvaljujem se prof. dr. sc. Krešimiru Košutiću na predloženoj temi, stručnom vodstvu, konstruktivnim savjetima, strpljenju i susretljivosti tijekom izrade ovog rada.*

*Također se zahvaljujem obitelji, prijateljima i kolegama koji su mi bili uzor i potpora tijekom preddiplomskog studija.*

## GLOBALNI TRENDOWI U TEHNOLOGIJAMA DESALINACIJE

### Sažetak rada:

Rad pruža pregled različitih membranskih sustava koji se danas primjenjuju u obradi voda i uklanjanju zagađivala iz voda. Navedene su moguće konfiguracije, najčešće korišteni materijali u proizvodnji, čimbenici koji utječu na performanse, postupci čišćenja membrana i rukovanja otpadnim vodama. Membranski sustavi na principu napredne osmoze koriste razna osmotska sredstva za provođenje procesa. Modificiranjem PVDF-g-PSSA membrane je postignuta stabilnost u punom pH području. Razvijene su tankoslojne nanokompozitne membrane za nanofiltraciju s rGO/TiO<sub>2</sub> nanokompozitom koje pokazuju odlično uklanjanje soli i visok fluks vode. Fotokatalitički membranski reaktori se dijele na reaktore s imobiliziranim i suspendiranim fotokatalizatorom. Ovaj rad omogućava uvid u mogući smjer daljnjeg razvoja i mogućnosti koje pružaju nove membrane u tehnologiji desalinacije.

### Ključne riječi:

desalinacija, membrane, obrada voda, difuzija

### Summary:

This paper offers a review of various membranes that are applied now days in water treatment and pollutant rejection. Possible configurations, most commonly used materials in production, performance influencing factors, cleaning methods and wastewater management are listed. Forward osmosis membranes use different draw solutions to conduct the process. Full pH-stability is achieved by modifying the PVDF-g-PSSA membrane. Thin film nanocomposite nanofiltration membrane with rGO/TiO<sub>2</sub> nanocomposite are developed which show excellent salt rejection and high water flux. Photocatalytic membrane reactors are divided into reactors with immobilized and suspended photocatalyst. This work provides an insight in potential direction of further development and capabilities of novel membranes in desalination technology.

### Key words:

desalination, membranes, water treatment, diffusion

## SADRŽAJ

<b>1.</b>	UVOD.....	1
<b>2.</b>	OPĆI DIO.....	2
	2.1. Membranski sustavi na principu reverzne osmoze (RO membrane).....	2
	2.1.1. Koncentracijska polarizacija, blokiranje membrana.....	3
	2.1.2. Vrste RO membrana.....	5
	2.1.3. Postupak predobrade RO membrana.....	7
	2.1.4. Postobrada permeata.....	10
	2.1.5. Upravljanje otpadom i potrošnja energije.....	11
	2.2. Mikrofiltracijske (MF) i ultrafiltracijske (UF) membrane.....	12
	2.2.1. Vrste, svojstva i konfiguracije MF i UF membrana.....	12
	2.2.2. Postupak predobrade MF i UF membrana.....	14
	2.2.3. Blokiranje i čišćenje MF i UF membrana.....	15
	2.2.4. Rukovanje vodom nakon ispiranja.....	16
	2.3. Nanofiltracijske (NF) membrane.....	17
	2.3.1. Vrste i konfiguracije NF membrana.....	17
	2.3.2. Uklanjanje mikrozagađivala i čišćenje NF membrana.....	18
	2.3.3. Obrada retentata.....	19
	2.3.4. NF membrane s punom pH stabilnošću.....	19
	2.3.5. Nova tankoslojna nanokompozitna (TFN) NF membrana.....	21
	2.4. Membranski sustavi na principu napredne osmoze (FO membrane).....	23
	2.4.1. Vrste i konfiguracije FO membrana.....	24
	2.4.2. Podjela osmotskih sredstava.....	25
	2.4.3. Blokiranje FO membrana.....	26
<b>3.</b>	FOTOKATALITIČKI MEMBRANSKI REAKTORI (PMR).....	27
	3.1. PMR-ovi s imobiliziranim i suspendiranim fotokatalizatorom.....	28
	3.2. Čimbenici.....	30
	3.3. Nove PMR konfiguracije.....	31
<b>4.</b>	NOVE MEMBRANE I PROJEKTI.....	32
	4.1. Ugljikovi nanolistovi.....	32
	4.2. Ugljikove nanocjevčive (CNT).....	33

4.3. Membrane od akvaporina.....	34
4.4. Ostvareni i planirani projekti.....	34
<b>5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>35</b>
<b>6. POPIS OZNAKA.....</b>	<b>36</b>
<b>7. LITERATURA.....</b>	<b>37</b>

## 1. UVOD

S porastom broja stanovnika, životnog standarda, razvojem industrije i poljoprivrede, raste posljedično potražnja za vodom. Osim zbog klimatskih uvjeta, nedostatak vode može biti rezultat neusklađenosti između vodoopskrbe i potražnje za njom. Otprilike 97,5 % vode na Zemlji se nalazi u morima i oceanima, a 2,5 % čine podzemne vode, rijeke, jezera, led na polovima i vlaga. Pitka voda se danas najčešće dobiva relativno jednostavnom obradom postojećih slatkih resursa, ali i desalinacijom morske vode postupkom reverzne osmoze (RO). U obzir se uzima i njezina ponovna uporaba kao alternativni izvor. RO je danas u svijetu vodeći postupak desalinacije čijim konstantnim unaprjeđenjem se potrošnja energije spustila s 10 kWh m<sup>-3</sup> iz 80-ih godina prošlog stoljeća na 2,2 kWh m<sup>-3</sup> u ovom desetljeću. Uz RO, nanofiltracija (NF) se također široko primjenjuje u desalinaciji, mekšavanju vode, uklanjanju teških metala i drugih zagađivala. Ove dvije metode zahtijevaju podosta visok tlak za nadvladavanje osmotskog tlaka pojne otopine. U Saudijskoj Arabiji je izgrađeno postrojenje koje će moći proizvoditi 1,17 milijuna m<sup>3</sup> d<sup>-1</sup> pitke vode, od toga 60 % će se proizvoditi RO-om, a 40 % termalnim putem. Prema predviđanjima, globalna potražnja za membranama će rasti 8,5 % godišnje i da će 2019. godine doseći 26,3 mlrd.\$, a samo za RO sustave će iznositi 8,8 mlrd.\$ [1-6].

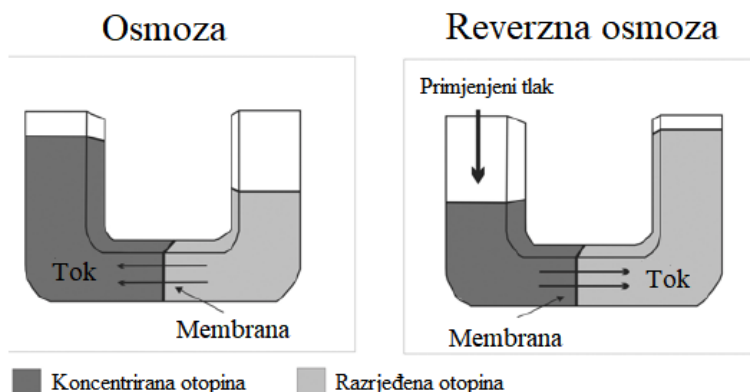
Svrha ovog rada je iznijeti prikazati najnovije trendove u membranskim tehnologijama uz pregled membrana koje se primjenjuju u desalinaciji te pružiti uvid u kojem smjeru teku istraživanja novih i unaprjeđenje postojećih tehnologija.



## 2. OPĆI DIO

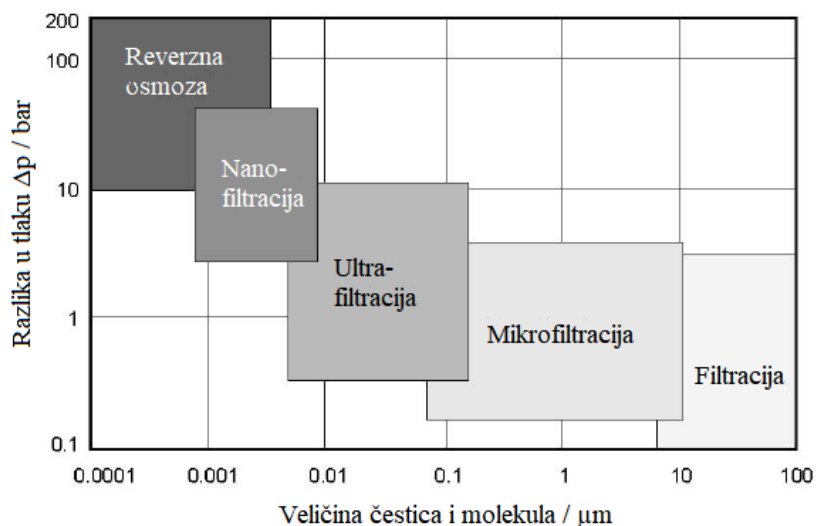
### 2.1. Membranski sustavi na principu reverzne osmoze (RO membrane)

RO je postupak kod kojeg se primjenom tlaka nastoji savladati osmotski tlak otopine i time potaknuti prijelaz čiste vode kroz polupropusnu membranu. Na slici 2.1. su pojednostavljeni prikazi principa osmoze i reverzne osmoze [1].



**Slika 2.1.** Princip osmoze i reverzne osmoze [1]

Ako su dvije otopine odvojene polupropusnom membranom te imaju jednak osmotski tlak i temperaturu, voda će difundirati iz otopine s nižom koncentracijom prema otopini s većom koncentracijom otopljene tvari sve dok se ne izjednače njihovi kemijski potencijali. Ako na otopinu veće koncentracije djeluje vanjski tlak koji je viši od njezinog osmotskog tlaka, voda će difundirati prema otopini manje koncentracije i ovaj proces se naziva reverzna osmoza. Membranski sustavi na principu RO se koriste za obradu morskih i bočatih voda za proizvodnju pitke vode, obradu otpadnih voda, ponovnu uporabu u industriji, poljoprivredi, uklanjanje organskih i anorganskih spojeva iz vodenih otopina itd. Općenito za uspješan rad ovakvih membrana potrebno je postići visok fluks i visoko uklanjanje otopljenih tvari. Da bi se postigao visok fluks potrebne su vrlo tanke membrane. Sastoje se od tankog aktivnog neporoznog sloja koji omogućava selektivnost i otpornost na prijenos tvari te poroznog potpornog sloja koji pruža mehaničku stabilnost i zaštitu od lomova. Na slici 2.2. je navedena primjena pojedine vrste membrane ovisno o tlaku te veličini čestica i molekula. Postupci mikrofiltracije (MF) i ultrafiltracije (UF) su pogodni za uklanjanje koloidnih čestica, bakterija, virusa i većih molekula, dok nanofiltracijom (NF) i reverznom osmozom se mogu ukloniti i sitnije čestice [1].



**Slika 2.2.** Područje primjene pojedine vrste membrane [1]

Glavne težnje u razvoju RO membrana su postizanje visokog uklanjanja tvari i otpornost na visoke tlakove. Za njihov stabilan rad važno je odabrati: (1) odgovarajuće elemente RO membrana koje su otporne na blokiranje, (2) odgovarajuću tehnologiju za predobradu i (3) pravu metodu sterilizacije i čišćenja. Radni tlak za obradu morske vode iznosi 55-65 bara, a za bočate vode 5-20 bara. Stopa oporavka sustava za slankaste vode iznosi 75-80 %, a za morsku vodu do 60% zbog ograničenog tlaka pojne vode i povećane potrošnje energije prvi većim koncentracijama soli. Kod obrada morske i bočate vode problem predstavlja ispuštanje retentata koji predstavlja dodatne troškove i moguću prijetnju okolišu. Neke od prednosti RO membrana su niži osnovni kapitalni troškovi, kraća vremena pokretanja i prekida rada, manji prostor potreban za instalaciju i niža ukupna cijena vode. Na njihov rad mogu negativno utjecati koncentracijska polarizacija i blokiranje membrana [1,2].

### 2.1.1. Koncentracijska polarizacija, blokiranje membrana

Kod koncentracijske polarizacije dolazi do nakupljanja čestica ispred membrane, a najveća koncentracija čestica se nalazi upravo uz samu površinu membrane. Ona se odvija prije svega na tlačnoj strani membrane. Neki od negativnih efekata koncentracijske polarizacije su: (1) smanjenje uklanjanja zbog povećanog fluksa soli na površini membrane do kojeg dolazi zbog povećane koncentracije soli, (2) prelaskom granice topljivosti dvovalentnih iona može doći do taloženja na membranama što narušava prijenos tvari, (3) pad fluksa vode uzrokovan višom koncentracijom soli na pojnoj strani membrane koja uzrokuje viši osmotski tlak i (4) moguće blokiranje površine membrana [1].

Do oštećenja membrana može doći korištenjem različitih kemikalija koje mogu oštetiti njihov aktivni sloj i time izazvati nepovratnu štetu kao što su smanjenje sposobnosti uklanjanja, ali i degradaciju membrane. Primjeri takvih supstanci su oksidansi koji se koriste u predobradi pojne vode te kemikalije korištene za čišćenje. Također niske ili visoke pH vrijednosti mogu imati značajan utjecaj na polimerne membrane stoga je vrlo važno obratiti pozornost na podešavanje pH vrijednosti [1].

Blokiranje se dijeli na tri kategorije: (1) anorgansko (2) biološko i (3) organsko.

Do anorganskog blokiranja dolazi zbog prevelike koncentracije anorganskih spojeva u ulaznoj struji. Taloženjem teško topljivih soli nastaje tanki sloj kamenca koji ometa prijenos tvari kroz membrane. Najčešće anorganske tvari su  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , silikati i željezo. Od izuzetne je važnosti da se izbjegne njihovo taloženje jer ono izaziva značajan pad fluksa permeata. Kako bi se stabilizirale tvari koje bi mogle izazvati ovakvu pojavu potrebna je predobrada, podešavanje pH vrijednosti i uporaba antiskalanta. Primjerice taloženje karbonata se sprječava podešavanjem pH vrijednosti na 4 do 6 korištenjem klorovodične ili sumporne kiseline. Doduše, nepažljivim korištenjem sumporne kiseline može doći do taloženja sulfata. Antiskalanti poput organskih polimera, površinski aktivnih tvari, organskih fosfata i fosfata se koriste za sprječavanje taloženja karbonata, sulfata i kalcijeva fluorida. Silikat uzrokuje poteškoće zbog nedostatka antiskalanata pogodnih za sprječavanje njegovog taloženja. Jednom kad se istaloži na membranu, njegovo uklanjanje je teško i često predstavlja visoki trošak [1].

Blokiranje membrana mogu uzrokovati i konvektivni ili difuzijski prijenos otopljenih, koloidnih tvari ili biološki rast. Njihovom prisutnošću dolazi do otpora u prijenosu tvari i znatnog smanjenja performansa membrana kao što je povećanje gubitka tlaka na membrani. Blokiranje čestica se inhibira predobradom pojne vode korištenjem sita, filtracije pijeskom i filtarskih umetaka ili membranskom predobradom. Ovim postupcima se uklanjaju čestice veće od 25  $\mu\text{m}$ . Za vrlo sitne koloidne čestice je potrebno koristiti sredstva za koagulaciju ili flokulaciju kao što su željezov (III) klorid, alaun i kationski polimeri. Prisutnost suspendiranih krutina se prati na više načina: indeksom gustoće otopine (SDI), analizom zamućenosti i brojanjem čestica. Proizvođači membrana zahtijevaju da zamućenost (NTU) bude manja od 0,2, zeta potencijal veći od -30 mV i SDI od 3 do 5 [1].

Mikroorganizmi (bakterije, gljive, alge, virusi itd.) se adsorbiraju na membrane i stvaraju sloj nalik gelu što posljedično uzrokuje ozbiljne poteškoće u radu RO postrojenja kao što su gubitak tlaka i pad fluksa. Njihovo uklanjanje se provodi predobradom kloriranjem

prije same RO. U protivnom, ako se samo djelomično uklone, mrtve stanice mogu poslužiti kao dodatne hranjive tvari što će izazvati ponovni biološki rast [1].

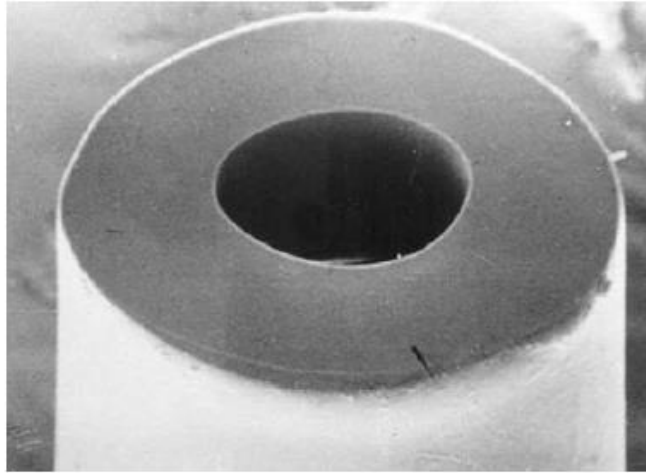
Razgradnjom biljaka nastaju makromolekule humusnih tvari koje su polimerne fenolne strukture. Posjeduju mogućnost stvaranja kelata s metalnim ionima, najčešće željezovim, koji mogu adsorpcijom na membrane izazvati pad permeabilnosti. Biološko blokiranje se može izbjeći pri pH vrijednostima većim od 9 zbog elektrostatskog odbijanja između negativno nabijene membrane i organske tvari. Hidrofilne membrane su manje sklone ovakvom blokiranju. Humusne tvari se uklanjaju flokulacijom i koagulacijom hidroksidnim pahuljama, ultrafiltracijom ili adsorpcijom pomoću aktivnog ugljena. Općenito blokiranje se tolerira dok fluks ne padne na 75 % vrijednosti početnog fluksa [1].

### **2.1.2. Vrste RO membrana**

Najčešće korištene RO membrane su od celuloznog acetata (CA), celuloznog triacetata (CTA) i tankoslojne kompozitne membrane. Prema konfiguracijama mogu biti ravne i cijevne [1,2].

Prve CA membrane su se pojavile na tržištu ranih 70-ih godina 20. stoljeća. Proizvode se faznom inverzijom pri čemu se miješaju polimer, voda i otapalo. Film otopljenog polimera (koji čine celulozni acetat i organskog otapala) se uroni u vodu, a voda zamjenjuje organsko otapalo i dolazi do taloženja polimerne faze. Dobivena membrana se potom obrađuje u vrućoj vodi čime se uklanjaju defekti s njene površine. Njihov nedostatak je moguća hidroliza u kiselim ili lužnatim uvjetima, drugim riječima stabilne su u uskom neutralnom pH području. Danas ih sve više zamjenjuju kompozitne membrane [1,2].

Membrane od celuloznog triacetata (CTA) sa šupljim vlaknima se proizvode izvlačenjem dopirane otopine celuloznog triacetatnog polimera, a potom postobrada stabilizacije. Ovakve membrane imaju visoku permeabilnost i selektivnost, podnose visoke tlakove, pokazuju izvrsne performanse te posjeduju dugotrajnu pouzdanost pa se zato i danas na veliko koriste u desalinaciji morske vode. Zbog odlične otpornosti na klor u odnosu na druge RO membrane, postupkom isprekidanog ubrizgavanja klora (ICI) uspješno se kontrolira biološko blokiranje što je posebice korisno na Bliskom Istoku gdje više temperature mora pospješuju ovakvu pojavu. CTA membrane sa šupljim vlaknima značajno smanjuju opterećenje na membranama što otežava pojavu blokiranja i pridonose smanjenju potrebe za kemijskim čišćenjem. Na slici 2.3. se nalazi mikroskopski prikaz šupljeg vlakna [2].



**Slika 2.3.** Mikroskopski prikaz šupljeg vlakna [2]

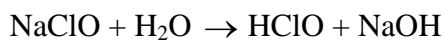
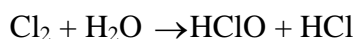
Kompozitne membrane se sastoje od aktivnog poliamidnog (PA) sloja i porozne potporne strukture koja može biti od različitog materijala, ovisno o području primjene. Proizvode se međufaznom polimerizacijom čime se dobivaju polimerni slojevi debljine manje od 50 nm. Potporni sloj obično čine polisulfonske mikro ili ultrafiltracijske membrane te se vlaži pomoću jednog hidrofilnog monomera i potom uranja u drugi hidrofobni monomer. Polimerizacija se odvija dok tanki film membrane ne postane difuzijska prepreka čime se reakcija terminira. Kompozitne membrane su mehanički i kemijski stabilnije u odnosu na CA membrane, pokazuju snažan otpor bakterijskoj degradaciji, ne hidroliziraju i stabilne su pri pH vrijednostima pojne vode od 3 do 11. Međutim, posjeduju snažniju sklonost prema blokiranju u odnosu na CA membrane zbog manje hidrofilnog karaktera, već vrlo mala količina klora u pojnoj vodi može izazvati njihovu degradaciju. Kako bi se izbjegao negativan utjecaj klora, potrebno je dodati natrijev metabisulfit ili koristiti aktivni ugljen. Do degradacije PA membrana može doći djelovanjem otapala kao što su acetonitril, vinil-acetat, dioksan, DMF, NMP i klorirana otapala. Danas su najpopularnije umrežene kompozitne membrane od aromatskog poliamida i omogućile su značajno brži napredak u performansu RO membrana u desalinaciji bočatih voda [1,2].

### 2.1.3. Postupak predobrade RO membrana

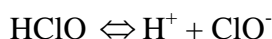
Pravilan postupak predobrade je važan za kvalitetan rad postrojenja jer smanjuje mogućnost blokiranja na površini RO membrana, produljuje im radni vijek i održava performanse na potrebnoj razini. Nepravilan postupak može rezultirati brzim blokiranjem, čestim čišćenjem membrana, nižom stopom oporavka, kraćim radnim vijekom, višim radnim tlakom, lošom kvalitetom konačnog proizvoda te na kraju većim operativnim troškovima. Predobrada se dijeli na: fizikalnu predobradu za mehaničku filtraciju (sita, filtracija pijeskom, filtarski umeci ili membranska filtracija) i kemijsku predobradu (inhibitori taloženja, sredstva za koagulaciju, dezinfekciju i polielektroliti). Sve više se koriste membrane za ovaj postupak prije RO faze zbog sniženja njihovih cijena i pada kvalitete sirovih voda. U tu svrhu se uzimaju u obzir mikro i ultrafiltracijske membrane. Kvaliteta pojne vode utječe na način predobrade [1].

Kemijsku predobradu čine kloriranje, sredstva za koagulaciju i flokulaciju, podešavanje pH vrijednosti, antiskalanti i dekloriranje [1].

Kloriranje se koristi neovisno o fizikalnoj predobradi za dezinfekciju vode i sprječavanje biološkog blokiranja površine membrana. U vodu se može dodati kao natrijev hipoklorit ili kao plinoviti klor pri čemu nastaje hipokloratna kiselina [1]:



Hipokloratna kiselina u vodi potom disocira na vodikov ion i hipokloritni ion [1]:



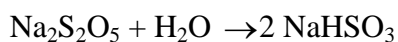
Klor, hipokloratna kiselina, natrijev hipoklorit i hipokloritni ion zajedno čine rezidualni klor čija koncentracija na mjestu usisa mora biti od 0,5 do 1,0 mg L<sup>-1</sup> [1] kako bi se spriječilo nastajanje biološkog filma. Dekloriranje je važno kako bi se spriječila njihova hidroliza i oksidacija. Smatra se da klor reagira s organskim tvarima pri čemu nastaju manji fragmenti koji pojačavaju biološki rast na površini RO membrana gdje nije prisutan klor. Kako bi se to spriječilo, periodično šok ubrizgavanje klora se u tu svrhu primjenjuje i potom se klorirana pojna voda ispire kako ne bi došla do RO membrana i uzrokovala oštećenja. Alternativni način dezinficiranja sirove vode je korištenje ultraljubičastog zračenja, ali se rijetko primjenjuje zbog nedostatka taloženja [1].

Sredstva za koagulaciju i flokulaciju se dodaju kako bi se neotopljene tvari adsorbirale na hidrokside te kako bi izazvale aglomeraciju koloidnih tvari. Uobičajeno, aglomerati se iz pojne vode uklanjaju naknadnim taloženjem ili filtracijom pijeskom. Odabirom pogodnih kemikalija i njihovim pravilnim doziranjem se povećava veličina aglomerata. Najčešća sredstva su željezove i aluminijske soli poput željezova (III) klorida, željezova (III) sulfata ili aluminijska sulfata. Aluminijske soli se rijetko koriste jer je teško održavati aluminij u niskim koncentracijama u filtriranoj vodi, njegova topljivost ovisi o pH i ostaci u pojnoj vodi mogu izazvati nepovratno blokiranje membrana. Njihovim dodatkom u sirovu vodu se smanjuje mogućnost efekta blokiranja i poboljšavaju kvalitetu pojne vode za RO membranu. Prevelika količina ovih sredstava može rezultirati slabijim učinkom membrane [1,2].

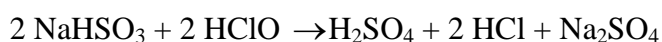
U reverznoj osmozi pH vrijednost se uobičajeno pomiče prema nižim vrijednostima gdje membrane pokazuju bolje performanse. Za sniženje pH vrijednosti koriste se kiseline pri čemu također sprječavaju taloženje kalcijeva karbonata [1].

Odabir antiskalanta ovisi o tvari koja se taloži, tako primjerice za kalcijev karbonat je dovoljan dodatak sumporne kiseline. Također mogu inhibirati taloženje sulfata, karbonata i kalcijeva fluorida. Antiskalanti se koriste manje u sustavima za reverznu osmozu morske vode (SWRO) nego za slankaste vode zbog manje konverzije, ali u slučajevima konverzije veće od 35 % poželjno ih je primijeniti. U današnje vrijeme u tu svrhu se koriste polimerni spojevi [1].

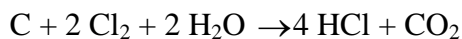
Dekloriranje se provodi prije RO faze jer bi pojna voda s rezidualnim klorom mogla uzrokovati štetu na membranama. Otpornost na klor ovisi o materijalu od kojeg je sastavljena membrana, a vodeći proizvođači membrana očekuju da kompozitne membrane degradiraju nakon 200-1000 sati izlaganja  $1 \text{ mg L}^{-1}$  klora [1]. Također pH vrijednost i temperatura mogu utjecati na brzinu degradacije membrana, pri čemu se ono brže odvija u lužnatim nego u neutralnim i kiselim sredinama odnosno prvi višim temperaturama. Za uklanjanje klora obično se koristi natrijev metabisulfit zbog svoje učinkovitosti, a u vodi reagira prema reakciji [1]:



Nastali natrijev hidrogensulfit reducira hipokloratnu kiselinu u klorovodičnu kiselinu [1]:



Da bi se uklonio 1,0 mg klora potrebno je 3,0 mg natrijeva metabisulfita umjesto teoretskih 1,34 mg. Može se koristiti i aktivni ugljen pa se klor reducira prema reakciji [1]:



Kemijska predobrada se koristi za podešavanje pH vrijednosti, povećavanje topljivosti soli i dezinfekciju, a fizikalna za odvajanje otopljenih čestica iz pojne vode čime se sprječava blokiranje i smanjenje fluksa na membrani. Konvencionalna predobrada se i dalje pretežno koristi, a pomoću njega se odvija flokulacija, taloženje i filtracija radi mehaničkog uklanjanja koloidnih čestica i algi. Konvencionalni filtarski sustavi se ispiru filtriranom vodom i zrakom bar jednom na dan, a učestalost njihovog uklanjanja ovisi o kvaliteti sirove vode i provodi se između svakih 2 do 8 tjedana. Poteškoće u njihovom radu predstavljaju loša kvaliteta sirove vode nakon oluja ili cvjetanje algi. Neki od nedostataka su: fluktuacije u kvaliteti pojne vode za RO membranu, poteškoće u održavanju SDI manjim od 3,0 i uklanjanju čestica manjih od 10-15  $\mu\text{m}$  [1].

Kod membranske predobrade, mikro i ultrafiltracijske membrane se već godinama uspješno koriste za predobradu industrijskih, komunalnih otpadnih voda i drugim desalinacijskim postrojenjima. Obje vrste membrana tvore prepreku za suspendirane, koloidne čestice i bakterije te garantiraju nizak SDI i nisku zamućenost pojne vode za RO bez obzira na fluktuacije u kvaliteti sirove vode. Omogućavaju dugotrajan rad s visokim i stabilnim fluksom permeata. Sirova voda prolazi kroz grubu predobradu mehaničkim sitom prije nego što dođe do RO membrane i doziranje kemikalija je značajno manji u odnosu na konvencionalnu predobradu. Među raznim modulima dostupnima na tržištu, najčešće se primjenjuju moduli sa šupljim vlaknima. Membrane se učinkovito čiste povratnim ispiranjem sa permeatom ili kombinacijom kloriranog permeata sa zračnim prskanjem. Dovod vode iz otvorenog oceana može predstavljati problem zbog oštih objekata koje mogu oštetiti membrane za predobradu. Ovakav slučaj zahtjeva ugradnju sita koje će uklanjati čestice veće od 120  $\mu\text{m}$  što označava dodatke troškove ugradnje i rada [1,2].



#### 2.1.4. Postobrada permeata

Neobrađeni permeat dobiven reverznom osmozom morske ili slankaste vode ne zadovoljava standarde za pitku vodu koje je propisala Svjetska zdravstvena organizacija (WHO). Dobivena voda može biti neukusna, korozivna i opasna za zdravlje pa je izuzetno važno provesti postobradu. Permeatu se mora povećati tvrdoća kako bi se spriječila korozija cijevi, regulirati pH vrijednost i količina ugljikova dioksida u svrhu sprječavanja taloženja, provesti dezinfekcija te uklanjanje bora. Postobrada uključuje ponovnu karbonizaciju i mineralizaciju, dezinfekciju desalinirane vode i uklanjanje bora [1].

Korozivnost vode se prikazuje Langelierovim indeksom zasićenja (LSI) pri čemu voda koja pokazuje korozivna svojstva poprima negativne vrijednosti LSI. LSI je jednak razlici pH vrijednosti vode i ravnotežne pH vrijednost ( $pH_s$ ) vode zasićenom kalcijevim karbonatom. Postoje tri slučaja za LSI: negativan LSI označava vodu koja je korozivna za kalcijev karbonat, LSI jednak nuli za neagresivnu vodu i nema sloja naslage te pozitivan LSI koji znači taloženje kalcijevog karbonata [1].

Ponovnom karbonizacijom i mineralizacijom se želi postići blago pozitivan LSI da se omogući taloženje tankog sloja koji će spriječiti koroziju cijevi. Ovi postupci uključuju otapanje vapna i vapnenca ugljikovim dioksidom (pri čemu je drugi najčešće korišten). Alternativne metode uključuju otopine na bazi kalcijeva klorida i bikarbonata, ali se zbog složene pripreme i visoke cijene doziranja koriste samo na manjim postrojenjima [1].

Dezinfekcija desalinirane vode se provodi kako bi se spriječila prisutnost bakterija i virusa u spremniku. Na odabir postupka dezinfekcije utječu dostupnost kemikalija, cijena i sigurnosna pitanja vezanim uz uporabu klora [1].

Prisutnost bora u previsokim koncentracijama može uzrokovati poremećaje u ljudskom organizmu i usjevima. U morskoj vodi se nalazi u obliku borne kiseline. Njena logaritamska konstanta disocijacije ( $pK_a$ ) iznosi oko 9,3 i prelaskom ove vrijednosti nastaje ionski oblik prema ravnotežnoj reakciji [1]:



RO membrane mogu zadržati bor u ionskom obliku pri višim pH vrijednostima, ali na to utječu još temperatura, koncentracija soli i dr. Uklanjanje bora se može provesti: povećanjem pH vrijednosti pojne morske vode u SWRO sustavu, ionskom izmjenom boratnog iona, s dvo- ili trostupnjevitim SWRO sustavom s ili bez ionskog izmjenjivača, povećanjem pH vrijednosti ili korištenjem membrana za elektrodijalizu [1].

### **2.1.5. Upravljanje otpadom i potrošnja energije**

Odlaganje retentata i rasola predstavlja velik problem u desalinaciji jer koncentracija soli može biti znatno veća nego u izvornoj morskoj vodi. Nepravilnim odlaganjem potencijalno se ugrožavaju morske vrste. Rasol može sadržavati: vodu korištenu za povratno ispiranje u fizikalnoj predobradi (moguća prisutnost krutina, bioloških, mineralnih i organskih tvari), koncentrat dobiven reverznom osmozom koji može sadržavati antiskalante i kemikalije korištene za čišćenje membrana. Veće je gustoće u odnosu na izvornu morsku vodu pa tone na dno i utječe na floru i faunu, a također se mora podesiti pH vrijednost kako bi se smanjio utjecaj. Krutine se mogu u nekim slučajevima obraditi flokulacijom prije ispuštanja u more. Otopine za kemijsko čišćenje mogu biti kisele ili lužnate i potrebno ih je neutralizirati u puferskim spremnicima. Kemijsko čišćenje bi se moglo smanjiti učinkovitijom predobradom, a dezinficiranje klorom zamijeniti ultraljubičastim zračenjem i membranskom predobradom. Utjecaj retentata i rasola se može smanjiti razrjeđivanjem s morskom ili bočatom vodom neposredno prije ispuštanja, sniženjem stope oporavka radi smanjenja saliniteta, miješanjem s efluentom iz postrojenja za obradu otpadnih voda, ispuštanjem u veće dubine ili kod jakih morskih struja, u solane i dr. Potrošnja energije za RO desalinaciju postaje sve niža razvojem novih membrana koje zahtijevaju sve niže radne tlakove, postižu veće fluksove i bolje zadržavanje te poboljšanjem i razvojem novih uređaja za oporavak energije [1,2].

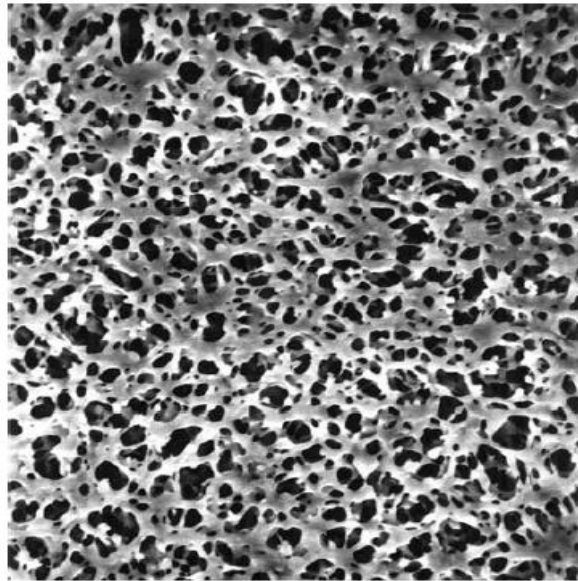
## **2.2. Mikrofiltracijske (MF) i ultrafiltracijske (UF) membrane**

Mikrofiltracija i ultrafiltracija su membranski procesi koji rade pri niskim tlakovima, a veličina njihovih pora je u rasponu od nekoliko nanometara do nekoliko mikrometara. Mogu se koristiti u sustavima integriranih membrana (IMS) pri čemu služe kao predobrada RO membranama. Primjenjuju se za obradu voda što uključuje uklanjanje mikroorganizama, spojeva s višom molekulskom masom, suspendiranih i koloidnih čestica, organskih tvari, sredstava za dezinfekciju itd. Prema obliku dijele se na: ravne membrane, sa šupljim vlaknima promjera manjim od nekoliko milimetara i cjevaste s promjerom od nekoliko centimetara pri čemu membrane sa šupljim vlaknima omogućuju najgušće pakiranje membrana po jediničnom volumenu. Uspješnost rada MF i UF membrana ovisi o otpornosti prema blokiranju, mehaničkoj čvrstoći i kemijskoj stabilnosti. MF i UF membrane su dobile na popularnosti razvojem membrana sa šupljim vlaknima i prelaskom iz ukrižene u jednoizlaznu filtraciju što je omogućilo ispiranje permeatom (smanjena opsežnost predobrade) i pridonijelo znatnom smanjenju potrošnje energije. Danas su konkurentne konvencionalnim metodama obrada pitkih i industrijskih voda. Tržište UF membrana u 2018. godini iznosi 1,064 mlrd.\$, a prema predviđanjima će do 2023. godine porasti na 2,140 mlrd.\$. Najveći porast će biti zabilježen u azijsko-pacifičkoj regiji predvođenom Kinom koja drži najveći udio u ovom tržištu jer posjeduje uhodanu industrijsku bazu. Međutim, visok početni kapital predstavlja prepreku novim sudionicima. Očekuje se da će u razdoblju od 2018. do 2023. godine keramičke membrane imati najbrži razvoj jer pružaju visoku poroznost, permeabilnost te dobra mehanička i kemijska svojstva [2,7].

### **2.2.1. Vrste, svojstva i konfiguracije MF i UF membrana**

MF i UF membrane se mogu proizvoditi na dva načina: izdvajanje faza inducirano bez otapala i termalno inducirano izdvajanje faza. Dijele se na materijale karakterizirane hidrofilnošću te velikom čvrstoćom i dugotrajnošću gdje su prve usmjerene na visok stupanj filtriranja inhibiranjem blokiranja membrana, a druge na održavanje stabilne filtracije kroz dulje razdoblje koristeći materijale koje omogućuju mehaničku i kemijsku stabilnost. Neki od spojeva koji se koriste za proizvodnju MF i UF membrana su: polisulfon (PSf), poli(eter-sulfon) (PES), poli(tetrafluoroetilen) (PTFE), poli(viniliden-fluorid) (PVDF), polietilen (PE) itd. Sve veća pažnja se usmjerava na PVDF membrane jer imaju dug vijek trajanja. Na slici 2.4. je prikazan izgled površine PVDF MF membrane sa šupljim vlaknima proizvedene termalno induciranim izdvajanjem faza. Ovakva površina se dobi miješanjem kristaliničnog

polimera, otapala i anorganskog punila pri višim temperaturama nakon čega slijedi hlađenje i stvrđnjavanje. Nakon hlađenja i stvrđnjavanja se provodi uklanjanje otapala i punila [2].



**Slika 2.4.** SEM prikaz površine PVDF MF membrane sa šupljim vlaknima [2]

Svojstva MF i UF membrana su veličina pora ili izdvajanje na temelju granične molekulske mase (MWCO), poroznost, permeabilnost vode, hidrofobnost, naboj površine ili pore i hrapavost [2].

MF membrane imaju veličinu pora od 0,05 do 5  $\mu\text{m}$ , a UF membrane su često karakterizirane parametrom MWCO pa je njihov raspon od 1000 do 100000 Da [2]. Manja MWCO vrijednost obično označava manje pore. Hidrofobne membrane se mogu modificirati miješanjem s hidrofilnim materijalima kako bi se smanjio afinitet prema proteinima i humusnim tvarima. Membrane su obično negativno nabijene kako bi elektrostatskim odbijanjem spriječilo taloženje negativno nabijenih organskih tvari na površini [2].

MF i UF membrane u membranskim modulima mogu biti izvedene kao: (1) konfiguracije sa šupljim vlaknima, (2) cijevne, (3) spiralne i (4) monolitne [2].

Konfiguracije sa šupljim vlaknima se dijele još na unutarnje i vanjske, ovisno o smjeru filtracije pri čemu kod prve ulazna struja pod tlakom struji kroz šupljine vlakana i permeat se sakuplja izvan vlakana membrana, a kod druge ulazna struja pod tlakom struji od izvana, a permeat se sakuplja unutar šupljina. Cjevasta konfiguracija je produžetak šupljim vlaknima s promjerom cijevi do 25 mm i koriste se u prehrambenoj industriji za obradu industrijskih otpadnih voda. Prednost je mogućnost obrade pojne vode koja sadrži veliku količinu suspendiranih krutina i jednostavno čišćenje, ali su skuplje u odnosu na membrane sa šupljim

vlaknima. Membrane sa spiralama se manje koriste jer se ne mogu isprati stoga je potrebna opsežna predobrada kako bi se spriječilo začepeljivanje. Monolitne membrane su tip cjevastog tipa i koriste se kod anorganskih membranskih sustava [2].

U IMS-u, MF ili UF membrane se kombiniraju s RO ili NF membranama za kontrolu blokiranja. Pri obradi površinskih i podzemnih voda uklanjaju ostatke dezinfekcijskih sredstava, organske, anorganske spojeve, mutnoću, bakterije itd. Kad se učinkovitost membrana snizi, provodi se kemijsko čišćenje, a učestalost čišćenja je različita za sustave koje obrađuju površinske i podzemne vode. Kod prvih se provodi jednom u 3 mjeseca, a kod drugih prosječno svakih 6 mjeseci. Neke od prednosti ovih sustava u odnosu na konvencionalne postupke predobrade su: (1) sniženi SDI i zamućenost MF/UF filtrata, (2) konzistentna kvaliteta filtrata, (3) manja učestalost čišćenja RO i NF membrana, (4) lakše odlaganje MF/UF koncentrata, (5) niži osnovni kapitalni i radni troškovi i (6) lakše proširenje [2].

### **2.2.2. Postupak predobrade MF i UF membrana**

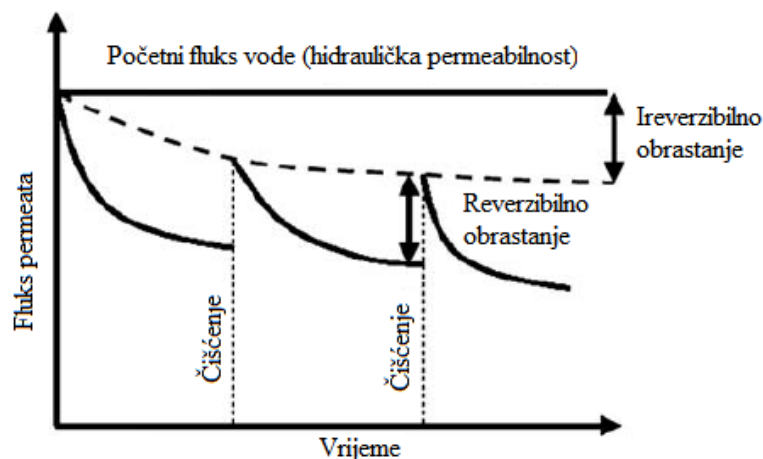
I ove membrane su podložne taloženju kamenca, koloidnom, organskom i biološkom blokiranju. U tu svrhu se mogu koristiti direktna filtracija, koagulacija, in-line koagulacija (IC), postupak koagulacije-sedimentacije, koagulacije-adsorpcije, flokulacija, magnetska ionska izmjena (MIEX) i ozonizacija [2].

MF i UF membrane se mogu koristiti za dezinfekciju, ali je takav postupak ograničen blokiranjem i nije učinkovit i konzistentan u uklanjanju organskih tvari. Koagulacijom se povećava veličina suspendiranih i koloidnih tvari u pojnoj vodi prije MF ili UF postupka. Doduše, ostaci koagulanata mogu smanjiti fluks i povećati potrebu za čišćenjem membrana. Kod in-line koagulacije u pojnu vodu se dodaje sredstvo za koagulaciju i nastaju pahulje brzim miješanjem koje se ne uklanjaju nego s vodom prelaze na sljedeći proces. Ovim postupkom mogu se poboljšati performanse membrane jer se mijenja mehanizam filtracije nastajanjem filtarskog kolača koji se kasnije može po potrebi isprati. Kod procesa koagulacije-sedimentacije nastaju pahulje koje se istalože. U procesu koagulacije-adsorpcije se dodaje adsorbens poput praškastog aktivnog ugljena između koagulacije i MF ili UF te se poboljšava uklanjanje organskih tvari. Flokulacija poboljšava fluks permeata sprječavanjem prolaska koloidnih čestica u pore membrana, povećavanjem kritičnog fluksa i modifikacijom naslaga. Membrana se potom ispire retentatom ukriženim tokom čime se sprječava njezino blokiranje. Magnetska ionska izmjena kao predobrada prije MF ili UF se pokazala dobrim u

uklanjanju otopljenih organskih tvari i iz izvora pitke vode u Australiji, rezultirajući i do njegovim 80 %-tnim uklanjanjem. Ozonizacija se također može primijeniti prije MF ili UF jer se velike organske molekule raspadaju na manje molekule [2].

### 2.2.3. Blokiranje i čišćenje MF i UF membrana

Kao i kod RO membrana, blokiranje je najveći problem kod MF i UF membrana. Koncentracijska polarizacija je manje izražena kod ovih membrana zbog interakcija između iona i drugih tvari koje izazivaju blokiranje. Nepravilnim čišćenjem se može izazvati anorgansko taloženje soli na UF membranama ako se provodi pri višim pH vrijednostima i može doći do stvaranja kalcijeva karbonata. Na slici 2.5. je prikazan stupnjevit pad fluksa permeata nakon svakog čišćenja UF membrane. Ireverzibilno blokiranje raste s porastom broja izvršenih ciklusa filtracije i više nije moguće postići početni fluks permeata [2].



**Slika 2.5.** Prikaz reverzibilnog i ireverzibilnog pada fluksa permeata nakon svakog postupka čišćenja kod UF membrana [2]

Alge, bakterije i organske tvari mogu izazvati čestično ili koloidno blokiranje pri čemu nastaje kolač, ali se jednostavno uklanjaju povratnim ispiranjem ili propuhivanjem zrakom [2].

Do biološkog blokiranja površine može doći nastajanjem biopolimera poput polisaharida i proteina djelovanjem algi, bakterija i gljivica. Nastaje viskozna sluzava gel koji omogućava zaštitu mikrobima od djelovanja klora. Provedena su istraživanja kako bi se našli glavni uzročnici organskog blokiranja kod UF membrana, ali ne baš uspješna jer su dobiveni nejasni i neočekivani rezultati [2].

Postupci koji se koriste u čišćenju MF i UF membrana mogu biti hidraulički i kemijski. Pod hidrauličke spada ispiranje, a pod kemijske pojačano ispiranje, čišćenje na mjestu i kemijsko čišćenje izvan pogona [2].

Kod ispiranja i pojačanog ispiranja protok dobivenog permeata se preokreće, ali je razlika u tome što se kod drugog dodaju kemikalije i provodi se ponovna cirkulacija nakratko. Zbog korištenja permeata oporavak sustava je snižen, a učinkovitost ovih postupaka ovisi o učestalosti, trajanju, fluksu, tlaku i vrsti blokiranja. Pojačano ispiranje traje znatno dulje u odnosu na normalno te se provodi u tri koraka: prvo se permeatom ispiru čestice iz šupljih vlakana, potom slijedi kratko natapanje u niskoj koncentraciji oksidansa i sredstava za dezinfekciju čime se uklanjanju tvari koje uzrokuju blokiranje te se permeatom kratko isperu i uklone korištene kemikalije [2].

Odabir kemikalija za kemijsko čišćenje je vrlo važan jer ovisi o načinu onečišćenja membrane i njenoj otpornosti. Kategorije na koje su podijeljene su: (1) kaustici, (2) oksidansi, (3) kiseline, (4) kelatni agensi i (5) površinski aktivne tvari. Kaustici provode hidrolizu i otapanje organskih materijala, masti i ulja. Uporabom oksidansa se odvija oksidacija organskih polimera čijom razgradnjom nastaju ketoni, aldehidi i karboksilne kiseline te se smanjuje blokiranje membrana. Miješanjem oksidansa s kausticima poboljšava se prijenos tvari i učinkovitost čišćenja. Kiseline se primjenjuju za uklanjanje kamenca i metalnih dioksida s površina membrana. Tako primjerice limunska kiselina je dobra u uklanjanju željezovih kompleksa, ali i nekih organskih spojeva koji hidroliziraju pri nižim pH vrijednostima. Također se mogu koristiti i kelatni agenti za poboljšanje učinkovitosti u čišćenju membrana. Površinski aktivne tvari sprječavaju biološko blokiranje tvorenjem micela s organskim spojevima i bakterijama u vodenoj sredini [2].

#### **2.2.4. Rukovanje vodom nakon ispiranja**

Voda korištena za ispiranje u kojoj su prethodno dodane kemikalije za čišćenje kao što su kelatni agenti, oksidansi, kiseline, lužine itd. se naknadno obrađuje. Postoji više načina, jedan je moguća obnova nekih sredstava za koagulaciju i omekšavanje kamenca za ponovnu upotrebu, a drugi da se nakon ispiranja filtara voda odlaže u taložne bazene pri čemu se istaložene krutine moraju ponekad ukloniti. Alternativni načini odlaganja vode za ispiranje uključuju postrojenja za otpadne vode, odlagališta i dr. [2].

## 2.3. Nanofiltracijske (NF) membrane

Nanofiltracijske membrane su nastale zbog potrebe za sniženjem potrošnje energije i povećanjem permeabilnosti vode. Postoje dvije konfiguracije: zbijene i labave NF membrane. Prve su po karakteristikama sličnije RO, a druge UF membranama. Karakteristike koje posjeduju ove membrane su visoko zadržavanje dvovalentnih (više od 99%), manje jednovalentnih iona (do 70%) [2] i odlično zadržavanje organskih spojeva čiji MWCO iznosi od 100 do 1000 Da [8]. Primjenjuju se u raznim područjima poput predobrade pojnih voda za RO membrane, omekšavanje voda (površinskih i podzemnih), uklanjanje organskih tvari, mikrozagađivala (proizvodi za osobnu njegu i farmaceutici, pesticidi...), obnova komunalnih voda, pročišćavanje pitke vode itd. Prednosti ovih membrana su manja potrošnja energije, bolja kvaliteta permeata jer se mogu ukloniti bojila i zamućenost, procesna fleksibilnost, manji prostor za ugradnju, visok fluks pri niskim radnim tlakovima, niska cijena ulaganja i estetika. Njihove performanse se ocjenjuju fluksom permeata i zadržavanjem otopljenih tvari [2,8].

### 2.3.1. Vrste i konfiguracije NF membrana

S obzirom na konfiguraciju NF membrane mogu biti: (1) spiralne, (2) sa šupljim vlaknima, (3) cjevastog tipa, (4) ravne i (5) u obliku filter preše [2]. Proizvode se na dva načina: inverzijom faza i međufaznom polimerizacijom. Prvim načinom nastaju membrane od celuloznog acetata ili poli(eter-sulfona), a drugim načinom one koje se sastoje od sloja tankog kompozitnog filma na površini UF podloge. U zadnje vrijeme se koriste gusto umreženi polimeri čime se postiže stabilnost u širem pH području, prema višim temperaturama i na organska otapala. Na tržištu su dostupne većinom tankoslojne kompozitne NF (TFC-NF) membrane koje se sastoje od tri sloja: (1) potpornog poliesterskog tkanja, (2) asimetrične porozne potpore od polisulfona i (3) ultra-tankog aktivnog (selektivnog) sloja (obično poliamid ili poli(piperazin-amid)). Njihova selektivnost i permeabilnost ovise o aktivnom sloju dok mehanička čvrstoća ovisi o bazi i poroznoj potpori [8]. Ovisno o pH vrijednosti, moguće je utjecati na naboj površine NF membrana pa je pri neutralnom pH ona neutralna, a izoelektrična točka je između 3 i 4 [2,8].

Keramičke membrane se koriste za obradu voda gdje se često provodi kemijsko čišćenje i posjeduju visoku selektivnost. Sastoje se od mikroporoznog potpornog i tankog selektivnog sloja. Posjeduju izvrsnu mehaničku čvrstoću, kemijsku, toplinsku stabilnost, mogućnost recikliranja i dugi radni vijek (više od 15 godina). Raspodjela pora je homogenija,



moгуće je čišćenje visokotlačnim ispiranjem i sa snažnijim kemikalijama. Cijena proizvodnje po m<sup>2</sup> je viša u odnosu na polimerne membrane pa se stoga rjeđe koriste. I NF membrane su osjetljive na blokiranje, a u novije vrijeme je u sve većoj pozornosti pronalaženje učinkovitog načina uklanjanja mikrozagađivala [9,10].

### **2.3.2. Uklanjanje mikrozagađivala i čišćenje NF membrana**

Uspješnost uklanjanja mikrozagađivala ovisi o veličini molekula, hidrofилности/hidrofobnosti membrana i mikrozagađivala te o elektrostatskim interakcijama. NF membrane se uglavnom karakteriziraju MWCO-om. Primjerice, uklanjanje na temelju veličine je dobro za nenabijene hidrofилne otopljene tvari čija je molekulska masa manja od MWCO membrana. Negativno nabijene hidrofobne membrane će slabije uklanjati neutralne i pozitivno nabijene farmaceutike. Regulacijom pH vrijednosti se mogu uspješno ukloniti farmaceutici koji se mogu ionizirati. Postrojenje za obradu pitke vode se sastoji od različitih faza obrada među kojima su kemijska koagulacija, filtracija pijeskom, granulirani aktivni ugljen, dezinfekcija kloriranjem, ozonom i UV zračenjem. Kemijska koagulacija ne uklanja u potpunosti farmaceutike, filtracija pijeskom je neučinkovita u uklanjanju nekih od mikrozagađivala u koncentracijama većim od 3 mg L<sup>-1</sup>, a UV zračenje je neučinkovito u uklanjanju antibiotika. Postupkom kloriranja i ozonizacije se uspjela sniziti koncentracija mikrozagađivala na prihvatljivu razinu, međutim, ove dvije metode mogu rezultirati transformacijom spojeva [9,11].

Vrsta blokiranja, opterećenje i način predobrade utječu na trajanje čišćenja, odabir kemikalija i cijenu. Čišćenje je nužno pri padu fluksa permeata za 10-15 %, povećanju koncentracije otopljene tvari u permeatu za 10-15% ili padu tlaka za 15-20 %. Neka od sredstava za kemijsko čišćenje su NaOH, limunska kiselina, etilendietilamintetraoctena kiselina (EDTA), kaustici itd. Iako kaustici učinkovito uklanjaju organske tvari, uzrokuju smanjenje zadržavanja neutralnih hidrofилnih organskih spojeva u tragovima. Kemijskim čišćenjem u otopinama viših pH vrijednosti može doći do bubrenja membrane jer dolazi do deprotoniranja karboksilnih skupina u PA aktivnom sloju što povećava permeabilnost i snižava separaciju, dok se pri neutralnom i niskom pH praktički ne mijenja [9,12].

### 2.3.3. Obrada retentata

Odlaganje retentata (kolokvijalno koncentrata) dobivenih NF-om se može provesti na više načina. Ponovno korištenje se rijetko primjenjuje, ali je korisno primjerice u prehrambenoj industriji gdje permeat služi za ispiranje. Ako ponovno korištenje nije moguće, provodi se daljnja obrada koncentrata prije odlaganja: (1) uklanjanjem vode ili (2) uklanjanjem određene tvari selektivnom metodom. Prvim načinom se odvodi na odlagalište ili spaljuje u pećima, a drugim se dobiva otpadna voda koja se može ponovno iskoristiti ili se ispušta u površinske i podzemne vode. Koncentrat dobiven keramičkim membranama u kojoj se nalaze ostaci prolaze kroz anaerobni sustav razgradnje gdje se organske tvari razgrađuju u bioplin i time se postiže bolji opravak energije. Također treba uzeti u obzir i isplativost, veličinu postrojenja, svojstva tla i odobravanje javnosti [2,10].

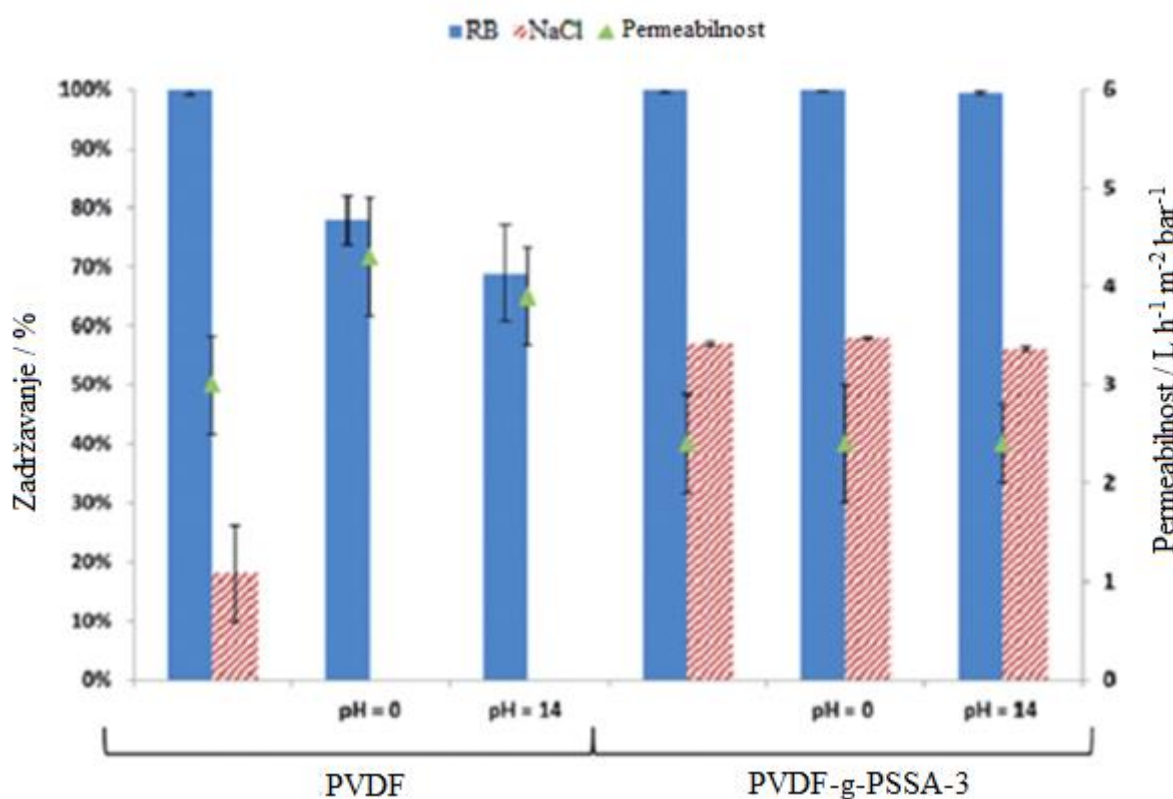
### 2.3.4. NF membrane s punom pH stabilnošću

Daems i sur. (2018) su proveli sintezu i ispitivali performanse PVDF-g-PSSA NF membrana pripremljenih na nekoliko načina. Prvo su inverzijom faza su proizveli PVDF membranu, potom ju cijepili PSSA-om dobivenim sulfoniranjem polistirena (PS) u klorsulfonskoj kiselini. PVDF pruža termalnu i kemijsku stabilnost, a dodatkom skupina sulfonske kiseline (SA) u PS se poboljšava zadržavanje soli. Provedene su modifikacije PVDF-g-PSSA membrana na dva načina: (1) žarenjem i (2) dodatnim cjepljenjem. Ispitivanjem dobivenih membrana su utvrdili da najbolja svojstva pokazuje PVDF-g-PSSA-3 membrana dobivena cjepljenjem dodatna dva puta. Pokazala je izrazito hidrofilan karakter zbog prisutnosti skupina sulfonske kiseline, rezultirajući kontaktnim kutom od gotovo 0°. U tablici 2.1. su uspoređene vrijednosti zadržavanja za početnu PVDF-g-PSSA i PVDF-g-PSSA-3 membranu na kojoj su izvršena dodatna dva cijepljenja [13].

**Tablica 2.1.** Permeabilnost i zadržavanje PVDF-g-PSSA i PVDF-g-PSSA-3 membrana [13]

Membrana	Permeabilnost / $L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}$	Zadržavanje / %		
		Rose Bengal	NaCl	MgSO <sub>4</sub>
PVDF-g-PSSA	$3,0 \pm 0,5$	$99,9 \pm 0,4$	$39,7 \pm 0,8$	$61,3 \pm 0,7$
PVDF-g-PSSA-3	$2,4 \pm 0,6$	$99,4 \pm 1,3$	$57,1 \pm 0,4$	$77,4 \pm 0,5$

Prema rezultatima je zaključeno da se dodatnim cijepjenjem povećava uklanjanje NaCl-a s  $39,7 \pm 0,8$  % na  $57,1 \pm 0,4$  %,  $\text{MgSO}_4$  s  $61,3 \pm 0,7$  % na  $77,4 \pm 0,5$  %, uklanjanje Rose Bengal (RB) bojila se zanemarivo malo mijenjalo, a permeabilnost vode se smanjila u odnosu na PVDF-g-PSSA membrane koje nisu dodatno cijepjene na  $2,4 \pm 0,6 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$  s početnih  $3,0 \pm 0,5 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ . Razlog tome je formiranje gušćeg i debljeg sloja iznad i unutar membrane. Za ispitivanje stabilnosti pri vrijednostima pH od 0 i 14, uzorke su uronili u 1 M otopine HCl-a i NaOH volumena 100 mL gdje su proveli 7 dana na sobnoj temperaturi. Na slici 2.6. su uspoređeni zadržavanje i permeabilnost PVDF i PVDF-g-PSSA-3 membrana nakon izlaganja otopinama različitih pH vrijednosti [13].

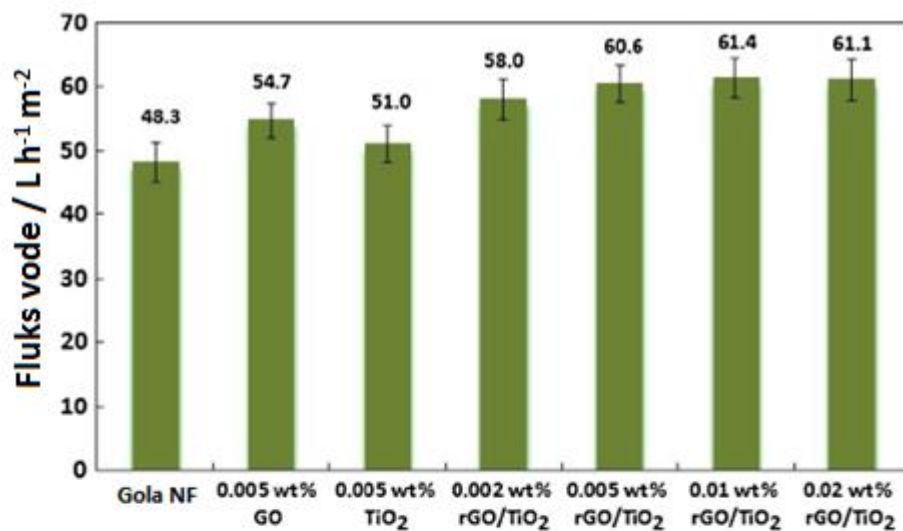


**Slika 2.6.** Zadržavanje soli i permeabilnost PVDF i PVDF-g-PSSA-3 membrana pri ekstremnim pH vrijednostima [13]

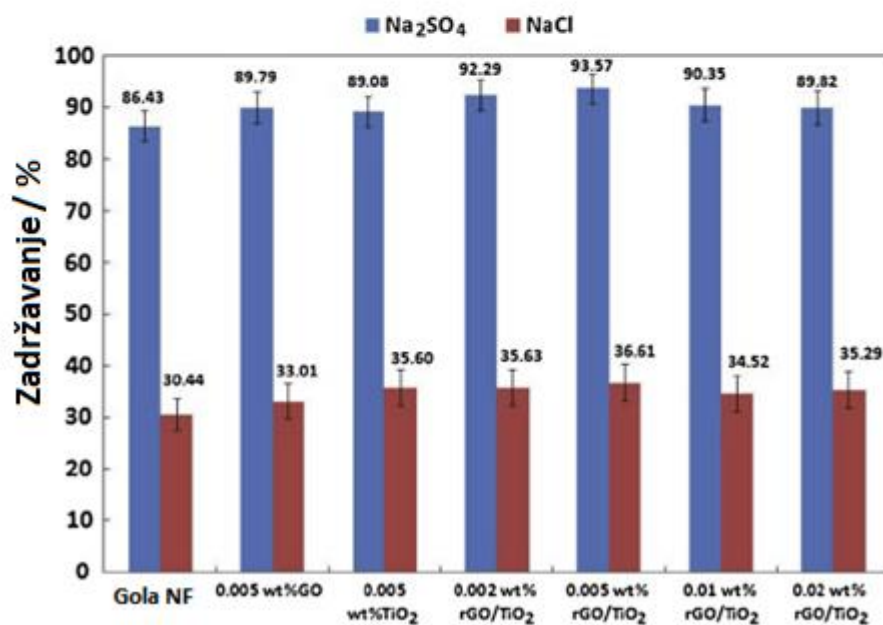
Rezultati su pokazali kako PVDF-g-PSSA-3 membrana zadržala uklanjanje soli i konstantnu permeabilnost vode uz malen gubitak mase, dok je PVDF membrana pokazala lošije performanse nakon izlaganja pri ekstremnim pH vrijednostima. Dodatnim cijepjenjem je postignuta kemijska stabilnost u punom pH području [13].

### 2.3.5. Nova tankoslojna nanokompozitna (TFN) NF membrana

Safarpour, Vatanpour, Khataee i Esmaeili (2015) su ugradili reducirani grafen oksid/TiO<sub>2</sub> (rGO/TiO<sub>2</sub>) nanokompozit u aktivni sloj TFC-NF membrane. Koristili su TiO<sub>2</sub> zbog velike kemijske stabilnosti, niske toksičnosti, slabe sposobnosti blokiranja, fotokatalitičkih svojstava i dostupnosti. rGO su koristili jer posjeduje visoku hidrofilnost zahvaljujući funkcionalnim skupinama koje sadrže kisik poput hidroksidnih, karbonilnih, karboksilnih skupina itd. Sintetizirali su rGO/TiO<sub>2</sub> nanokompozit hidrotermalnom metodom koristeći GO prašak i TEOT kao prekursor za titanij. Količinski omjer GO i TiO<sub>2</sub> je iznosio 90:10. Piperazin-amidne kompozitne NF membrane su sintetizirali međufaznom polimerizacijom te su potom u njih ugradili rGO/TiO<sub>2</sub> nanokompozite u rasponu masenih udjela od 0,002 do 0,01 %. Porastom njihovog udjela površina je postala glađa i time se smanjila sklonost blokiranju što su pripisali stvaranju vodikovih veza između PA sloja i funkcionalnih skupina u nanokompozitu. Također se smanjila sklonost adsorpcije proteina. TiO<sub>2</sub> i rGO su doprinijeli visokom fluksu svojom izrazitom hidrofilnošću. Na slici 2.7. su prikazani dobiveni fluksovi vode, odnosno zadržavanja Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i NaCl-a za različite TFN-NF membrane [8].



(a)



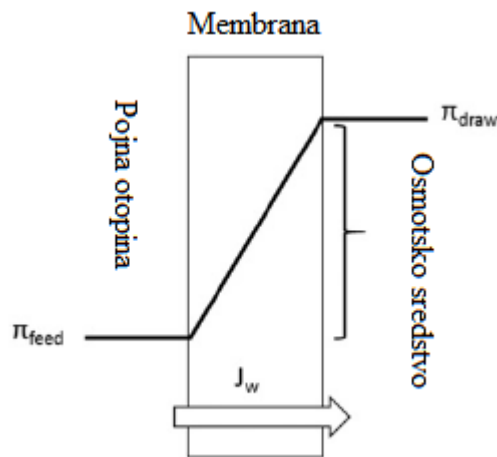
(b)

**Slika 2.7.** a) Fluksovi vode i b) zadržavanje Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i NaCl-a za različite TNF-NF membrane [8]

Iz prikazanih rezultata se vidi da je najbolje rezultate ostvarila TFN-NF membrana s 0,005 % nanokompozita koja je zadržala 93,57 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 36,61 % NaCl te ostvarila fluks vode u iznosu od 60,6 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> [8].

## 2.4. Membranski sustavi na principu napredne osmoze (FO membrane)

Kod napredne osmoze (FO), ili jednostavno osmoze, dolazi do spontane difuzije vode ili otopine kroz polupropusnu membranu pod utjecajem gradijenta osmotskog tlaka, odnosno, ne zahtijeva vanjski izvor energije. Voda prelazi iz područja gdje je manje otopljenih tvari u područje s više otopljenih tvari. Na slici 2.8. je prikazan profil osmotskog tlaka kroz FO membranu [14].



Slika 2.8. Profil osmotskog tlaka tijekom FO procesa [14]

Otopina s desne strane s višim osmotskim tlakom ( $\pi_{\text{draw}}$ ) se naziva osmotsko sredstvo i služi kao pokretač crpljenja vode iz pojne otopine s lijeve strane koja ima niži osmotski tlak ( $\pi_{\text{feed}}$ ). Što je veći osmotski tlak osmotskog sredstva u odnosu na pojnu otopinu, to će biti veći fluks vode ( $J_w$ ). Razlog interesa za ovim procesom je što pokazuje nisku sklonost blokiranju, jednostavnost čišćenja i otpornost na visok salinitet. Pogodni su za obradu otopina koje sadrže otopljene tvari, farmaceutike, ulja i otopina visokog saliniteta. Zbog njihove asimetrične strukture postoje dva načina rada: (1) aktivni sloj okrenut prema osmotskom sredstvu ili AL-DS i (2) aktivni sloj okrenut prema pojnoj otopini ili AL-FS. FO membrane se karakteriziraju pomoću tri veličine: koeficijentu permeabilnosti čiste vode (A), koeficijentu permeabilnosti soli (B) i strukturnim parametrom potpornog sloja (S). Navedene veličine ovise o strukturi membrana i otopljenoj tvari. Za optimalan rad je poželjno da veličina A bude što veća, a veličine B i S što niže. Međutim, previsok A može rezultirati slabom selektivnošću membrane. Primjeri moguće primjene FO membrana je u osmotskoj dostavi lijeka, osmotskom razrjeđivanju u anorganskoj kemijskoj industriji i desalinaciji otpadnih voda visokog saliniteta [3,14].

Jedan od novijih pristupa je tlakom potpomognuta osmoza (PAO) čija je zamisao temeljena na korištenju umjerenog tlaka na pojnoj strani kako bi se postigao veći fluks vode. Međutim, zaključeno je da je porast fluksa manji od očekivanog i da viši tlak uzrokuje deformiranje membrana [3,14].

#### **2.4.1. Vrste i konfiguracije FO membrana**

Na tržištu su dostupne konfiguracije FO membrana: (1) sa šupljim vlaknima, (2) spiralne i (3) u obliku filter preše. Razvijene su CA, CTA, i tankoslojne kompozitne (TFC) i dvoslojne FO membrane. CA membrane su hidrofilnije u odnosu na CTA jer posjeduju više hidroksidnih skupina, ali slabije zadržavaju soli. Kombinacijom CTA i CA se postiže dobra selektivnost i permeabilnost, ali njihova priprema uključuje korištenje složenih mješavina raznih otapala koja mogu biti toksična te imaju usko područje pH stabilnosti [3,14].

TFC membrane se sintetiziraju međufaznom polimerizacijom i sastoje se od selektivnog gornjeg tankog PA sloja i polisulfonskog (PSf) poroznog potpornog sloja. Fleksibilnije su u odnosu na CTA membrane po pitanju izbora materijala za aktivni i potporni sloj. Primjerice korištenjem najlon 6,6 podloge kao potpore i dodatkom zeolitnih nanočestica postiže se veći fluks vode, bolja poroznost površine i sposobnost močenja, a hidrofilnost potpornog sloja se može unaprijediti dodatkom grafen oksida (GO), reduciranog grafen oksida (rGO) i grafitno modificiranog ugljikovog nitrida. Ciljevi u razvoju aktivnog sloja su dobro uklanjanje zagađivala, visok fluks vode i otpornost na blokiranje. Načini modifikacije PA aktivnog sloja su dodatak aminom ili polietilen-glikolom obogaćenih nanočestica, GO nanolistova, sloj-po-sloj (LbL) deponiranje čime se smanjuje sklonost blokiranju, mikrobiološka aktivnost i povećava hidrofilnost uz nešto slabije zadržavanje soli. Ugradnja proteina akvaporina sve više privlači pozornost jer omogućava bolju permeabilnost vode i zadržavanje soli [3,14].

Dvoslojne FO membrane su razvijene kako bi se smanjilo blokiranje pora, dobio visok fluks vode i omogućila obnova korisnih produkata. LbL deponiranjem dodatnog sloja premaza su se postigli ovakvi rezultati, ali nisu pogodne u desalinaciji jer slabo separiraju NaCl [14].

## 2.4.2. Podjela osmotskih sredstava

Osmotsku otopinu čine voda i osmotsko sredstvo te ona omogućuje provođenje osmoze. Odabir pogodne otopine je važan te mora zadovoljiti sljedeće uvjete: (1) mogućnost postizanja dovoljno visokog osmotskog tlaka, (2) netoksičnost, (3) kompatibilnost s membranom, i (4) isplativost. Osmotska sredstva se dijele na: (1) anorganske soli, (2) nanočestice, (3) termalno ili elektro-osjetljive hidrogelove i (4) viševalentne organske molekule [14].

Mnoge anorganske soli su testirane za ovu primjenu, među kojima su  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $KCl$ ,  $MgSO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $KNO_3$  itd. Prednosti su im što su jeftine i što se nalaze u izobilju. Međutim, obnovljivost im ovisi o energetski intenzivnim procesima kao što su RO i destilacija stoga se istraživanja usmjeravaju na razvoj osmotskih sredstava koji se mogu obnoviti regulacijom temperature, primjenom magnetskog polja i promjenom pH vrijednosti. Najčešće se koristi  $NaCl$ , jer je jako topljiv, netoksičan u niskim koncentracijama i jednostavno se ponovno koncentrira [14].

Zbog svoje veličine manje od 100 nm, nanočestice metala i metalnih oksida pokazuju različita svojstva u odnosu na iste u velikim količinama kao što su veći omjer površina/volumen, katalitički, optički i magnetski efekti. Prepreke im predstavljaju kompliciran postupak njihove sinteze i nizak osmotski tlak. Superparamagnetične nanočestice željezovih oksida (SPION-i) bi se mogle koristiti kao osmotska sredstva zbog jednostavnosti njihove obnove, energetske učinkovitosti i jer su ekološki prihvatljive. Problem predstavlja mogućnost aglomeracije, pad izvornog fluksa i gubitak funkcionalnih skupina nakon recikliranja. Magnetno osjetljive nanočestice i termalno osjetljive magnetske nanočestice bi se mogle koristiti za crpljenje vode iz slankastih voda i mora FO postupkom. Prednost im je učinkovita obnova osmotskog sredstva i vode postupkom toplinski potpomognutog magnetskog izdvajanja [14].

Razni hidrogelovi su sintetizirani i ispitani kako bi se koristili kao osmotska sredstva, ali se teško postižu zadovoljavajuća svojstva. Iako su neki ostvarivali dobar fluks vode iz slankastih voda ili postizali dovoljan osmotski tlak, neke membrane su bile sklone stradanju, blokiranju i koncentracijskoj polarizaciji [14].

Viševalentne organske molekule proizvode visok osmotski tlak, a u odnosu na morsku vodu kao osmotsko sredstvo, imaju znatno manje povratno procjeđivanje. Dendrimeri poput EDTA (koji je najmanji među njima) pokazuje dvaput veći osmotski tlak u odnosu na  $NaCl$  pri sličnim koncentracijama, znatno viši fluks na AL-DS načinu, dok je na AL-FS načinu



zabilježen značajan pad. Primjena je moguća u medicini ili membranskim bioreaktorima gdje bi sol mogla biti toksična [14].

### **2.4.3. Blokiranje FO membrana**

Kako bi se izbjeglo ireverzibilno blokiranje u potpornom sloju, preporučuje se AL-FS način rada. Utjecaj fluksa u membranskim sustavima i membranskim reaktorima se opisuje konceptom kritičnog fluksa. Fluks vode mora biti niži od kritične vrijednosti ako se želi spriječiti blokiranje i održati optimalan rad. Također treba uzeti u obzir postupak čišćenja. Ako se radi pri niskim fluksovima, dovoljnim se pokazalo korištenje fizikalnih metoda u čišćenju. Korištenjem membrana koje sadrže akvaporin, viši strukturni parametar (S) i negativniji naboj, postignuto je visoko uklanjanje malih neutralnih mikrozagađivala. Općenito, FO membrane su pokazale zadržavanje mikrozagađivala u rasponu od 40-80 %, ali je potrebno daljnje istraživanje u razvoju jeftinih, netoksičnih i obnovljivih osmotskih sredstava te sniženje cijene rada i početnog ulaganja [3,12,14].

### 3. FOTOKATALITIČKI MEMBRANSKI REAKTORI (PMR)

U fotokatalitičkom sustavu elektroni ekscitiraju pod utjecajem fotona i reagiraju s kisikom i hidroksidnim skupinama u vodi pri čemu nastaju reaktivni spojevi kisika (ROS) u koje spadaju  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i dr. Imaju snažno oksidacijsko djelovanje i uspješno razgrađuju razna zagađivala. Fotokatalizatori posjeduju određene prednosti u odnosu na uobičajene metode obrada voda kao što su: (1) učinkovito djelovanje na različita onečišćivala, (2) rad pod vanjskim tlakom i temperaturom i (3) potpuna razgradnja roditeljskih zagađivala. Najčešće se primjenjuju u obliku suspendiranih prašaka, ali se teško uklanjaju iz obrađene vode za ponovnu uporabu što predstavlja najveću prepreku.  $\text{TiO}_2$  se najčešće proučava i koristi iz ranije navedenih razloga, ali djeluje samo pod UV zračenjem i stoga se nastoji modificirati primjericama nemetalnim/metalnim dopiranjem ili senzibilizacijom na boje da se bolje iskoristi solarna energija [15].

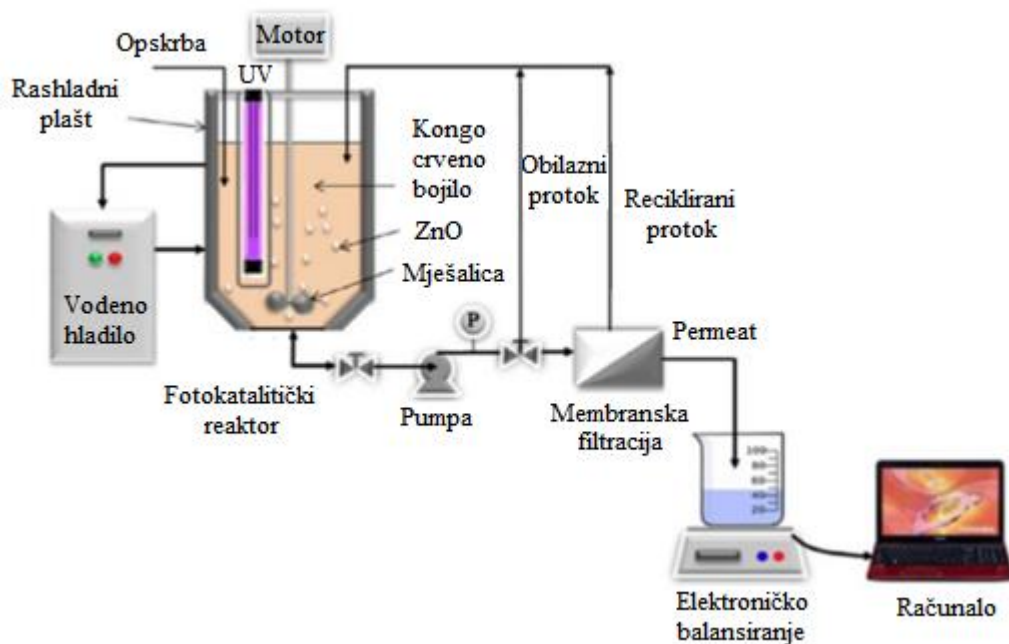
Fotokatalitički membranski reaktori (PMR) posjeduju nekoliko značajki među kojima su: (1) zadržavanje katalizatora u reakcijskom okruženju primjenom membranske tehnologije, (2) istodobno razdvajanje fotokatalizatora i produkata iz reakcijskog okruženja i (3) uklanjanje fotokatalizatora iz obrađene vode. Ove značajke omogućuju poboljšanje upravljivosti, stabilnosti i učinkovitosti procesa, ponovnu primjenu katalizatora, uštedu energije i smanjenje veličine instalacije. Postoje dvije konfiguracije PMR-ova, a to su PMR-ovi s imobiliziranim i sa suspendiranim fotokatalizatorima. Prva konfiguracija se dijeli na još tri grupe ovisno o kombinaciji membrana i katalizatora: (1) membrana prevučena fotokatalizatorom, (2) pomiješani fotokatalizator i membrana te (3) samostojeća fotokatalitička membrana. Za prve dvije grupe fotokatalizator se naknadno imobilizira, a za treću se sama membrana proizvodi s čistim fotokatalizatorom. Druga konfiguracija se dijeli na dva tipa: (1) integrirani i (2) razdvojeni tip. Kod prvog fotokatalitička reakcija i separacija membranom se odvijaju u istoj komori, a kod drugog svaki proces se odvija u zasebnoj komori. Performanse PMR-ova ovise o samom fotokatalizatoru, izvoru svjetlosti, kvaliteti vode, aeraciji i membrani [15].

### 3.1. PMR-ovi s imobiliziranim i suspendiranim fotokatalizatorom

Većina PMR-ova s imobiliziranim fotokatalizatorom se sastoje od pojnog i jednog reaktivnog spremnika, a izvor UV i vidljivog zračenja se nalazi iznad membrane. Fotokatalizator je imobiliziran na inertnoj podlozi, a membrana sprječava njegov gubitak, odvaja produkte dobivene fotokatalitičkom oksidacijom, sprječava i uklanja zagađivala. Za PMR-ove s membranom koja je prevučena fotokatalizatorom, najčešće se koriste keramičke ili polimerne potporne membrane. Neki od postupaka prevlačenja su umakanje, elektrosprej nanošenje  $\text{TiO}_2$ , depozicija fotokatalitičkih nanočestica u plinovitoj fazi i dr. PMR-ovi s pomiješanim fotokatalizatorom i membranom imaju manju sklonost procjeđivanja fotokatalizatora. PMR-ovi sa samostojećom fotokatalitičkom membranom ne zahtijevaju korak imobilizacije čime se također sprječava sklonost procjeđivanju. Ispitivanje PMR-a na bazi PVDF-a s  $\text{TiO}_2$ -halozitnim nanocjevčicama za uklanjanje ugljikohidrata je pokazalo 99,9 % uklanjanje i samo  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  je izmjereno u permeatu. Drugo istraživanje je korištenjem  $\text{LiCl-TiO}_2\text{-PVDF}$  membrane pokazalo učinkovito uklanjanje prirodnih organskih tvari i manju sklonost blokiranju ukriženim načinom rada. PMR s  $\text{Ag-TiO}_2/\text{hidroksiapatit/Al}_2\text{O}_3$  kompozitnom membranom u ukriženom načinu rada je pokazao poboljšano uklanjanje huminske kiseline i fluks permeata djelovanjem UV zračenja [15].

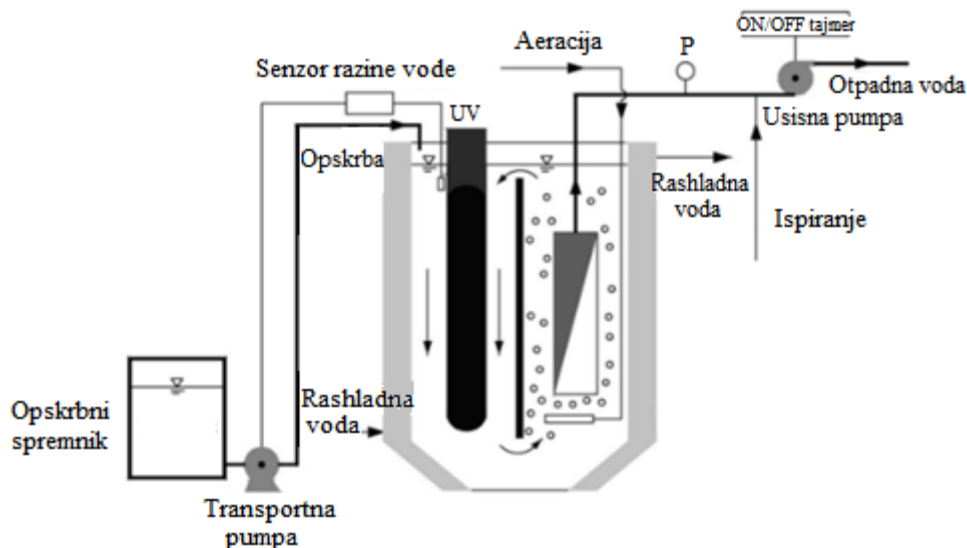
Kod PMR-ova sa suspendiranim fotokatalizatorom, fotokatalizator je homogeniziran u ulaznoj otopini, a membranski modul se koristi za njegovu obnovu. Fotokatalizator u ovakvom sustavu ima veću površinu za kontakt sa zagađivalima, može se po potrebi dodati u većoj koncentraciji i pokazuje veću učinkovitost u odnosu na imobilizirane sustave [15].

U razdvojenom tipu PMR-a sa suspendiranim fotokatalizatorom kao što je shematski prikazan na slici 3.1., reaktor i membranski modul su odvojeni što omogućuje jednostavnu instalaciju i održavanje. Membrana se ne može oštetiti jer se ne izlaže direktnom UV zračenju ili djelovanju ROS-a. Većina ovakvih PMR-ova su samo na laboratorijskoj razini uz tek nekolicinu njih na pilot-razini. PMR-ovi na pilot-razini bi mogli raditi automatski, a potrošnja energije je bliska s uobičajenim tehnologijama za obradu voda, međutim, potrebna su daljnja istraživanja za njihovu primjenu u pročišćavanju voda [15].



**Slika 3.1.** Shema razdvojenog tipa PMR-a sa suspendiranim fotokatalizatorom [15]

Povezivanje membrane i fotokatalizatora u integrirani tip zahtjeva manji prostor potreban za instalaciju u odnosu na razdvojeni tip, kraću cijev i snižava troškove ulaganja i rada. Primjer ovakvog PMR-a na laboratorijskoj razini je prikazan na slici 3.2. Membrana je uronjena u spremnik sa suspendiranim fotokatalizatorom, otopina se crpi pod blagim negativnim tlakom, a koncentracija fotokatalizatora ostaje konstantna u spremniku. Blokiranje membrane se može usporiti konstrukcijom koja omogućuje miješanje i aeraciju. Ispitano je uklanjanje mikrozagađivala u PMR-u sa 7 UV lampa uz dodatak  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora. Gotovo svi spojevi su bili uklonjeni i  $\text{TiO}_2$  je smanjio sklonost blokiranju jer je na sebe adsorbirao i razgradio spojeve. Provedena su spajanja s drugim metodama obrada u pokušaju da se unaprijede performanse, primjerice s gljivičnom razgradnjom i RO [15].



**Slika 3.2.** Integrirani tip PMR-a sa suspendiranim fotokatalizatorom [15]

### 3.2. Čimbenici

Kvalitetan rad PMR-a ovisi o nekoliko važnih čimbenika: (1) izboru fotokatalizatora, (2) izvoru svjetlosti, (3) kvaliteti vode, (4) aeraciji i (5) izboru membrane [15].

Učinkovitost fotokatalizatora ovisi o kristalnom sastavu, poroznosti, površini, raspodjeli veličini čestica, a najveću ulogu ima širina zabranjene zone. Uža zabranjena zona znači da je potrebno dovesti manje energije za prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Najčešće se koristi  $\text{TiO}_2$ , a izvedeni su sustavi u kojima je membrana prevučena s dušikom dopiranim  $\text{TiO}_2$  za razgradnju karbamazepina pri čemu se koristi solarna energija i UF membrana modificirana s  $\text{TiO}_2$  i GO za razgradnju metilenskog modrila. Povećanjem koncentracije fotokatalizatora se može povećati njihova učinkovitost, ali može doći do njihove aglomeracije i otopina može postati mutna čime se sprječava prolaz fotona [15].

Brzina fotokatalitičke reakcije raste s porastom intenziteta svjetlosti što privlači pozornost za razvoj fotokatalizatora osjetljivih na vidljivo zračenje [15].

Porast inicijalne koncentracije zagađivala u vodi može potaknuti njihovu reakciju ROS-om i povećati otpornost membrane na blokiranje, ali isto tako prevelika doza može dovesti do zamućenja i zauzeća aktivnih mjesta na fotokatalizatoru. Regulacijom pH vrijednosti se može utjecati na učinkovitost PMR sustava, ali je kompleksno. Aglomeracija fotokatalizatora i elektrostatske interakcije s membranom ovise o pH. Za svaki fotokatalizator je potrebno posebno odrediti optimalno pH područje. Regulacijom temperature se može utjecati na performanse. Optimalne vrijednosti se kreću od 20 do 80 °C. Prisutnost nekih

anorganskih iona u određenim koncentracijama može negativno utjecati na fotokatalizatore i membrane, a neki imaju zanemariv učinak, ovisno za koju primjenu [15].

Aeracijom se može osigurati dispergiranošću fotokatalizatora, povećati koncentracija otopljenog kisika, spriječiti koncentracijska polarizacija i blokiranje, ali troši puno energije. Brzina aeracije od  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  se pokazala najpogodnijom za razgradnju aglomeriranih čestica za integrirani tip PMR-a vođenim pri niskim tlakom. Prevelika brzina sprječava adsorpciju zagađivala na aktivna mjesta fotokatalizatora [15].

Prilikom izbora membrana nužno je uzeti u obzir njihovu mehaničku otpornost, otpornost na UV zračenje i djelovanje ROS-a. Polimerne membrane koje sadrže spojeve sumpora su osjetljive na UV zračenje, a stabilnim su se pokazale one od PTFE-a i PVDF-a. Keramičke membrane zbog svoje stabilnosti i čvrstoće su dobra opcija za PMR sustave, ali je njihova proizvodnja skupa pa je cilj razviti jeftinije polimerne membrane koje pružaju odličnu mehaničku i kemijsku stabilnost. S obzirom na veličinu pora, nužno je prvo uzeti u obzir one membrane koje će uspješno izdvojiti fotokatalizatore, a potom se želi postići visok fluks za smanjenje kapitalnih i radnih troškova. Veličina fotokatalizatora je obično od 5 do 100 nm pa se najčešće u PMR sustavima najčešće primjenjuju MF i UF membrane. Veća učinkovitost njihovog izdvajanja se može postići formiranjem kolača na površini membrane pa nije potrebno koristiti uže pore. Gledajući konfiguracije, membrane s vanjskom konfiguracijom šupljih vlakana se uglavnom koriste u PMR sustavima jer posjeduju veću površinu u odnosu na ravne konfiguracije i zahtijevaju manji prostor za instalaciju [15].

### 3.3. Nove PMR konfiguracije

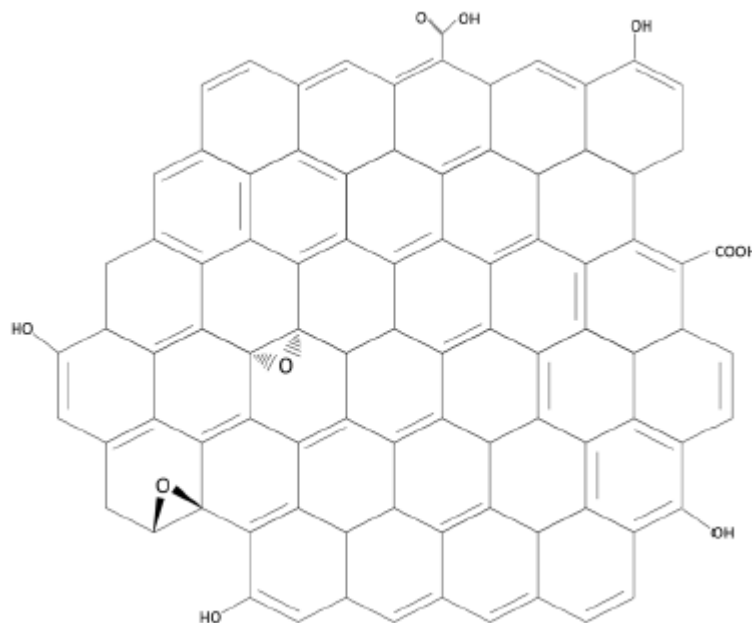
Spajanjem fotokatalizatora s membranskom destilacijom s izravnim kontaktom (DCMD) se uklanja mogućnost blokiranja membrana. Ispitan je rad hibrida fotokatalizator-DCMD sustava za uklanjanje azo-bojila i utvrđeno je da  $\text{TiO}_2$  iz pojne otopine nije utjecao na fluks destilata jer nije mogao prijeći u plinovitu fazu. Međutim, fluks permeata je značajno niži u usporedbi s procesima vođenim tlakom [15].

Povezivanje fotokatalizatora s elektrodijalizom smanjuje potrošnju energije, osigurava ostanak fotokatalizatora u fotokatalitičkom spremniku bez potrebe za naknadnim filtriranjem i krute tvari iz pojne otopine se drže podalje od fotoreaktora, ali se iz obrađene vode mora naknadno ukloniti fotokatalizator. Da bi se nove PMR konfiguracije uspješno primijenile, potrebna su daljnja istraživanja u pogledu sniženja potrošnje energije, povećanja fluksa i uspješnog uklanjanja fotokatalizatora [15].

## 4. NOVE MEMBRANE I PROJEKTI

### 4.1. Ugljikovi nanolistovi

Sve veću pozornost privlače ugljikovi nanolistovi kao što su grafen i njegovi derivati u obliku GO i rGO za postizanje ravnoteže između permeabilnosti i selektivnosti, manipulaciji hidrofilnosti i naboja te ostvarivanja mehaničke i termalne stabilnosti. Derivati grafena su zanimljivi zbog jednostavnosti i niske cijene proizvodnje. Na slici 4.1. je prikazana struktura GO-a. Posjeduje ultra-tanku dvodimenzionalnu strukturu pri čemu je razmak između listova 0,3 do 0,7 nm što osigurava dobru permeabilnost vode te je podesiv čime se otvara mogućnost dodatka nanočestica punila. Razne metode su korištene za sintezu GO membrana među kojima su LbL deponiranje GO suspenzije ili vakuum depozicijom na potporni sloj, elektrospining, spin prevlačenje i lijevanje [11].



**Slika 4.1.** Struktura GO [11]

Membrane koje sadrže jednoslojne listove grafena pokazuju skoro 100 %-tno uklanjanje soli s izuzetno visokim fluksovima od  $6 \cdot 10^5 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  i pokazale su se mogućim izborom u desalinaciji. Međutim, problem predstavljaju poteškoće u proizvodnji na veliko i nedostatak stabilnosti [11].

Najčešće korištene membrane su PA-TFC RO membrane zbog mehaničke stabilnosti i učinkovitog zadržavanja soli, ali potrošnja energije, blokiranje i osjetljivost na klor još

uvijek predstavljaju poteškoće. Provedeno je modificiranje PA-TFC RO membrana LbL deponiranjem više GO slojeva čime je postignuta veća hidrofilitnost, visok fluks, smanjenje hrapavosti površine (smanjena sklonost blokiranju) te zaštita PA aktivnog sloja prema kloru i drugim kemikalijama za dezinfekciju, ali je dobivena manja separacija NaCl-a. Ugradnjom 0,02 % udjela rGO-TiO<sub>2</sub> nanokompozita u istu vrstu RO membrane postignuta su ista poboljšanja kao i s GO-om, ali je postignuto bolje zadržavanje soli [11].

Ultra-tanki sloj rGO na polimernim MF membranama je doprinio dobrom zadržavanju soli u rasponu od 20 do 60 %. Bolja separacija, ali nešto niži fluks su postignuti ugradnjom MWCNT u rGO nanosloj deponiran na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrane. Međufazna polimerizacija GO, rGO i polimerne mješavine na potporne slojeve NF membrana je rezultirala 88 %-tnim zadržavanjem NaCl-a i 97 %-tnim zadržavanjem MgSO<sub>4</sub>. Ugradnjom GO nanolistova modificiranih polietilen glikolom u PA sloj uz UV zračenje je demonstriralo poboljšani fluks i zadržavanje 63,5 % NaCl-a i 93 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [11].

Kompozitna fotokatalitička membrana modificirana s nanolistom grafitnog ugljikovog nitrida, rGO i CA-om je dobivena vakuum filtracijom na površinu CA-MF membrane. Ovime je sklonost blokiranju smanjena zbog ugradnje rGO-a, a zračenjem vidljivom svjetlošću su se razgradili organski spojevi čime se značajno povećao fluks [11].

## 4.2. Ugljikove nanocjevčice (CNT)

I nanocjevčice (CNT) su uzete u obzir za postupak desalinacije jer im u prilog ide brzi transport vode koji je i do 5 puta brži u odnosu na RO membrane zbog glatkoće, velike površine, duljeg vijeka trajanja i jednostavnosti njihovog funkcioniranja. Također je potrošnja energije znatno niža u odnosu na RO. Atomska glatkoća i pravilan raspored nanocjevčica pogoduje brzom transportu iona i vode. Također se učinkovitost zadržavanja soli može postići pojačanjem površinskog naboja. CNT obrađene plazmom su postigle kapacitet adsorpcije soli koji prelazi 400 % svoje mase. Potrošnja energije je značajno niža pošto se sol adsorbira. Poredane CNT imaju prednosti u odnosu uobičajene membrane među kojima se ističu niži tlak što rezultira i nižom potrošnjom energije. Prepreku u njihovoj primjeni predstavlja složenost postupaka njihove proizvodnje [16].



### 4.3. Membrane od akvaporina

Akvaporini su proteinski kanali u kojima se voda transportira selektivnom, ali brzom difuzijom djelovanjem osmotskog gradijenta. Akvaporinske membrane znatno bolje transportiraju vodu u odnosu na RO membrane dostupne na tržištu. Transport ovisi o dva čimbenika: (1) molekularnoj i (2) difuzijskoj permeabilnosti. Molekularna difuzija je prijenos tvari do kojeg dolazi zbog razlike u koncentraciji, a difuzijska se odvija zbog nasumičnog gibanja molekula. Pokretačka sila kod membrana na bazi akvaporina je gradijent osmotskog tlaka za razliku od RO membrana gdje je prisutan tlačni gradijent. Također je i potrošnja energije značajno niža pošto se ne primjenjuje tlak. Međutim, ovakve membrane nisu u širokoj uporabi pošto je složeno postići velike količine akvaporina [16].

### 4.4. Ostvareni i planirani projekti

Singapur je ove godine otvorio pogon koji proizvodi  $136000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$  desalinirane vode, a uključuje naprednu predobradu flotacijom s otopljenim zrakom i UF. Biwater je u Maroku pustio u rad postrojenje za obradu otpadnih voda i opskrbit će 60000 kuća i hotela. Postizanje punog pogona se očekuje 2030. godine te će kapacitet iznositi  $19000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ . U Jordanu se u 2019. godini planira započeti izgradnja projekta čiji će početni kapacitet iznositi  $55000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ . Završetak je planiran 2025. godine i tada će postići kapacitet u iznosu od  $329000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ . U Saudijskoj Arabiji se početkom 2019. godine planira započeti s izgradnjom postrojenja koji neće proizvoditi otpadnu vodu pritom koristeći 4 stupnja obrade: (1) flokulaciju, (2) lamelarno pročišćavanje, (3) jednoizlaznu filtraciju i (4) adsorpciju s aktivnim ugljenom. Izrael proizvodi oko 600 milijuna  $\text{m}^3$  vode desalinacijom što zadovoljava 70 do 80 % potrebe. Očekuje se da će do 2023. godine postati prva zemlja u svijetu koja će pitku vodu proizvoditi isključivo desalinacijom [17-21].

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu su predstavljeni neki od postupaka koji se u svijetu koriste za dobivanje pitke vode, čimbenici koji utječu na njihov rad i mogući smjer daljnjeg razvoja. Desalinacija je danas vrlo raznovrsna i razvijena. Postoji prostor za njenim daljnjim unaprjeđenjem u pogledu potrošnje energije, rukovanja retentatom i uklanjanja zagađivala. Sve veću pažnju privlači tehnologija na bazi ugljika zbog jedinstvenih svojstava koje pružaju nanocjevčice, grafen i njegovi derivati. U budućnosti bi mogle nadmašiti današnju popularnost RO i NF membrana i postaviti nove standarde u području desalinacije. Svakim danom se unaprjeđuju postojeći i otkrivaju novi potencijalni materijali za učinkovitu obradu i jeftiniju isporuku konačnog proizvoda do potrošača. Alternativne metode u obradi voda djeluju obećavajuće, ali nužna su daljnja detaljna istraživanja u poboljšanju njihove učinkovitosti ukoliko bi postale konkurentne danas najčešće korištenim metodama. U 21. stoljeću voda je jedan od najvažnijih resursa u svijetu, ali nažalost, mnogi nemaju jednostavan pristup pitkoj vodi.

## 6. POPIS OZNAKA

<i>A</i> koeficijent permeabilnosti čiste vode	IMS sustav integriranih membrana
<i>B</i> koeficijent permeabilnosti soli	LbL sloj-po-sloj
$J_w$ fluks vode, $\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$	MF mikrofiltracija
<i>LSI</i> Langelierov indeks zamućenja	MIEX magnetska ionska izmjena
<i>MWCO</i> izdvajanje na temelju granične molekulske mase, Da	NF nanofiltracija
<i>NTU</i> nefelometrijska jedinica zamućenja	NMP N-metil-2-pirolidin
$pK_a$ logaritamska konstanta disocijacije kiseline	PA poliamid
$pH_s$ ravnotežna pH vrijednost	PAO tlakom potpomognuta osmoza
<i>S</i> strukturni parametar potpornog sloja	PE polietilen
<i>SDI</i> indeks gustoće mulja	PES poli(eter-sulfon)
$\pi_{draw}$ osmotski tlak osmotskog sredstva, Pa	PMR fotokatalitički membranski reaktor
$\pi_{feed}$ osmotski tlak pojne otopine, Pa	PS polistiren
<i>Skraćenice</i>	PSf polisulfon
AL-DS aktivni sloj okrenut prema osmotskom sredstvu	PTFE poli(tetrafluoroetilen)
AL-FS aktivni sloj okrenut prema pojnoj otopini	PVDF poli(viniliden-fluorid)
CA celulozni acetat	rGO reducirani grafen oksid
CNT ugljikove nanocjevčice	RB Rose Bengal
CTA celulozni triacetat	RO reverzna osmoza
DCMD membranska destilacija s izravnim kontaktom	ROS reaktivni spojevi kisika
DMF dimetilformamid	SA sulfonska kiselina
EDTA etilendiamintetraoctena kiselina	SPION superparamagnetične nanočestice željezovih oksida
FO napredna osmoza	SWRO reverzna osmoza morske vode
GO grafen oksid	TEOT tetraetil ortotitanat
IC in-line koagulacija	TFC tankoslonja kompozitna
ICI isprekidano ubrizgavanje klora	TFN tankoslojna nanokompozitna
	UF ultrafiltracija
	WHO Svjetska zdravstvena organizacija

## 7. LITERATURA

1. Fritzmann, C., Löwenberg, J., Wintgens, T., Melin, T., State-of-the-art of reverse osmosis desalination, *Desalination*, **216** (2007) 1-76
2. Li, N. N., Fane, A.G., Winston Ho, W.S., Matsuura T., *Advanced Membrane Technology and Applications*, A John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008., str. 3-19, 21-46, 47-86, 101-129, 131-170, 271-295
3. Blandin, G., Verliefde, A.R.D., Comas, J., Rodriguez-Roda, I., Le-Clech, P., Efficiently Combining Water Reuse and Desalination through Forward Osmosis-Reverse Osmosis (FO-RO) Hybrids: A Critical Review, *Membranes*, **6** (2016) 37
4. Kim, J., Kim, D.I., Hong, S., Analysis of an osmotically-enhanced dewatering process for the treatment of highly saline (waste)waters, *Journal of Membrane Science*, **548** (2018) 685-693
5. <https://desalination.us5.list-manage.com/track/click?u=e8bdabc319127f9c2c7173b63&id=6be8bc7b31&e=9fed3c3740> (Pristup: 6. rujna 2018.)
6. <http://communications.elsevier.com/r/?id=h5d2f526a,d07a1d7,d0a4a89> (Pristup: 6. rujna 2018.)
7. <https://www.researchandmarkets.com/publication/m7p4339/4602345> (Pristup: 10. rujna 2018.)
8. Safarpour, M., Vatanpour, V., Khataee, A., Esmaeili, M., Development of a novel high flux and fouling-resistant thin film composite nanofiltration membrane by embedding reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub>, *Separation and Purification Technology*, **154** (2015) 96-107
9. Nghiem, L.D., Fujioka, T., Removal of emerging contaminants for water reuse by membrane technology, *Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment*, Amsterdam, Netherlands, 2016., str. 217-247
10. Kramer, F.C., Shang, R., Heijman, S.G.J., Scherrenberg, S.M., van Lier, J.B., Rietveld, L.C., Direct water reclamation from sewage using ceramic tight ultra- and nanofiltration, *Separation and Purification Technology*, **147** (2015) 329-336
11. Lawler, J. Incorporation of Graphene-Related Carbon Nanosheets in Membrane Fabrication for Water Treatment: A Review. *Membranes* **2016**, *6*, 57.

12. Taheran, M., Brar, S.K., Verma, M., Surampalli, R.Y., Zhang, T.C., Valero, J.R., Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters, *Science of the Total Environment*, **547** (2016) 60-77
13. Daems, N., Milis, S., Verbeke, R., Szymczyk, A., Pescarmona, P.P., Vankelecom, I.F.J., High-performance membranes with full pH-stability, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 8813
14. X. Li, T. He, P. Dou, S. Zhao (2017) 2.5 Forward Osmosis and Forward Osmosis Membranes. In: Drioli, E., Giorno, L., and Fontananova, E. (eds.), *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, second edition. vol. 2, pp. 95-123. Oxford: Elsevier.
15. Zheng, X.; Shen, Z.-P.; Shi, L.; Cheng, R.; Yuan, D.-H. Photocatalytic Membrane Reactors (PMRs) in Water Treatment: Configurations and Influencing Factors. *Catalysts* **2017**, 7, 224.
16. Subramani, A., Jacangelo, J.G., Emerging desalination technologies for water treatment: A critical review, *Water Research*, **75** (2015) 164-187
17. <https://desalination.us5.list-manage.com/track/click?u=e8bdabc319127f9c2c7173b63&id=61f1a5cab0&e=9fed3c3740> (Pristup: 6. rujna 2018.)
18. <http://communications.elsevier.com/r/?id=h5d2f526a,d07a1d7,d0a4a90> (Pristup: 6. rujna 2018.)
19. <https://desalination.us5.list-manage.com/track/click?u=e8bdabc319127f9c2c7173b63&id=99ac079ffa&e=9fed3c3740> (Pristup: 6. rujna 2018.)
20. <http://communications.elsevier.com/r/?id=h6dffac3e,994336f1,9946a2cb> (Pristup: 6. rujna 2018.)
21. [https://dme.b.opencrm.eu/campaign\\_tracker/v2.php?track=96d5d41d-8332-d6cf-2bf7-5b8902ff3f54&identifier=3ee18398-6661-823b-ca1e-5b8a3d4ac431&r=aHR0cHM6Ly93d3cuZG1lLWdtYmguZGUvaXNyYWVsLWFpbXMtdG8tZnVsbHktZGVwZW5kLW9uLXdhdGVyLWRlc2FsaW5hdGlvbGl1bi01LXl1YXJzLw==](https://dme.b.opencrm.eu/campaign_tracker/v2.php?track=96d5d41d-8332-d6cf-2bf7-5b8902ff3f54&identifier=3ee18398-6661-823b-ca1e-5b8a3d4ac431&r=aHR0cHM6Ly93d3cuZG1lLWdtYmguZGUvaXNyYWVsLWFpbXMtdG8tZnVsbHktZGVwZW5kLW9uLXdhdGVyLWRlc2FsaW5hdGlvbGl1bi01LXl1YXJzLw==) (Pristup: 6. rujna 2018.)

## ŽIVOTOPIS

████████████████████ Osnovnu školu sam završio 2009. godine u Klinča Selu. Prirodoslovnu gimnaziju sam završio 2013. godine u Zagrebu. Iste godine sam upisao preddiplomski studij Kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Promijenio sam preddiplomski studij u Kemiju i inženjerstvo materijala 2015. godine. Stručnu praksu sam odradio u Lim Samobor d.o.o. u Samoboru u Odjelu kontrole kvalitete.