

Obrada komunalne otpadne vode membranskim tehnologijama u svrhu navodnjavanja

Radoš, Jelena

Master's thesis / Diplomski 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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:533084>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-30**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Jelena Radoš

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Jelena Radoš

OBRADA KOMUNALNE OTPADNE VODE
MEMBRANSKIM TEHNOLOGIJAMA U SVRHU
NAVODNJAVANJA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc.dr.sc. Davor Dolar

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc.dr.sc. Davor Dolar

prof.dr.sc. Krešimir Košutić

izv.prof.dr.sc. Tatjana Gazivoda Kraljević

Zagreb, srpanj 2018.

*Ovaj rad je izrađen 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

Prije svega, od srca želim zahvaliti svom mentoru doc.dr.sc. Davoru Dolaru na velikoj pomoći, stručnom vodstvu i strpljenju pri izradi ovog rada. Hvala Vam za svako odgovoreno pitanje, za svaki savjet i vrijeme koje ste mi posvetili tijekom cijelog rada.

Zahvaljujem Matiji Cvetniću, mag.ing.cheming. pri radu s IC-om.

Najviše zahvaljujem svojoj obitelji na svakoj molitvi, razumijevanju i velikoj potpori kroz cijelo vrijeme studiranja, bez vas ništa ne bi bilo moguće.

Sažetak

Potražnja za čistom vodom porasla je s povećanjem broja stanovnika, klimatskim promjenama i povećanjem industrijalizacije, što predstavlja sve veće probleme u poljoprivredi. To pokazuje da je vrlo važno upravljati raspoloživim vodenim resursima te pronaći nove izvore korištenjem naprednih procesa obrade vode.

Cilj ovo rada bila je obrada komunalne otpadne vode u svrhu navodnjavanja. Obrada komunalne otpadne vode provedena je membranskim bioreaktorom (MBR), te nanofiltracijskim (NF) i reverzno osmotskim (RO) membranama. Obrada MBR-om provedena je pri tri različita hidraulička vremena zadržavanja (HRT) koji su bili 2,10, 4,42 i 9,26 h. Dobiveni rezultati uspoređeni su s graničnim vrijednostima postojećih zakonskih regulativa kako bi se dobila ocjena prikladnosti vode za navodnjavanje.

Rezultati su pokazali da povećanjem HRT-a dolazi do većeg smanjenja ukupnog ugljika (TC), ukupno otopljenog ugljika (DOC), kemijske potrošnje kisika (KPK) i mutnoće. Tako je pri najvećem HRT od 9,26 h došlo do smanjenja navedenih parametara za 52,37%, 55,67%, 72,32% i 99,66%. Također, pri ovoj obradi dolazi do najvećeg povećanja koncentracije NO_3^- , ali i najvećeg smanjenja koncentracije NH_4^+ iona (98,99%). Obradom s NF i RO membranama dolazi do visokog uklanjanja svih ispitivanih aniona i kationa, gdje su najbolje rezultate dale NF90 i XLE membrana, a najsličnije rezultate njima dala je DK membrana. Tako obrada pomoću NF90 i XLE membrane, zadovoljava najstrože regulative odnosno one dane prema Australiji.

Ključne riječi: oporaba vode, komunalna otpadna voda, membranski bioreaktor, nanofiltracija, reverzna osmoza, navodnjavanje

Abstract

Requirement for clean water increased with increasing population, climate change and increasing industrialization which is an increasing problem in agriculture. This shows that it is important to manage available water resources and find new sources by using advanced water treatment processes.

The aim of this study was the recovery of municipal wastewater for irrigation. Municipal wastewater was treated with a membrane bioreactor (MBR) followed by nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) membranes. MBR treatment was performed at three different hydraulic retention time (HRT) in amount of 2,10, 4,42 i 9,26 h. Obtained results were compared with the existing regulations to achieve suitability for irrigation.

The results have shown the better rejection in total carbon (TC), dissolved organic carbon (DOC), chemical oxygen demand (COD) and turbidity by increasing a HRT. Thus, with the highest HRT (9,26 h), the mentioned parameters decreased by 52,37%, 55,67%, 72,32% i 99,66%. Also, the largest increase of NO_3^- , but also highest reduction in NH_4^+ (98,99%) obtained by this treatment. Treatment with NF and RO membranes results in high removal of all investigated anions and cations, where the best results were shown by NF90 and XLE membranes. The most similar results were obtained with DK membrane. So, treatment with NF90 and XLE membranes satisfies the most stringent requirements assigned by Australia.

Keywords: water reuse, municipal wastewater, membrane bioreactor, nanofiltration, reverse osmosis, irrigation

Popis pokrata i simbola

A	množinska koncentracija, [mol/L]
BW	povratno pranje, engl. <i>backwash</i>
γ_{ul}	koncentracija ulazne otopine, [mg/L]
γ_p	koncentracija permeata, [mg/L]
DOC	otopljeni organski ugljik, engl. <i>Dissolved organic carbon</i> , [mg C/L]
FAO	Organizacija za prehranu i poljoprivredu, engl. <i>Food and Agriculture Organization of The United Nations</i>
HRT	hidrauličko vrijeme zadržavanja, engl. <i>Hydraulic Retention Time</i> , [h]
IC	anorganski ugljik, engl. <i>Inorganic carbon</i> , [mg C/L]
J	fluks [L/(m ² h)]
KPK	kemijska potrošnja kisika, [mg O ₂ /L]
m	masa permeata, [g]
MBR	membranski bioreaktor
MF	mikrofiltracija
MLSS	koncentracija aktivnog mulja engl. <i>Mixed Liquor Suspended Solids</i> , [g/L]
MWCO	granična molekulska masa, engl. <i>Molecular weight cut-off</i> , [Da]
NF	nanofiltracija
p	tlak, [bar]
RO	reverzna osmoza
R_f	faktor zadržavanja, [%]
SAD	Sjedinjene Američke Države
SRT	vrijeme zadržavanja mulja, engl. <i>Sludge Retention Time</i> , [h]
T	temperatura, [°C]
t	vrijeme sakupljanja permeata, [h]
TC	ukupni ugljik, engl. <i>Total carbon</i> , [mg C/L]
TOC	ukupni organski ugljik, engl. <i>Total organic carbon</i> , [mg C/L]
TMP	transmembranski tlak, eng. <i>Transmembrane Pressure</i> , [mmHg]
UAE	Ujedinjeni Arapski Emirati
UF	ultrafiltracija
κ	električna provodnost, [μS/cm]
WMO	Svjetska meteorološka organizacija, engl. <i>World Meteorological Organization</i>

WHO Svjetska zdravstvena organizacija, engl. *World Health Organization*
 π osmotski tlak, [bar]
 $\Delta\pi$ razlika osmotskog tlaka ulazne otopine i izlaznog permeata, [bar]

Sadržaj

1.UVOD	1
2.OPĆI DIO	2
2.1 Voda	2
2.2 Klimatske promjene	3
2.3 Oporaba vode u svijetu.....	7
2.4 Membranski separacijski procesi.....	9
2.4.1 Tlačni membranski procesi	9
2.4.2 Membranski bioreaktor	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1 Komunalna otpadna voda	16
3.2 MBR	17
3.2.1 Membrana	17
3.3 NF/RO	18
3.3.1 Membrane	19
3.4 Postupak i uvjeti rada	20
3.4.1 Direktna obrada	20
3.4.2 Obrada s povratnim pranjem	20
3.4.3 Obrada s aktivnim muljem	20
3.4.4 NF/RO obrada	21
3.5 Analitičke metode	21
4. REZULTATI I RASPRAVA	23
4.1 Komunalna otpadna voda	23
4.2 MBR	24
4.3 NF / RO obrada.....	35
4.4 Direktna obrada.....	45
4.5 Obrada s povratnim pranjem	46

5. ZAKLJUČAK	49
6. LITERATURA	51
8. PRILOZI	55
9. ŽIVOTOPIS	57

1.UVOD

Posljednih godina, mnoge se zemlje suočavaju s globalnom vodenom krizom. Rast stanovništva i industrijalizacija povećavaju potražnju za vodom, osobito u regijama s nedostatkom vode. Također, onečišćenje površinskih i podzemnih voda te sve izraženije klimatske promjene, drugi su razlog vezan za problem nestašice vode namijenjene za piće, te industrijske i poljoprivredne potrebe. Jedan od načina za povećanje vodenih resursa je ponovna uporaba otpadne vode odnosno njena uporaba. Ponovnom upotrebom otpadne vode, mogu se spasiti dostupni izvori vode ali i okoliš.

Mnogi industrijski procesi ovise o dostupnosti velikih količina vode. Proizvodnja termoelektrične energije, celuloze i papira, tekstilna industrija, prerada hrane, procesi kemijske proizvodnje, rafinerije nafte, rudarstvo, samo su neki od primjera industrija koje zahtjevaju velike količine vode. Poljoprivredni sektor jedan je od najvećih potrošača vode od svih sektora. Visoke temperature i razorne suše imaju sve negativniji utjecaj na poljoprivrednu industriju, čime su prinosi poljoprivrednih kultura i sigurnost opskrbe hranom postali nestabilni i ugroženi. Stoga je adekvatna obrada otpadne vode s ciljem ponovnog korištenja, sve važnija u upravljanju vodnih resursa.

Kako bi se otpadna voda ponovno koristila u svrhu navodnjavanja, opća svojstva obrađene vode uključujući sadržaj hranjivih tvari, specifična ionska toksičnost, salinitet, te mikrobiološki parametri moraju se usporediti s odgovarajućim standardima. Da bi se postigli određeni standardi, potrebno je koristiti napredne membranske tehnologije koje pružaju važno rješenje za regeneraciju i ponovno korištenje otpadnih voda. Upotreba membranskih procesa poput membranskog bioreaktora (MBR), mikrofiltracije (MF), ultrafiltracije (UF), nanofiltracije (NF) i reverzne osmoze (RO) postala je potencijalna alternativa za uporabu otpadne vode zbog njihove djelotvornosti i ekonomske isplativosti.

Cilj rada bio je obrada komunalne otpadne vode u svrhu navodnjavanja. Primjenom MBR-a te NF i RO pratili su se najvažniji parametri opasnih tvari štetnih za zdravlje i okoliš. Korišten je MBR u kombinaciji s UF ZW-1 membranom, te nanofiltracijske membrane (DK, HL, NF90, DL i NF270) i reverzno osmotska XLE membrana. Pročišćavanje komunalne otpadne vode izvedeno je pri različitim uvjetima te su uspoređivani dobiveni produkti sa zakonskim regulativama kako bi se odredilo je li dobiveni produkt prikladan za navodnjavanje u poljoprivredi.

2.OPĆI DIO

2.1 Voda

Brzim rastom stanovništva, urbanizacije, industrijalizacije te velikim klimatskim promjenama u posljednjem stoljeću, današnji svijet se suočava s golemim problemima. Naime, opskrba slatkovodnim vodama kritična je za opstanak čovječanstva te je svijet suočen s ozbiljnom nestašicom vode [1]. Prirodni resursi u svijetu se konzumiraju prebrzim i neodrživim tempom. Kako bi se održala globalna populacija koja bi živjela trenutačnim načinom života, bilo bi potrebno oko tri i pol planeta Zemlje. Nestašica vode već utječe na gotovo svaki kontinent i na 40% ljudi na Zemlji. Pretpostavlja se da će do 2025. godine, 1,8 milijardi ljudi živjeti u državama ili regijama s nestašicom vode, a 2/3 populacije moglo bi živjeti u uvjetima povremene oskudice vode. Prema izvještaju Organizacije Ujedinjenih naroda za obrazovanje, znanost i kulturu (UNESCO) trenutno 3,6 milijardi ljudi živi u područjima s potencijalom za nestašicu vode najmanje mjesec godišnje, a taj se broj može povećati na čak 5,7 milijardi ljudi do 2050. godine [2].

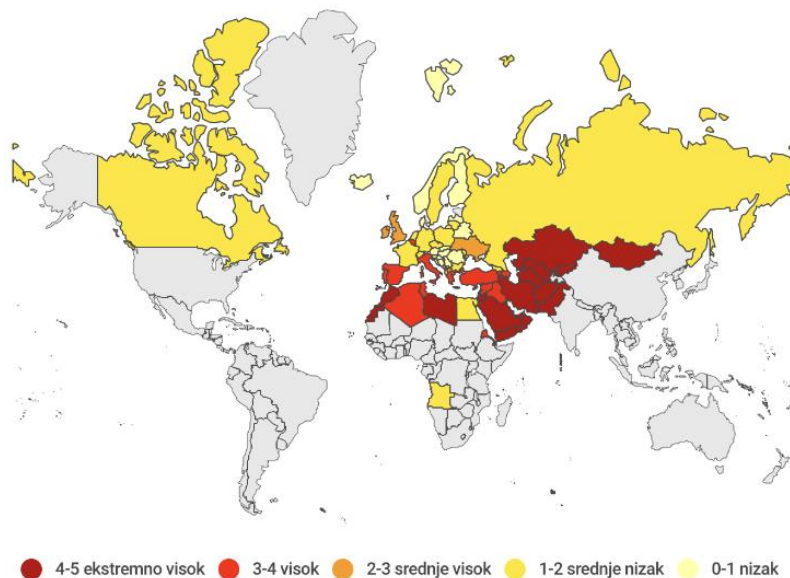
Voda je najzastupljenija tvar u građi svih živih bića, pa tako i u čovjeku te se s pravom može reći da je voda život. Ukupni volumen vode na Zemlji je oko 1,4 milijarde km³. Više od 70% površine zemlje prekriveno je vodom, međutim najveći dio vode (više od 96,5%) je slana voda mora i oceana, a zalihe slatkih voda čini oko 2,5% ukupnog volumena vode na Zemlji. Najviše slatke vode (68,7%) sadržano je u obliku leda i snježnog pokrivača u planinskim regijama te regijama Arktika i Antartika, a manjim dijelom teče u rijekama, potocima, jezerima ili pod zemljom. Oko 30% svjetskih slatkih voda pohranjeno je ispod zemlje u obliku podzemnih voda, plitkih i dubokih podzemnih voda do 2000 m, vlažnosti tla, močvarnih voda i permafrosta. To čini oko 97% ukupnih slatkih voda potencijalno dostupnih za uporabu. Slatkovodna jezera i rijeke sadrže oko 0,3% svjetskih zaliha slatkih voda. Zemljina atmosfera sadrži oko 12 900 km³ slatkih voda. Sveukupna zaliha upotrebljivanih slatkih voda za ekosistem i ljude je svega 1% svih zaliha slatkih voda na svijetu [3].

Onečišćenje vode je posljedica štetnih tvari iz industrije, nepročišćene otpadne vode iz kućanstva, prekomjerno korištenje otrova i gnojiva u poljoprivredi, betoniranje i asfaltiranje krajolika zbog izgradnje putova i cesta, sječa šuma, kisele kiše. Industrijski procesi kao jedan od glavnih uzročnika zagađenja, mogu proizvesti otrov koji se filtrira u vodu, te postaje opasan za morski svijet kao i za čovjeka jer postojanje teških metala u vodi povezuje se s urođenim manama, karcinomom te s plodnošću i razvojnim problemima kod djece. Naime, 80% oboljenja u zemljama trećeg svijeta prouzročeno je uzimanjem onečišćene vode. Oko

4 000 000 ljudi umre godišnje zbog korištenja prljave vode. Dakle, zbog goleme potrošnje i sve većih onečišćenja, zdrave, čiste vode sve je manje [2-4].

Ujedinjeni narodi (UN) navode da potražnja za vodom u svijetu raste otprilike za 1% godišnje i da će nastaviti znatno rasti u idućih 20 godina. Potrebna su nova rješenja u upravljanju vodenim resursima jer će inače do 2050. godine gotovo 5 milijardi ljudi živjeti u područjima s lošim pristupom vodi. U Hrvatskoj se godišnje pročisti 37%, u Srbiji nešto više od 10%, Sloveniji 57% urbanih otpadnih voda. U razvijenijim europskim zemljama taj je postotak daleko veći. U Nizozemskoj gotovo 99%, a u Luxemburgu 97%.

Među regijama koje su najizloženije opasnosti da ostanu bez vode nalaze se Arapski poluotok, Iran, Pakistan, Kazahstan, Afganistan i Mongolija. Osim ovih zemalja, u Europi je najugroženiji Cipar, dok su Peru i Čile najkritičniji u Južnoj Americi. Izloženost ostalih zemalja toj opasnosti, prikazana je na Slici 1 [5].



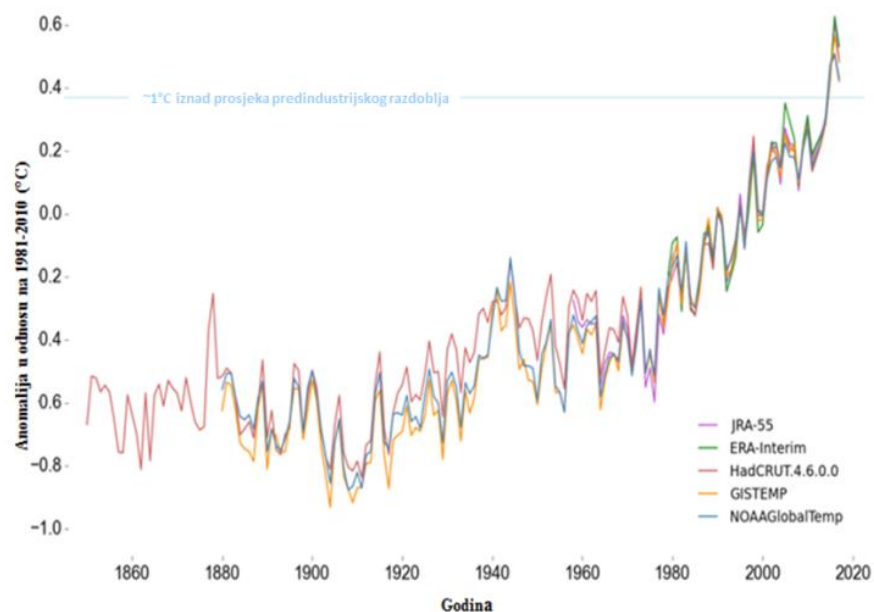
Slika 1. Izloženost opasnosti da zemlje ostanu bez vode

2.2 Klimatske promjene

Analiza Svjetske meteorološke organizacije (WMO) pokazala je da je globalna površinska temperatura 2017. godine bila oko 1,1 °C iznad predindustrijske ere. 17 od 18 najtoplijih godina snimljene su ovog stoljeća, a stupanj zagrijavanja tijekom protekle tri godine bio je izuzetan. Kao jasan znak nastavka dugoročne klimatske promjene uzrokovane povećanjem atmosferskih koncentracija stakleničkih plinova, 2015., 2016. i 2017. godina

potvrđene su kao tri najtoplije godine sa srednjom globalnom temperaturom za 1,1-1,2 °C iznad prosjeka predindustrijskog razdoblja 1881. – 1910. godine [6].

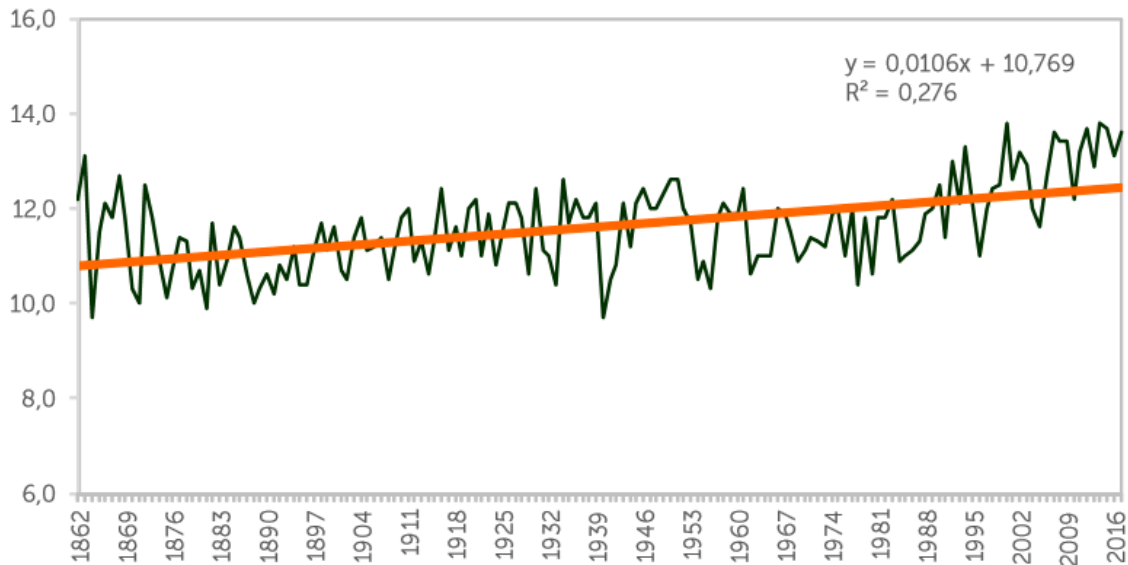
Prema WMO, srednja globalna temperatura za 2017. godinu bila je 0,46 °C iznad višegodišnjeg prosjeka 1981. – 2010. godine (14,3 °C) što se jasno može vidjeti na Slici 2 [7]. Porast temperature u 2017., najvjerojatnije uzrokovan povećanjem koncentracije ugljikovog dioksida, doveo je do porasta razine mora, smanjenja ledenjaka, oceanske topline i kiseljenja oceana. Najviša petogodišnja prosječna temperatura bila je u razdoblju 2013.-2017., a devet najtoplijih godina diljem svijeta broje se od 2005. godine [8].



Slika 2. Globalna temperaturna anomalija (1860.-2017.)

Da dolazi do ekstremnih klimatskih promjena vidi se po brojnim događajima diljem svijeta i to u vrlo kratkom roku. Naime, temperature u Aziji su dosegle 50 °C, zatim dolazi do rekordnih uragana u brzom slijedu na Karibima i Atlantiku dosegnuvi do Irske, monsunskih poplava i suša u istočnoj Africi. Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO), globalni zdravstveni utjecaji toplinske energije ne ovise samo o globalnom trendu zatopljenja, već o tome kako se toplinski valovi distribuiraju diljem svijeta gdje ljudi žive. Nedavna istraživanja pokazuju da je ukupni rizik od bolesti povezanih s toplinom ili smrću porastao od 1980. godine, a oko 30% svjetske populacije sada živi u klimatskim uvjetima koji daju produljene ekstremne valove topline. Između 2000. i 2016. broj ugroženih osoba izloženih toplotnim događajima povećan je za oko 125 milijuna.

Kao i na svjetskoj razini, klimatske anomalije jasno su izražene i u Hrvatskoj posljednjih godina. Stoljetni trend srednjih godišnjih temperatura zraka za Zagreb-Grič prikazan je na Slici 3. Očigledan je i dalje pozitivan trend srednje godišnje temperature zraka (1,06 °C/100 god) uz odgovarajuće međugodišnje varijacije. Od 19 najtoplijih godina za Zagreb - Grič, 15 godina je iz 21. stoljeća. To ukazuje na činjenicu da temperatura zraka u Hrvatskoj i dalje prati trend globalnog zatopljenja.



Slika 3. Srednje godišnje temperature 1862. – 2017. (Zagreb-Grič)

Godina 2017. bila je ekstremno topla na 85% područja Republike Hrvatske, dok je preostalih 15% područja svrstano u kategoriju vrlo toplo. Takav trend porasta temperatura uzrokuje teške suše i velike probleme u rastu poljoprivrednih kultura [9].

S obzirom da trend porasta temperatura i stakleničkih plinova uzrokuje velike suše i smanjenje količina padalina, dolazi do velike nestašice vode kako i u svijetu, tako i u Hrvatskoj. To pokazuje kako je važno upravljati raspoloživim vodenim resursima te pronaći nove izvore korištenjem naprednih procesa obrade vode. Prekomjernom potrošnjom vode dolazi do stvaranja sve većih količina otpadne vode što predstavlja problem zbog njezinog zbrinjavanja i pročišćavanja. Ograničenja vodenih resursa dovode do smanjenja korištenja vode za navodnjavanje u poljoprivredi. Iz tog razloga, dolazi do sve većeg interesa za obradu industrijskih otpadnih voda u svrhu navodnjavanja [10]. Jedan od načina za povećanje vodenih resursa u područjima oskudnim vodom jest ponovno korištenje odnosno oporaba otpadnih voda za poljoprivredne, industrijske i gradske potrebe [11]. Očekuje se da bi oporaba

vode mogla doprinijeti uštedi od preko 30% ukupno upotrijebljene vode, a osobito u područjima oskudnim vodom. Oporaba vode smanjuje potrošnju čiste vode i ublažava količinu otpadne vode. Kao rezultat programa recikliranja vode, mogu se smanjiti emisije CO₂ i općenito utjecaj na globalni okoliš [12].

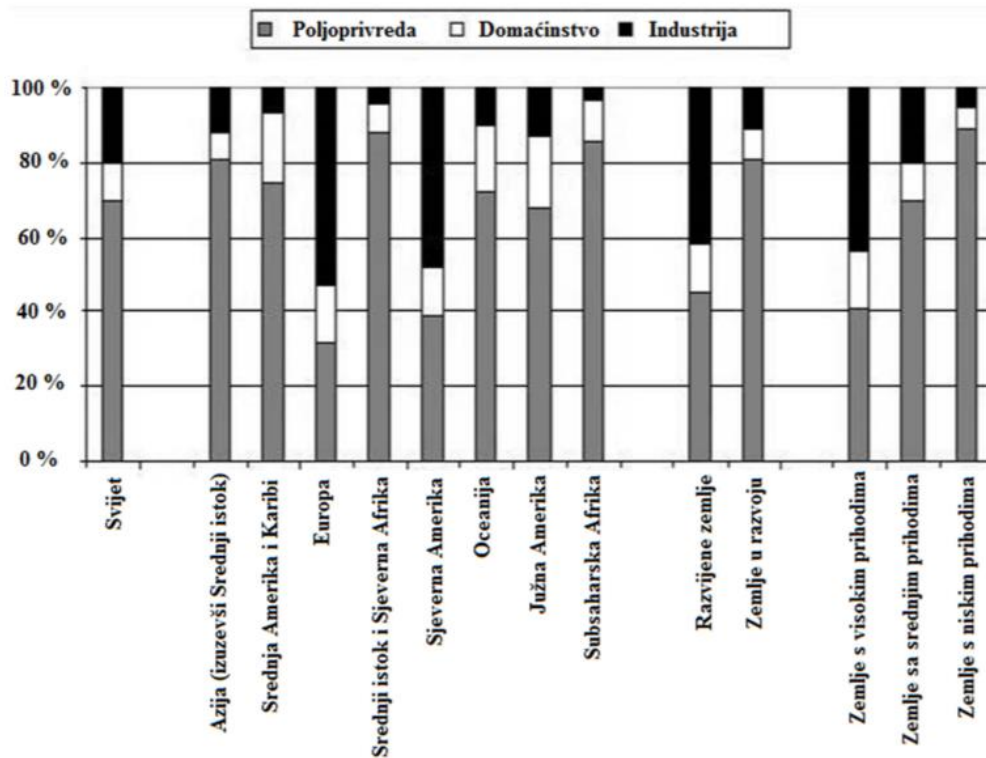
Nedostatak vode nije problem samo za ljudske i industrijske djelatnosti, već i za održivu proizvodnju hrane. Pravilno tretirane otpadne vode koje nemaju iste zahtjeve kao i one za pitku vodu, mogu se koristiti u svrhu navodnjavanja. Upotreba obnovljene vode za poljoprivredno navodnjavanje najčešća je primjena širom svijeta [13].

Da bi se postigli određeni standardi, membranske tehnologije pružaju značajno rješenje u obnavljanju i uporabi otpadnih voda. Integrirani membranski sustavi jedan su od obećavajućih sustava za uporabu otpadnih voda. Ako se uspoređuju s konvencionalnim sustavima, oni imaju mnoge prednosti kao što su bolja kvaliteta efluenta, manje dimenzije, manja proizvodnja mulja, praktičniji rad i održavanje [14].

Na globalnoj razini dostupnost vode za 2006. iznosila je 9 462 m³/god po stanovniku, dok se podaci na lokalnoj razini veoma razlikuju. Tako primjerice za Srednji Istok i Sjevernu Afriku taj podatak iznosi 1380 m³/god po stanovniku, dok je za Oceaniju gotovo 53 300 m³/god po stanovniku. Dostupnost vode u razvijenim zemljama je 58% veća od onih u razvoju, a intenzitet upotrebe vode je sličan za obje skupine. Prema tome, ukoliko će se više vode koristiti u zemljama u razvoju, primjerice za proizvodnju hrane za sve veći broj stanovnika, indeks intenziteta upotrebe vode bit će veći nego u razvijenijim zemljama. Čak i na područjima s dobrom dostupnosti vode, mogu postojati problemi s vodom kao što je slučaj primjerice u Europi gdje je dostupnost po glavi stanovnika 10 680 m³ na godinu, a 11 od 38 zemalja suočeno je s deficitom vode. U ovom trenutku procjenjuje se da oko 700 milijuna ljudi (skoro 11% ukupne svjetske populacije) živi u zemljama gdje je dostupnost vode po glavi stanovnika manja od 1000 m³. Do 2025. godine, u takvim uvjetima živjet će 38% ukupne svjetske populacije povećavajući broj do gotovo polovice stanovništva u 149 zemalja svijeta do 2050. godine. Do tada će zemlje na Srednjem Istoku doseći minimalnu razinu vode za preživljavanje od samo 100 m³/god po stanovniku. Područja koja će najviše trpjeti od nestašice vode bit će Sjeverna i Južna Afrika, sjeverna Kina, zapadna i sjeverna Indija, Pakistan, središnji i južni Meksiko, zapadna obala SAD-a, Mediteransko područje i veliki dio Australije [15].

2.3 Oporaba vode u svijetu

Kao rezultat nestašice vode sve je veća uporaba otpadne vode. Na Slici 4 prikazana je uporaba vode u svijetu. Prema slici, vidljivo je da razvijene zemlje, zemlje u Europi i Sjevernoj Americi najviše primjenjuju uporabu vode u industrijske svrhe, dok ostatak svijeta najveći značaj daje na uporabu vode u poljoprivredi.



Slika 4. Oporaba vode u svijetu

U Tablici 1 prikazani su podaci o uporabi obrađene otpadne vode prema tri kriterija: ukupna upotreba tretirane otpadne vode [m^3/dan], uporaba tretirane otpadne vode po stanovniku [$\text{m}^3/10^6$ stanovnika] i upotreba tretirane otpadne vode u odnosu na ukupnu upotrebu vode [%]. U ukupnom volumenu, SAD, Saudijska Arabija i Egipat najznačajnije su zemlje, ali kada se uzme u obzir količina tretirane otpadne vode po stanovniku, Katar, Izrael i Kuvajt nalaze se na prva tri mjesta. Ukoliko se uporaba izražava kao postotak od ukupne upotrebe, tada Kuvajt, Singapur i Izrael postaju najznačajnije zemlje [15].

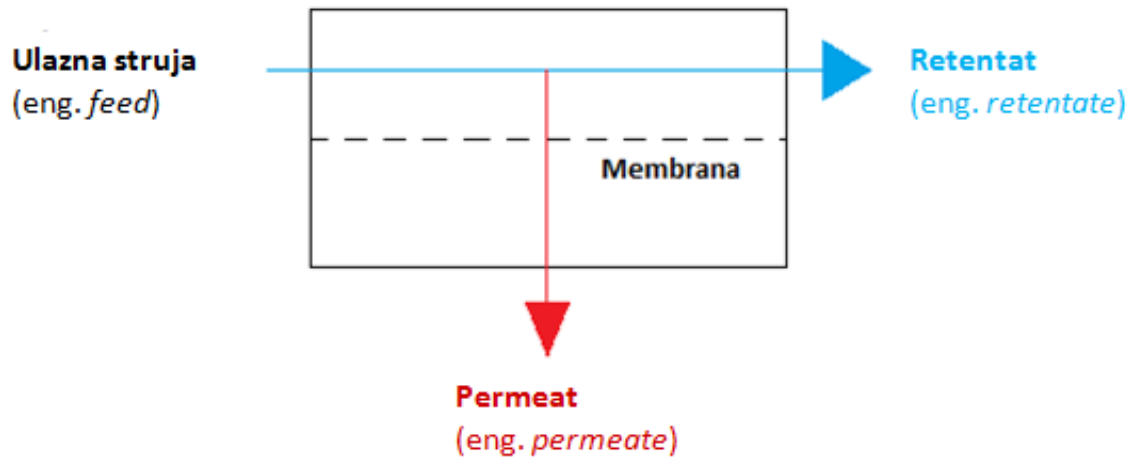
Tablica 1. Vodeće svjetske zemlje po uporabi otpadne vode.

Rang	Zemlja	Oporaba obrađene vode [m ³ /dan]	Zemlja	Oporaba obrađene vode [m ³ /10 ⁶] stanovnika	Zemlja	Oporaba obrađene vode kao % od ukupne uporabe vode [%]
1	SAD	7 600 000	Katar	170 323	Kuvajt	35,2
2	Saudijska Arabija	1 847 000	Izrael	166 230	Izrael	18,1
3	Egipat	1 780 821	Kuvajt	163 330	Singapur	14,4
4	Sirija	1 014 000	UAE	126 713	Katar	13,3
5	Izrael	1 014 000	Cipar	88 952	Cipar	10,4
6	Španjolska	821 920	Saudijska Arabija	75 081	Jordan	8,1
7	Meksiko	767 280	Bahrein	56 301	UAE	8,0
8	Kina	670 000	Sirija	55 109	Malta	7,8
9	Japan	573 800	Tunis	51 233	Tunis	7,1
10	Tunis	512 328	Jordan	40 179	Saudijska Arabija	5,5
11	UAE	506 850	Malta	27 400	Namibija	4,3
12	Australija	456 100	Oman	27 385	Bahrein	4,2
13	Republika Koreja	430 000	SAD	25 486	Oman	1,9
14	Kuvajt	424 657	Egipat	24 395	Sirija	1,9
15	Iran	420 000	Australija	22 805	Bolivija	1,1
16	Čile	320 000	Španjolska	20 436	Egipat	1,0
17	Peru	280 100	Čile	19 876	Libija	0,9
18	Jordan	225 000	Namibija	19 733	Čile	0,9
19	Turska	136 986	Libija	18 966	Republika Koreja	0,8
20	Argentina	129 600	Singapur	17 442	Španjolska	0,8
21	Italija	123 228	Peru	10 163	Australija	0,6
22	Libija	110 000	Republika Koreja	9 024	SAD	0,6

Zbog sve veće nestašice vode, membranski procesi posljednjih godina postaju sve popularniji i prihvatljiviji u obradi različitih otpadnih voda.

2.4 Membranski separacijski procesi

Membranski procesi se mogu definirati kao operacije gdje se pomoću membrane ulazna struja (pojna kapljevina) dijeli na dvije struje: permeat i retentat (koncentrat) kao što je prikazano na Slici 5. Membrana je srce svake membranske operacije i definira se kao tanki film (međufaza) koja dijeli dvije faze i/ili djeluje kao aktivna ili pasivna tanka fizikalna pregrada prijenosu tvari između dviju faza [16].



Slika 5. Shematski prikaz membranskog separacijskog procesa

Permeat predstavlja struju oslobođenu od tvari prisutnih u otopini (skoro čista voda), dok retentat predstavlja dio ulazne struje u kojoj su te iste komponente zadržane i na taj način višestruko koncentrirane. Membranski procesi omogućuju fizikalno i fizikalno-kemijsku separaciju odabranih komponenata potaknutu odgovarajućom pokretačkom silom koja može biti: razlika koncentracija (Δc), tlakova (Δp), temperature (ΔT) ili električnog potencijala (ΔE) s obje strane membrane. Dakle, membranski procesi se mogu npr. koristiti za pročišćavanje otopina ili suspenzija ili za njihovo koncentriranje ovisno o tome koja nam je struja interesantnija [16].

2.4.1 Tlačni membranski procesi

U tlačnim membranskim procesima pokretačka sila je radni tlak i on uzrokuje da otapalo i različite molekule otopljenih tvari prolaze kroz membranu, dok druge molekule ili čestice ne prolaze, tj. budu odbijene do određenog stupnja, ovisno o strukturi membrane. Ovisno o vrijednosti primijenjenog tlaka razlikujemo mikrofiltraciju (MF), ultrafiltraciju (UF), nanofiltraciju (NF) i reverznu osmozu (RO). Idući od MF do RO, veličina separiranih

čestica ili molekula se smanjuje, a time i veličina pora mora biti manja. To znači da otpor prijenosu tvari, koje pružaju membrane, raste, a radni tlak koji treba primijeniti mora biti veći da se dobije isti fluks. Industrijski se najviše primjenjuju NF i RO [16].

Ultrafiltracija je membranski proces koji je po svojoj prirodi između mikrofiltracije i nanofiltracije. Veličina pora ovih membrana kreće se od 1-100 nm, a područje radnih tlakova je od 1-5 bar. Tipična primjena UF je zadržavanje makromolekula i koloida iz otopina pomoću poroznih membrana mehanizmom koji se temelji na razlici u veličini i obliku čestica i veličini pora prisutnih u membrani [17].

Nanofiltracija se definira kao proces između reverzne osmoze i ultrafiltracije koji zadržava molekule veličine 1-2 nm. Tehnički se počinju primjenjivati u ranim 1980-im, uglavnom ciljano na kombinirano mekšanje vode i uklanjanje organskih tvari. Nanofiltracijske membrane dizajnirane su za uklanjanje viševalentnih iona (npr. kalcija i magnezija). Slične su reverzno osmotskim membranama samo je njihova struktura otvorenija. Tlakovi koji se primjenjuju za NF kreću se 5-20 bar.

Reverzna osmoza je tlačni membranski proces gdje otopina prolazi kroz gustu membranu koja zadržava soli i otopljene tvari niskih molekulskih masa. Radni tlakovi za RO veći su od NF i kreću se od 20 bar na više, ovisno radi li se s bočatom vodom (20-40 bar) ili morskom vodom (40-80 bar).

Dake, NF i RO se koriste kada treba od otapala separirati niskomolekulne tvari kao što su anorganske soli ili male organske molekule kao što su šećeri. Radi se praktički o istom procesu, budući da su temeljni principi isti, iako postoje razlike. Pri NF i RO potrebne su gušće membrane koje pružaju puno veći hidrodinamički otpor, ali i veći tlakovi kako bi iste količine otapala prošle kroz membranu. U oba procesa separacija se postiže primjenom radnog tlaka većeg od osmotskog na otopinu koja se tretira. Ukoliko osmotski tlak ($\Delta\pi$) nije prevladan, voda teče iz razrijeđene otopine (čista voda) u koncentriranu otopinu, što je njegova prirodna tendencija zbog izjednačavanja kemijskog potencijala s obje strane membrane. Primjenom radnog tlaka većeg od osmotskog ($\Delta P > \Delta\pi$), voda teče iz koncentrirane otopine u razrijeđeniju [16].

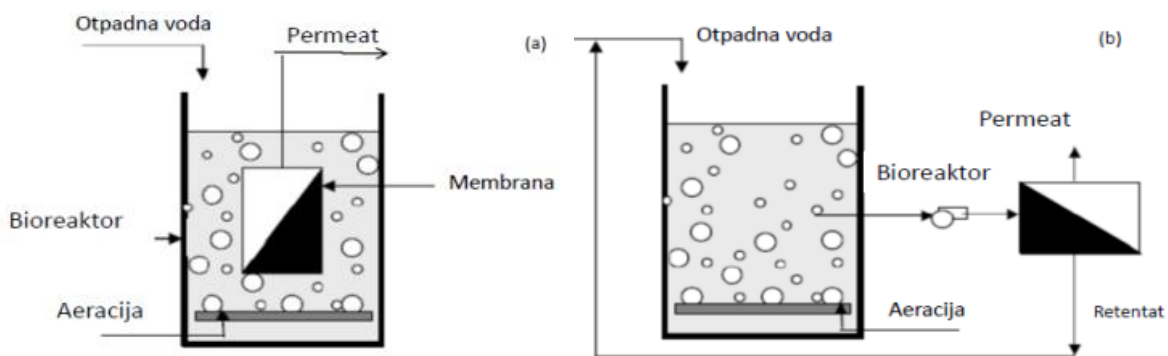
2.4.2 Membranski bioreaktor

Membrane se uglavnom koriste za koncentriranje, pročišćavanje i frakcioniranje plinovitih ili tekućih smjesa. Ipak, membrane se mogu povezati s kemijskom ili biokemijskom reakcijom te pomaknuti kemijsku ravnotežu, a takva se kombinacija definira kao membranski reaktor ili membranski bioreaktor (MBR). Principi membranskog reaktora i membranskog bioreaktora su isti, ali je polazište potpuno različito. U slučaju bioreakcije koriste se enzimi ili mikroorganizmi (bakterije, gljivice, stanice sisavaca, kvasci) pod vrlo specifičnim reakcijskim uvjetima [18].

Tehnologija MBR-a se zasniva na kombinaciji konvencionalne obrade aktivnim muljem s procesom filtracije kroz membrane čija veličina pora iznosi između 10 nm i 0,4 μm . Membrana je barijera koja zadržava sve čestice, koloide, bakterije i viruse, pružajući kompletnu dezinfekciju efluenta. MBR može raditi pri većim koncentracijama mulja (do 12 g/L umjesto uobičajenih 4 g/L u konvencionalnim sustavima), što znatno smanjuje volumen reaktora i proizvodnju mulja [19].

Dvije su glavne procesne konfiguracije MBR-a (Slika 6) :

1. integrirani MBR s uronjenim membranskim modulom i
2. bioreaktor s eksternom membranskom jedinicom.



Slika 6. Procesne konfiguracije MBR-a

Kod prve konfiguracije, membrana je smještena izravno u spremnik, odnosno procesi bioreakcije i separacija se odvijaju unutar iste jedinice. Za postizanje rezultata, potrebno je samo stvoriti blagi vakuum unutar membranskog modula, mjeren kao transmembranski tlak (TMP), za filtraciju [19]. Primjenom vakuuma s unutrašnje strane membranskog modula (postavljanjem pumpe na cjevovod permeata) postiže se tok vode iz bioreaktora kroz membrane u unutrašnjost okvira do cjevovoda permeata. Za obradu komunalnih otpadnih

voda uglavnom se koristi ovaj tip MBR-a [20]. Integrirani MBR s uronjenim membranskim modulom smanjuje potrošnju energije, ali i blokiranje membrane [21].

Kod bioreaktora s eksternom membranskom jedinicom, reakcijska i membranska jedinica su odvojene, tzv. membranski recirkulirajući reaktor [18]. Mulj iz MBR-a se pumpa u membranski modul, koji stvara ukriženi protok na membranskoj površini čime se stvara propusnost [22].

Objekti ove konfiguracije mogu se primijeniti kao aerobni (u prisutnosti aeracijskog sustava za modul) i anaerobni postupak (u odsustvu aeracijskog sustava za modul). Aerobni MBR povezan je sa sustavom za prozračivanje i u tom pogledu aeracija ima dvije funkcije:

- i) opskrbljuje mikroorganizme kisikom u bioreaktoru i
- ii) čisti površinu membrane.

Zrak se dobavlja kroz sustav difuzije zraka te stvara turbulentno strujanje oko membrane čime se sprječava nakupljanje čvrstih čestica na površini membrane [22].

Na tržištu su dostupna tri osnovna tipa membranskih sustava:

- 1. Pločasti moduli** (eng. *Flat sheet*, FS) imaju planarnu konfiguraciju i obično su pravokutnog oblika. Gotovo uvijek se upotrebljavaju u unutar-reaktorskim konfiguracijama, a učinkovito pročišćavaju komunalne i industrijske otpadne vode.
- 2. Moduli sa šupljim vlaknima** (eng. *Hollow Fiber*, HF) sastavljeni su od membrana tubularnog oblika konfiguriranih u snopove. Ovaj modul sastoji se od šupljih vlakana smještenih u tlačnoj posudi. Krajevi vlakana posebnim su postupkom učvršćeni u čelne ploče epoksi smole, tako da ulazna voda, koja ulazi u tlačnu posudu, dolazi na snop vlakana izvana, prolazi kroz vlakna, a permeat na čeonim stranama izlazi iz njih. Imaju veću gustoću pakiranja od ravnih membrana, pa je samim tim učinkovitost separacije veća.
- 3. Cijevni membranski moduli** (eng. *Multi-tube*, MT) se upotrebljavaju samo u izvan-reaktorskim konfiguracijama. Razlikujemo dva tipa: *pumped* (moduli spiralnog oblika postavljeni serijski) i *air-lifted* (moduli ravnog tipa postavljeni vertikalno) [18,23].

Najvažniji parametri MBR-a su:

- a) Hidrauličko vrijeme zadržavanja, HRT

Hidrauličko vrijeme zadržavanja (eng. *Hydraulic Retention Time*, HRT) je vrijeme u kojem otpadna voda biva zadržana u MBR-u i time u kontaktu s aktivnim muljem, što omogućuje sorpciju i biološku razgradnju.

$$\text{HRT} = \frac{\text{Volumen (L)}}{\text{Protok (L/min)}} \quad (1)$$

Niže vrijednosti HRT-a dovode do smanjenja volumena reaktora potrebnog za postizanje određene izvedbe uklanjanja. Također, smanjenjem HRT-a povećava se stupanj onečišćenja membrana u MBR-u. S druge strane, viši HRT, rezultira boljom izvedbom uklanjanja.

b) Karakteristike biomase, MLSS

MLSS (eng. *Mixed Liquor Suspended Solids*) predstavlja koncentraciju aktivnog mulja odnosno čvrstih tvari (mikroorganizmi, biološki nerazgradive tvari) suspendiranih u mješovitoj tekućini, obično izražena u gramima po litri (g/L).

$$\text{MLSS} = \frac{\text{masa mulja (g)}}{\text{volumen (L)}} \quad (2)$$

Mješovita tekućina je mješavina sirove otpadne vode i aktivnog mulja sadržana u bioreaktoru. MLSS se koristi za kontrolu u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda u procesu suspendiranog rasta. Mogućnost primjene visokovrijednih sadržaja krute tvari rezultira smanjenim dimenzijama što se smatra jednom od najvećih prednosti MBR tehnologije.

Kao što je već rečeno, MBR predstavljaju važnu tehničku mogućnost za obradu otpadnih voda i njihovu oporabu, kao vrlo kompaktan i učinkovit sustav za separaciju suspendiranih i koloidnih čestica. Kao takav pruža postizanje visoko kvalitetnih dezinficiranih otpadnih voda. Ključ prednosti MBR sustava je potpuno zadržavanje biomase u reaktoru koji odvaja vrijeme zadržavanja mulja (SRT) od HRT-a, dopuštajući povećanje koncentracije biomase u reakcijskom bazenu. Glavne prednosti MBR-a su visoko kvalitetan efluent, visoki kapacitet punjenja, jednostavno rukovanje, jednostavno podešavanje, manji HRT, duži SRT, manji prostorni zahtjevi za reakcijske bazene te manje količine otpadnog mulja.

Unatoč svim prednostima MBR-a, njegova široko rasprostranjena upotreba je ograničena visokim troškovima, kapitalnim i operativnim, uglavnom zbog membranskih instalacija i zamjena te velikih energetske zahtjeva. Nadalje, onečišćenje, začepljenje i blokiranje membranskih pora i stvaranje kolača na površini tijekom rada dovodi do smanjenja permeabilnosti membrane. Tradicionalne strategije za ublažavanje onečišćenja poput prozračivanja, fizičkog čišćenja (povratno pranje i relaksacija) i kemijskog čišćenja, ugrađene su u većinu MBR sustava kao standardne operativne strategije kako bi se ograničilo onečišćenje [19].

Alturki i sur. (2010) koristili su kombinaciju MBR-a i NF/RO procesa za uklanjanje organskih onečišćenja za potencijalnu indirektnu primjenu reciklirane vode. Rezultati su pokazali da MBR sustav učinkovito uklanja hidrofobne i biorazgradive organske spojeve. Ostali, uglavnom hidrofilni tragovi organskih spojeva učinkovito su uklonjeni NF/RO membranama [24].

Cartagena i sur. (2013) koristeći MBR-NF/RO obradu otpadne vode pokazali su da je dobivena visoka kvaliteta vode koja je prikladna za uporabu. Učinkovitost uklanjanja soli iznosila je više od 97%, ukupnog organskog ugljika 96%, nitrata 91% i ukupnog fosfora 99%. Također, dobivena je visoka učinkovitost uklanjanja većine mikropolutanata [11].

Falizi i sur. (2018) pokazali su da se otpadna voda obrađena MBR-om može koristiti u svrhu navodnjavanja prema dobivenoj pH vrijednosti i relativnoj koncentraciji natrija. Međutim, dobiveni visoki sadržaj ukupnih otopljenih anorganskih soli može negativno utjecati na rast biljaka. Nadalje, NF permeat ima umjerenu električnu provodnost, ali i visoku vrijednost natrija što nije prikladno za navodnjavanje. Vrijednost električne provodnosti dobivena RO obradom, pogodna je za navodnjavanje. Pokazano je da mješavina MBR efluenta i RO permeata u određenom omjeru može zadovoljiti tražene uvjete puno bolje nego kao pojedinačni produkti. Za ovu svrhu pronađena je najbolja opcija u omjeru 2:1 (RO permeat : MBR efluent) tražene kakvoće vode [10].

Bolzonella i sur. (2010) uklanjali su čvrste i hranjive tvari, teške metale i organske spojeve MBR-om. Dobili su visoko kvalitetan permeat, praktički bez krutih tvari koji je prikladan za uporabu. Uklonjena je većina hranjivih tvari, teških metala i organskih zagađivala. Također, dioksini, furani i poliklorirani bifenili prisutni su u koncentracijama ispod granice detekcije. Lako uklonjivi metali s učinkovitosti uklanjanja >75% bili su Al, Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Sn i V. Metali koji su djelomično uklonjeni s učinkovitosti od 40 - 60% obuhvaćaju Co, Mn, Pb i Zn, a pod metale koji su bili teški za ukloniti s djelotvornosti uklanjanja manjom od 25% spadaju As, B i Se. Nadalje, ovaj rad pokazao je da ultrafiltracijske membrane uklanjaju visoke razine ukupnih koliforma i *Escherichiu coli* iz efluenta [25].

Bunani i sur. (2013) nanofiltracijskim metodama pri tlaku od 10 bar obrađivali su komunalnu otpadnu vodu prethodno tretiranu biološkim metodama za ponovnu upotrebu. U tu svrhu, koristili su tri različite NF membrane, CK, NF90 i NF270. Rezultati su pokazali da membrana NF90 može proizvesti najkvalitetniju vodu u odnosu na druge dvije membrane.

Uklanjanje soli kao i električne otpornosti bilo je najbolje kod NF90 membrane s čak 90,3% odnosno 89%. Uklanjanje ukupnog organskog ugljika (TOC) najbolje je pokazala NF270 membrana s 88%, 86% kod NF90 membrane, dok je za CK membranu taj rezultat bio najniži i iznosio je 79,8%. Iz tih rezultata može se reći da se uklanjanje TOC-a ne odnosi samo na mehanizam pro sijavanja već i na druge mehanizme kao što je učinak naboja koji može sudjelovati u njegovom odbijanju. Prema dobivenim rezultatima, zaključeno je da NF može biti potencijalna metoda za oporabu biološki tretirane komunalne otpadne vode, u svrhu navodnjavanja [26].

Bunani i sur. (2014) pročišćavali su sekundarno obrađenu komunalnu otpadnu vodu reverzno osmotskim membranama. Primijenjena je RO membrana za bočatu (AK-BWRO) i morsku vodu (AD-SWRO) pri tlaku od 10 bar, dok je AD-SWRO membrana testirana i na 20 bar. Električna provodnost, salinitet, kemijska potrošnja kisika (KPK), TOC i boja uklonjene su kod AK-BWRO membrane s prosječnim vrijednostima od: 94,6%, 95,2%, 85,8%, 76,4% i 91,3%. Vrijednosti za navedene parametre kod AD-SWRO membrane iznosili su: 98,3%, 98,3%, 84,6%, 69,7% i 86,6%. Osim za TOC, AD-SWRO membrana pokazala je slične rezultate pri tlaku od 10 i 20 bar. Iako je njihova učinkovitost uklanjanja slična, pokazano je da se ove dvije membrane razlikuju u protoku koji je za AK-BWRO membranu iznosio 38 L/(m² h), dok za AD-SWRO pri tlaku od 10 bar iznosi 3,82 L/(m² h), a 14,8 L/(m² h) za 20 bar. Kakvoća vode procijenila se na osnovi saliniteta, električne provodnosti, specifične ionske toksičnosti i ostalih parametara. Rezultati su pokazali da je miješanje 20-30% sekundarno obrađenog efluenta i 80-70% RO permeata dobra strategija za smanjenje neželjenih komponenata u obrađenoj vodi za oporabu za navodnjavanje u poljoprivredi [27].

Melin i sur. (2006) uspoređivali su obradu otpadnih voda konvencionalnom metodom pomoću aktivnog mulja (CAS) i MBR-om. Pokazali su da uklanjanje Cu, Zn, fekalnih koliforma, ukupnih koliforma i fekalnih streptokoka je puno bolje pomoću MBR-a nego li konvencionalnim metodama. Nadalje, anionski deterdženti i herbicidi se malo bolje uklanjaju MBR-om. Uklanjanje teških metala poput As, Cd, Cr, Hg, Ni i Pb jednako je s obje metode [28].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Komunalna otpadna voda

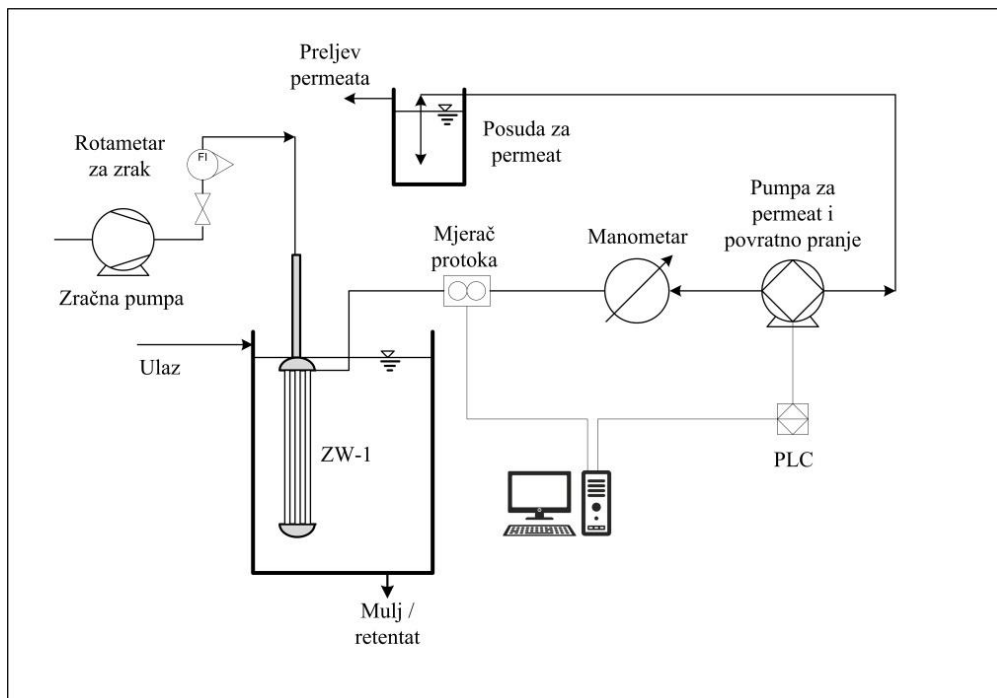
U ovom radu obrađivala se komunalna otpadna voda uzorkovana iz pročištača otpadnih voda aglomeracije Čakovec (Međimurske vode d.o.o.) prikazan na Slici 7. Pod sustav odvodnje otpadnih voda aglomeracije Čakovec spadaju Grad Čakovec, naselja Savska Ves, Šenkovec, Mihovljan, Mačkovec, Strahoninec, Nedelišće, Novo Selo Rok, Krištanovec, Ivanovec, Pribislavec, Knezovec, Dunjkovec, Pretetinec, Trnovec, Macinec, Črečan, Parag, Slakovec, G. Hrašćan, G. Kuršanec, Pušćine, Brezje, Lopatinec, Slemenice, Žiškovec, Zasadbreg, dio Vučetinca i dio Pleškovca. Komunalne otpadne vode gospodarstva i kućanstva, tehnološke otpadne vode gospodarstva te oborinske otpadne vode s površina prometnica i ostalih slivničkih površina, odvođe se zajedničkim kanalizacijskim sustavom na pročištač otpadnih voda u Čakovcu. Udio industrijske otpadne vode u ispitivanoj komunalnoj vodi iznosi 1/3, dok preostale 2/3 dolaze iz kućanstva. Voda je uzorkovana nakon grubih rešetki i pjeskolova/mastolova kao što je označeno na Slici 7.



Slika 7. Pročištač otpadnih voda aglomeracije Čakovec

3.2 MBR

Prvi korak u obradi komunalne otpadne vode proveden je pomoću MBR-a. Primijenjen je integrirani MBR s uronjenim membranskim modulom gdje su reakcija i separacija povezane u jednoj jedinici. U reaktor radnog volumena 5 L uronjena je UF membrana u obliku šupljih vlakana unutar koje se prikuplja permeat. Smjer strujanja kod ovakvog tipa membrane naziva se izvana-unutra (engl. *inside-out*). Zbog primijenjenog podtlaka, membrana usisava ulaznu otopinu koja se prolazeći kroz vlakna pročišćava. Pročišćena otopina prolazi kroz središnju cijev te tako izlazi iz membrane čime dobivamo permeat. Protok je mjeren s mjerачem protoka Cole Parmer (C3290843). Na Slici 8 prikazana je shema MBR-a.



Slika 8. Shema MBR-a

3.2.1 Membrana

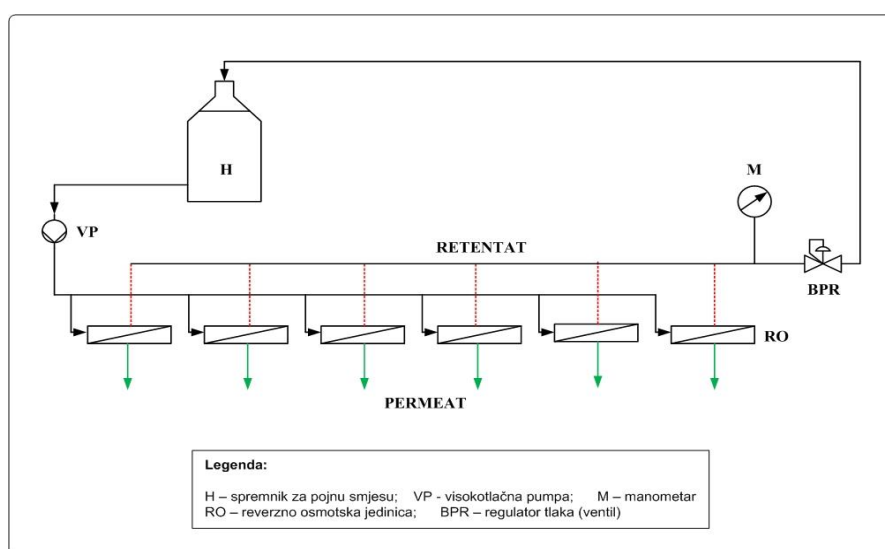
Ispitivanje je provedeno UF membranom sa šupljikavim vlaknima, ZeeWeed 1 (ZW-1) proizvođača GE Water & Process Technologies (Mađarska). Nominalni promjer ZW-1 membrane iznosi $0,02 \mu\text{m}$, a površina $0,047 \text{ m}^2$. Navedena membrana koristi se za optimalno uklanjanje čestica, bakterija i virusa. Membrana pruža visoku mehaničku stabilnost i otpornost na razne kemikalije. Karakteristike ZW-1 membrane prikazane su u Tablici 2.

Tablica 2. Svojstva ispitivane membrane prema proizvođaču

Svojstvo	
radni tlak [kPa]	-90 do 90
maksimalna temperatura [°C]	40
dozvoljena pH vrijednost	5,0-10,0
promjer pora [μm]	0,02
pH rang čišćenja	2,0-12,0
maksimalna koncentracija klora pri čišćenju [mg/L]	1,00
dozvoljeni fluks [m^3/dan]	55-110
materijal	Polivinildenfluorid (PVDF)
MWCO [Da]	200 000

3.3 NF/RO

Završna obrada efluenta ZW-1 membrane provedena je na laboratorijskom RO uređaju. Uređaj se zasniva na principu filter preše u kojem je paralelno spojeno šest RO jedinica. Ravne membrane smještene su i pričvršćene unutar okvira od nehrđajućeg čelika u kojem se kontinuirano uvodi pojna smjesa koja se iz spremnika potiskuje visokotlačnom pumpom aksijalno preko površine membrane uz stalni prolaz permeata kroz membrane. Reverzno osmotski uređaj sa svojim sastavnim dijelovima prikazan je na Slici 9.



Slika 9. Shema laboratorijskog RO uređaja

3.3.1 Membrane

Ispitano je šest NF/RO membrana dobavljenih od Dow-Filmtec-a, SAD (XLE, NF90 i NF270) i GE Water & Process Technologies, Nizozemska (DK, HL i DL). Nanofiltracijske membrane korištene u ovom radu bile su NF90, NF270, DK, HL i DL, dok je XLE membrana reverzno osmotska. U Tablici 3 prikazane su karakteristike membrana definirane od strane proizvođača, dok se fluks permeata odnosi na rezultate dobivene u ovom radu.

Tablica 3. Karakteristike ispitivanih NF/RO membrana od strane proizvođača

Membrana	Vrsta polimera	Najveći radni tlak / bar	Najveća temperatura / °C	Dozvoljen pH raspon (25 °C)	Fluks ±S.D.^a / L/(m² h)	MWCO^b / Da
DK	n.d.	40	80	2-10	45,17 ± 7,80	150-300
HL	n.d.	40	50	3-9	136,77 ± 21,52	150-300
NF90	poliamidni sloj	41	45	2-11	103,96 ± 7,15	100-200
DL	poliamidni sloj	40	80	2-10	101,52 ± 6,15	~200
XLE	poliamidni sloj	41	45	2-11	94,60 ± 4,54	100
NF270	poliamidni sloj	41	45	2-11	186,98 ± 9,19	150-300

a - protok vode pri $p=12,0$ bar

b – iz literature: [29-31]

n.d. - nije dostupno

S.D. - standardna devijacija (N=4)

3.4 Postupak i uvjeti rada

3.4.1 Direktna obrada

Otpadna voda najprije je podvrgnuta direktnoj obradi bez mulja, aeracije i povratnog pranja. 5 L otpadne vode stavljeno je u reaktor i obrađivano pri različitim podtlakovima (-0,20, -0,10 i -0,05 bar). ZW-1 modul uronjen je u 5 L vode i permeat se prikupljao unutar vlakana. Otpadna voda ulazi u membranu s vanjske strane, a zatim kroz unutrašnju cijev izlazi kao permeat. Na samom početku uzet je uzorak ulazne otopine za analizu. Voda je obrađivana 3 h, a nakon svakog sata uzet je permeat. Mjerena je mutnoća, električna provodnost (κ), pH, ukupni organski ugljik (TC), ukupni anorganski ugljik (IC), otopljeni organski ugljik (DOC) te KPK. Nakon obrade, membrana je oprana otopinom natrijeva hipoklorita (300 mg/L) u trajanju od 30 min, a zatim je isprana demineraliziranom vodom.

3.4.2 Obrada s povratnim pranjem

Postupak i uvjeti rada bili su isti kao kod direktne obrade pri čemu je dodano još i povratno pranje u svrhu čišćenja odnosno smanjenja blokiranja membrane. Kod ovog postupka, obrada je trajala 10 min pri podtlakovima od -0,20, -0,10 i -0,05 bar, a zatim je uslijedilo povratno pranje u trajanju 1 min pri tlakovima od 0,25, 0,15 i 0,075 bar. Ukupna obrada trajala je 3 h, a uzorkovanje se provodilo nakon svakog sata mjerenja. Mjerena je mutnoća, električna provodnost, pH, TC, IC i DOC. Također, nakon obrade membrana je oprana kao u prethodnom postupku.

3.4.3 Obrada s aktivnim muljem

Kod ove obrade, u reaktor je najprije stavljen mulj koji je zatim izložen aeraciji čija je brzina iznosila 13 L/min. Nakon aeracije, u reaktor je stavljeno 5 L otpadne vode i obrađivano pri različitim podtlakovima (-0,20, -0,10 i -0,05 bar) pri čemu je HRT iznosio 2,10 h, 4,42 h i 9,26 h. Pri navedenim radnim podtlakovima iznosi tlakova za povratno pranje iznosili su 0,25, 0,15 i 0,080 bar. Uzorci za analizu prikupljeni su svakih sat vremena te se za njih određivala mutnoća, κ , pH, TC, IC i DOC. Ulaznom i zbirnom uzorku provedena je još kvalitativna i kvantitativna analiza kationa, aniona i metala, te je mjeren KPK. Ovisno o podtlaku, obrada je trajala 5 h, 7,5 h te 10 h. Također, uzeto je 20 mL mulja te vakuumski filtrirano, sušeno 1 h na 105 °C i izvavano. Filtracija se provodila kroz stakleni filter papir tvrtke Pall (Mexico), promjera 47 mm. Prije filtracije, filter papir je sušen 1 h u eksikatoru te vagan. Koncentracija mulja bila je između 8,91 i 11,9 g/L.

3.4.4 NF/RO obrada

Prije provedbe NF/RO obrade, membrane su izrezane na odgovarajuće dimenzije, čija je površina iznosila 11,0 cm², te su potom smještene u membranske jedinice. Membrane su najprije tlačno obrađene pri 15 bar u trajanju od 1 h s ciljem stabilizacije protoka membrana. Nakon tlačne predobrade, protok se pratio 1 h na radnom tlaku od 12 bar. Provedena je karakterizacija membrana s natrijevim kloridom (NaCl) u trajanju od 30 min. Pripremljena otopina NaCl (500 mg/L) kontinuirano se uvodila putem spremnika za ulaznu smjesu. Za navedenu otopinu izmjereni su protoci i koncentracije permeata i ulaznih otopina te izračunat koeficijent zadržavanja (R_f). Sposobnost zadržavanja membrane izražena koeficijentom zadržavanja otopljene tvari R_f računao se prema navedenoj jednadžbi:

$$R_f = \frac{\gamma_{ul} - \gamma_p}{\gamma_{ul}} \quad (3)$$

gdje je γ_{ul} koncentracija tvari u pojnoj smjesi, a γ_p koncentracija tvari u permeatu. Nakon karakterizacije membrana NaCl-om, membrane su isprane s 10-ak L demineralizirane vode pri radnom tlaku od 12 bar. Slijedila je obrada efluenta ZW-1 membrane pri 12 bar u trajanju od 3 h. Protok se pratio svakih 30 min dok su permeati ispitivanih NF/RO membrana uzorkovani u trećem satu mjerenja. Nakon obrade ponovno su se određivali isti fizikalno-kemijski parametri kao i kod obrade sa ZW-1 membranom.

3.5 Analitičke metode

Analize su napravljene prema standardnim metodama (APHA/AWWA/WEF, 1995.) [32], te uključuju mjerenje pH vrijednosti, mutnoće, κ , KPK, IC-a, TC-a, DOC-a te koncentracije kationa (kalcijevih, magnezijevih, natrijevih, amonijevih i kalijevih iona) i aniona (fluoridnih, kloridnih, nitritnih, nitratnih, fosfatnih i sulfatnih iona) pomoću ionske kromatografije. pH vrijednosti i električna provodnost [κ , $\mu\text{S}/\text{cm}$] uzoraka mjerene su uz pomoć multimetra HandyLab 680 (SI Analytics, Njemačka).

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

Pomoću analizatora ugljika TOC-V_{ws} (Shimadzu, Japan) određivala se masena koncentracija ugljika [mg C/L]. Tijekom rada pratili su se TC i IC, te je na temelju njihovih vrijednosti izračunat DOC (DOC = TC – IC). Uzorci ulaznih otopina za analizu DOC-a te koncentracije kationa i aniona filtrirani su kroz celulozno acetatne filtre ChromafilXtra CA-45/25 (Macherey-Nagel, Njemačka) veličine pora 0,45 μm .

Pomoću ionskog kromatografa DIONEX ICS-3000 (ThermoFischerScientific, SAD) provedena je kvalitativna i kvantitativna analiza kojima je određena prisutnost kationa (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , K^+) i aniona (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}).

Za određivanje koncentracija elemenata u tragovima, korištena je masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS, Element 2, Thermo Finnigan, Bremen, Njemačka). Uzorci za analizu su pripremljeni u prethodno očišćenim polietilenskim tubama dodavanjem 100 μL koncentrirane HNO_3 i 50 μL unutarnjeg standarda u 5 mL alikvota uzorka.

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.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1 Komunalna otpadna voda

Uzorci komunalne otpadne vode okarakterizirani su detaljno i svi praćeni parametri prikazani su u Tablici 4.1. zajedno sa zakonskim regulativama vodećih svjetskih organizacija. Tijekom rada, i za ulaznu otopinu, praćeni su mutnoća, κ , pH, TC, IC, DOC, KPK, koncentracije aniona, kationa i metala. S obzirom da je ulazna otopina bila realan uzorak komunalne otpadne vode, sklon promjenama, prije svakog pokusa se analizirao i u Tablici 4.1. prikazani su parametri za svaki pokus. Budući da u hrvatskom zakonodavstvu ne postoje regulative za navodnjavanje, dan je pregled reguliranih parametara Australije te vodećih svjetskih organizacija vezanih za očuvanje okoliša, tj. Agencija za zaštitu okoliša Sjedinjenih Američkih država (engl. *United States Environmental Protection Agency* – US EPA) i Organizacija za prehranu i poljoprivredu (engl. *Food and Agriculture Organization of the United Nations* – FAO).

Usporedbom parametara komunalne otpadne vode i propisanih regulativa, vidljivo je da komunalna otpadna voda ne zadovoljava sve uvjete za upotrebu u svrhu navodnjavanja bez prethodne obrade. Gledajući sva tri ulaza, mutnoću je potrebno smanjiti i to za oko 84%, 65%, 98%. Prema FAO, maksimalna dozvoljena vrijednost električne provodnosti je 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, dok prema USEPA i Australiji ta vrijednost iznosi 700 odnosno 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, te je gledajući te vrijednosti, također potrebno smanjenje. Obzirom da prema FAO, maksimalna dozvoljena vrijednost KPK iznosi 100 mg/L, dobiveni su rezultati unutar granica. Eksperimenti su rađeni s realnom komunalnom otpadnom vodom i nije se moglo utjecati na opterećenje otpadne vode. U vremenu kada su rađeni ovi eksperimenti otpadna voda je bila manje opterećena te su KPK vrijednosti bile uglavnom ispod vrijednosti navedenih u Tablici 4.1. Također, vidljivo je da je potrebno smanjenje kloridnih iona za oko 87%, ukoliko se gleda prema australskoj regulativi. Nadalje, potrebno je smanjenje sulfatnih iona za oko 21% i kalcijevih iona za oko 16% prema USEPA. Obzirom da su ostali parametri ispod danih regulativa, dodatna je obrada uvijek dobro došla kako bi se smanjio njihov utjecaj na okoliš.

Tablica 4.1 Parametri komunalne otpadne vode i zakonske regulative o navodnjavanju prema US EPA, Australiji i FAO.

Parametar	Ulaz 1	Ulaz 2	Ulaz 3	US EPA	Australija	FAO
Mutnoća, NTU	12,1	5,66	97,6	2	2	-
κ , $\mu\text{S}/\text{cm}$	787	785	792	700	200	3000
pH	7,38	7,49	7,65	6,5 – 8,4	5 – 8,5	6 – 8
TC, mg/L	104,3	100,1	99,71	-	-	-
IC, mg/L	76,58	75,67	74,85	-	-	-
DOC, mg/L	27,72	24,43	24,86	-	-	-
KPK, mg O ₂ /L	57,8	40,9	53,1	-	-	100
Anioni, mg/L						
F ⁻	0,189	0,138	0,131	1	-	1
Cl ⁻	37,36	38,26	37,05	142	5	1065
NO ₂ ⁻	0,233	-	-	-	*	-
NO ₃ ⁻	0,498	0,999	0,827	5	*	140
PO ₄ ³⁻	2,261	3,213	2,983	5	10	194
SO ₄ ²⁻	31,80	31,95	32,02	25	-	960
Kationi, mg/L						
Na ⁺	26,59	27,09	26,33	69	-	920
NH ₄ ⁺	11,39	12,53	13,15	75	*	-
K ⁺	7,16	7,128	6,911	-	-	78
Mg ²⁺	18,89	18,89	18,88	50	-	61
Ca ²⁺	119,28	119,6	119,53	100	-	400

*dozvoljena koncentracija NH₄⁺, NO₂⁻ i NO₃⁻ izražena je ukupnom koncentracijom dušika (50 mg/L)

4.2 MBR

Cilj ovog rada bio je obraditi komunalnu otpadnu vodu membranskim tehnologijama (MBR, NF i RO) kako bi se dobio prikladan produkt za njezinu uporabu u navodnjavanju. Prvi stupanj u obradi bio je upotreba MBR-a, pri različitim uvjetima, a u drugom stupnju efluent je obrađen s NF i RO. S obzirom na karakteristike komunalne otpadne vode najčešće upotrebljavana obrada je biološka te je prvi korak u ostvarivanju cilja ovog rada bio obrada MBR-om, što uključuje biološku obradu i UF membranu. U radu su ispitivani i uspoređeni

uvjeti rada pri HRT od 2,10; 4,42 i 9,26 h. Pokus je planiran tako da je obrada trajala minimalno 5 h odnosno do skupljanja dovoljne količine efluenta za NF i RO obradu.

HRT = 2,10 h

Pri podtlaku od -0,20 bara srednji protok je iznosio 39,76 mL/min (2,38 L/h, 506 L/(m² h)). S obzirom na ukupni volumen reaktora 5 L HRT za ovaj slučaj iznosio je 2,10 h. U Tablici 4.2. prikazani su mutnoća, pH, κ , TC, IC, DOC i KPK za ulaznu komunalnu otpadnu vodu te za efluent tijekom 5 h obrade. Zadnji podatak (5 h) predstavlja zbirni uzorak koji je dalje korišten za RO/NF obradu.

Tablica 4.2. Rezultati obrade s MBR-om pri HRT=2,10 h

Parametar	Ulaz	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h ^a
Mutnoća, NTU	12,12	0,35	0,19	0,16	0,23	0,33
κ , $\mu\text{S/cm}$	787	724	717	724	737	722
pH	7,38	7,63	7,67	7,69	7,7	7,85
TC, mg/L	104,3	68,63	72,75	75,01	73,82	73,27
IC, mg/L	76,58	52,51	57,35	60,1	57,21	57,66
DOC, mg/L	27,72	16,42	15,4	14,91	16,31	15,61
KPK, mg O ₂ /L	57,8	-	-	-	-	18,3
Anioni, mg/L						
F ⁻	0,189					0,180
Cl ⁻	37,36					37,62
NO ₂ ⁻	0,233					0,979
NO ₃ ⁻	0,498					63,91
PO ₄ ³⁻	2,261					0,954
SO ₄ ²⁻	31,80					37,16
Kationi, mg/L						
Na ⁺	26,59					26,32
NH ₄ ⁺	11,39					0,435
K ⁺	7,16					8,215
Mg ²⁺	18,89					17,81
Ca ²⁺	119,28					112,28

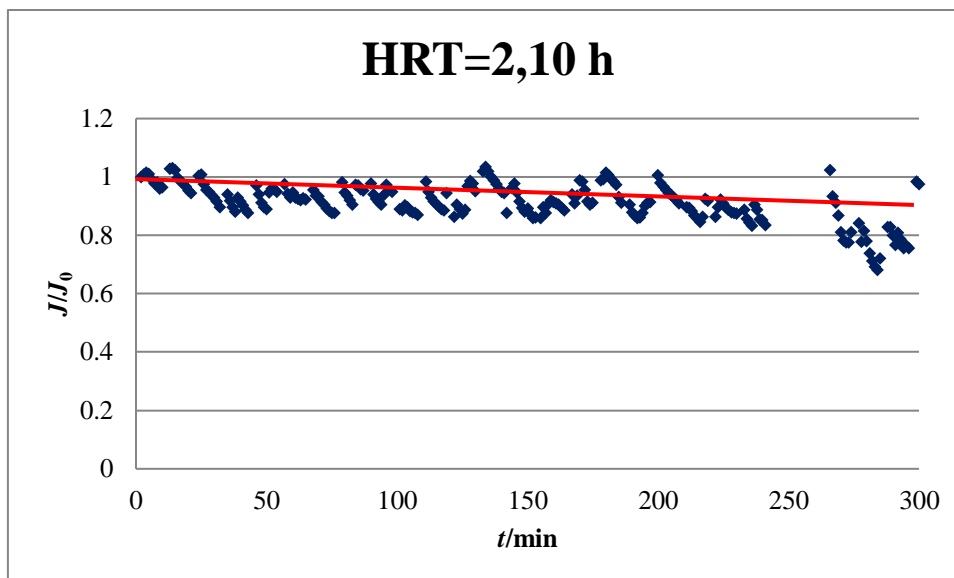
a - zbirni uzorak

Iz prikazanih rezultata, može se vidjeti da su TC i DOC smanjeni za 29,75% odnosno 43,69%. KPK je smanjen za 68,34%, a mutnoća za 97,28%. Veliko smanjenje mutnoće je bilo za očekivati jer se korištena UF membrana koristi za uklanjanje organskih tvari velike molekulske mase, suspendiranih čestica i koloida koji stvaraju veliku zamućenost. Vrijednosti koji su se pratili tijekom svih 5 h rada pokazuju stabilizaciju nakon drugog sata rada. Vidljiv je i blagi pad električne provodnosti za 8,25%, što je također za očekivati jer se s UF membranom ne uklanjaju soli.

Pokazatelj toga je i koncentracija aniona i kationa. Naime, od aniona jedino su fluoridi i fosfati smanjeni i to za 4,76% i 57,81%. Gledajući nitrata došlo je do porasta s 0,498 na 63,91 mg/L. Cartagena i sur. (2013) također bilježe rast nitrata s 8,4 na 110,7 mg/L nakon obrade MBR-om [11]. Nadalje, Xiao i sur. (2014) također dobivaju veće vrijednosti koncentracije nitrata u MBR efluentu [33]. Vrlo moguće da je razlog tome nitrifikacija, odnosno oksidacija amonijaka u nitrat preko nitrita. Točnije, prisutni mikroorganizmi oksidiraju amonijeve ione (NH_4^+) u prijelazni nitrit (NO_2^-), koji onda dalje oksidira u nitrat (NO_3^-). Također primijećeno je i povećanje koncentracije nitrita u efluentu. Racar i sur. (2017) obrađivali su otpadnu vodu SBR-om, te je pojavom nitrifikacije, a zatim denitrifikacije došlo do povećanja koncentracije nitrita [34]. Budući da su nitriti posrednici mnogih mikrobioloških metaboličkih reakcija, pa tako i denitrifikacije, očekivano je da će doći do povećanja koncentracije nitritnih iona jer dolazi do redukcije nitrata u nitrite [35].

Gledajući katione, koncentracija Na^+ smanjila se za 1,2%, NH_4^+ za 96,18%, Mg^{2+} za 5,72% te Ca^{2+} za 5,87%. Da UF membrane nisu učinkovite za uklanjanje i kationa, pokazali su Xiao i sur. (2014) koji su dobili vrlo niska zadržavanja Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} . Rezultati su pokazali da je obradom otpadne vode u kojoj su bile veće koncentracije kationa, dobiveno i veće zadržavanje navedenih kationa (34,13%, 41,74%, 15,81%, 56,21%) u odnosu na otpadnu vodu koja je bila manje opterećena (23,54%, 0%, 1,38%, 9,10%). Također, dobili su najveće uklanjanje NH_4^+ iona, što samo potvrđuje kako dolazi do njihove oksidacije s obzirom na aerobne uvjete rada [33].

Tijekom rada pratio se protok i na Slici 10 prikazan je protok tijekom 5 h obrade za $\text{HRT}=2,10$ h.



Slika 10. Graf normalizirane ovisnosti protoka o vremenu (HRT=2,10 h)

Iz grafa se može vidjeti da je povratno pranje često protok vraćalo do početne vrijednosti međutim ukoliko se pogleda trend protoka tijekom cijelih 5 h obrade vidi se da je protok pao za nekih 10%. U zadnjem je satu došlo do većeg pada protoka za oko 30%, ali se posljednim povratnim pranje on vraća na početnu vrijednost. Taj veliki pad je najvjerojatnije uzrokovan eksperimentalnom pogreškom. Naime, možda je došlo do promjene tlaka (zbog mjehurića zraka) što je automatski uzrokovalo značajniji pad protoka.

HRT = 4,42 h

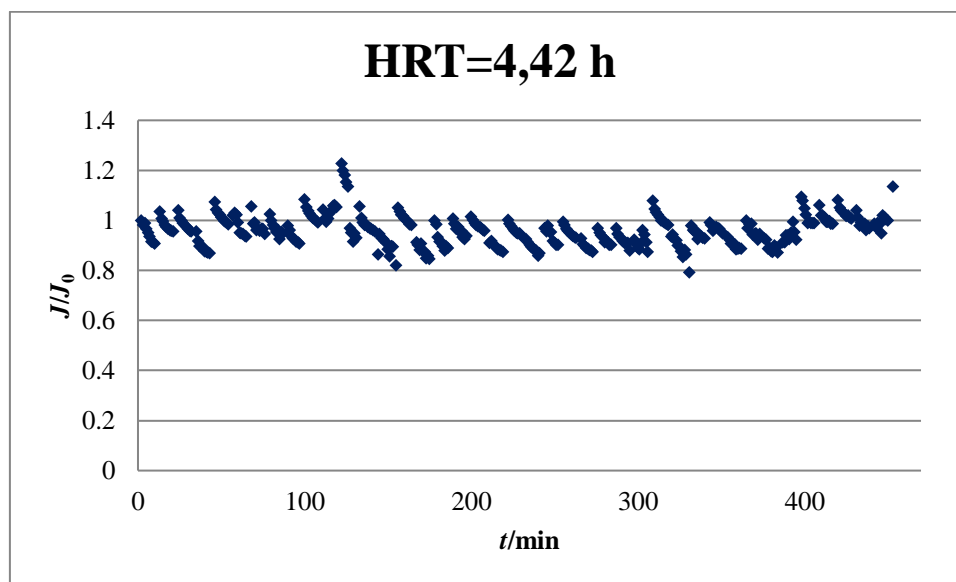
Srednja vrijednost protoka kod ove obrade iznosila je 18,84 mL/min (1,13 L/h, 240,4 L/(m² h)), te je prema tome izračunati HRT iznosio 4,42 h. Dakle, s obzirom na prethodnu obradu, smanjenjem tlaka dobilo se veće vrijeme zadržavanja otpadne vode u reaktoru. Kako bi se vidio utjecaj promjene tlaka, a samim time i vremena kontakta otpadne vode s aktivnim muljem, praćeni su isti parametri kao do sad, te je njihov prikaz dan u Tablici 4.3. U ovom pokusu TC i DOC, nakon 5 h, smanjeni su za 37,41% i 45,93% što je blago povećanje u usporedbi s kraćim HRT-om koji je iznosio 2,10 h. Dakle, povećanjem HRT-a došlo je i do većeg smanjenja navedenih parametara.

Tablica 4.3 Rezultati obrade s MBR-om pri HRT=4,42 h

Parametar	Ulaz	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	Zbirni
Mutnoća, NTU	5,66	0,29	0,15	0,23	0,14	0,18	0,18
κ , $\mu\text{S}/\text{cm}$	785	792	781	783	775	767	782
pH	7,49	7,61	7,71	7,7	7,73	7,96	7,89
TC, mg/L	100,1	54,78	58,22	61,41	60,68	62,65	60,13
IC, mg/L	75,67	39,64	45,29	45,75	47,05	49,38	47,12
DOC, mg/L	24,43	15,14	12,93	15,66	13,63	13,21	13,01
KPK, mg O ₂ /L	40,9	-	-	-	-	-	14,4
Anioni, mg/L							
F ⁻	0,138						0,123
Cl ⁻	38,26						38,67
NO ₂ ⁻	-						0,482
NO ₃ ⁻	0,999						150,7
PO ₄ ³⁻	3,213						7,912
SO ₄ ²⁻	31,95						40,65
Kationi, mg/L							
Na ⁺	27,09						27,27
NH ₄ ⁺	12,53						0,195
K ⁺	7,128						9,664
Mg ²⁺	18,89						20,37
Ca ²⁺	119,6						118,5

Ukoliko se usporede zbirni uzorci vidljivo je također poboljšano smanjenje praćenih parametara. Vrijednost TC-a za zbirni uzorak, nakon cjelokupne obrade iznosila je 60,13 mg/L, što je u odnosu na početnu vrijednost smanjenje od 39,93%. KPK je smanjen za 64,79%, a DOC za 46,75%. Kao i do sada, mutnoća je smanjena za vrlo visokih 96,82%, dok se električna provodnost zbirnog uzorka u odnosu na ulazni u ovom slučaju gotovo pa nije mijenjala. Također, pH vrijednost se neznatno povećala, te je uglavnom konstantna kao i u prethodnim obradama.

Tijekom ove obrade smanjena je koncentracija F^- za 10,87%. Kao u prethodnoj obradi i ovdje je vidljivo povećanje koncentracije NO_3^- i NO_2^- iona, dok se koncentracija NH_4^+ smanjila za čak 98,44% što samo potvrđuje da tijekom obrade dolazi do procesa nitrifikacije, a potom denitrifikacije. Primjećuje se smanjenje Ca^{2+} kationa za tek 0,92%. Prilikom obrade, mjeren je protok te je na Slici 11 prikazana ovisnost normaliziranog protoka o vremenu za ovu obradu.



Slika 11. Graf normalizirane ovisnosti protoka o vremenu (HRT=4,42 h)

Za razliku od prethodne obrade kada je HRT= 2,10 h, može se vidjeti da je protok tijekom cijele obrade konstantan, te da se nakon svakog povratnog pranja vratio na početni. U nekim trenucima obrade, primijećeno je da je nakon pranja membrane protok veći nego li na samom početku. Do povećanja protok došlo je na negdje 120 min obrade i moguće da je uzrokovano uzimanjem uzorka. Vjerojatno je tijekom uzimanja uzorka došlo do povećanja tlaka što je ujedno uzrokovalo i povećanje protoka. Najveći pad protoka iznosio je tek nešto više od 20%, neposredno prije povratnog pranja.

HRT = 9,26 h

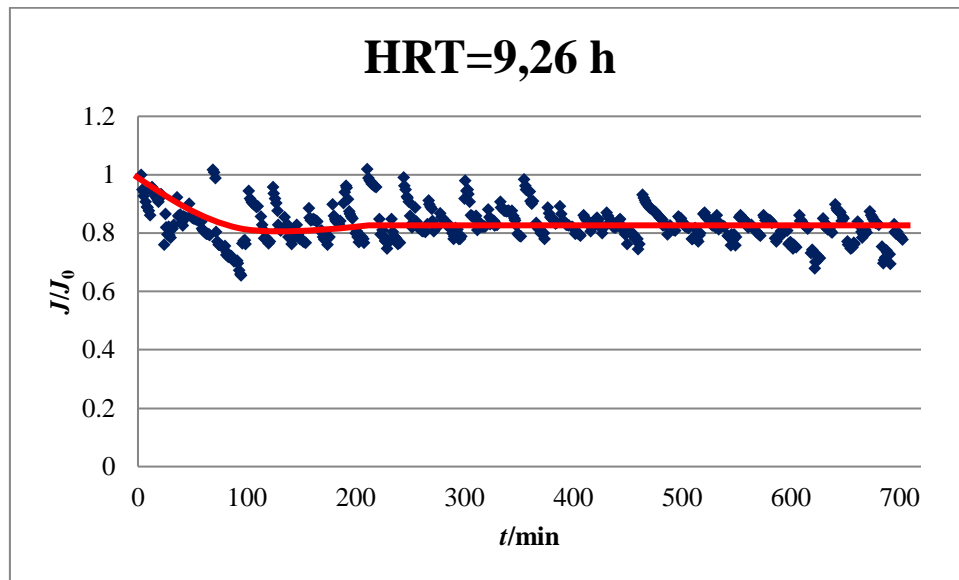
Kod najnižeg tlaka prosječan fluks iznosio je 9,08 mL/min (0,54 L/h, 114,9 L/(m² h)). Volumen reaktora se nije mijenjao te je smanjenjem tlaka odnosno protoka HRT povećan na 9,26 h što je bio i najveći HRT ispitavan u ovom radu. Pregled praćenih parametara ulazne otopine, efluenta tijekom 5 h rada i zbirne otopine dan je u Tablici 4.4.

Tablica 4.4 Rezultati obrade s MBR-om pri HRT=9,26 h

Parametar	Ulaz	1h	2h	3h	4h	5h	Zbirni
Mutnoća, NTU	97,56	0,26	0,18	0,19	0,21	0,29	0,33
κ , $\mu\text{S}/\text{cm}$	792	807	806	802	806	803	802
pH	7,65	7,74	7,67	7,73	7,75	7,7	7,83
TC, mg/L	99,71	45,68	46,31	47,2	48,25	47,33	47,49
IC, mg/L	74,85	33,86	34,8	35,89	35,96	35,91	36,47
DOC, mg/L	24,86	11,82	11,51	11,31	12,29	11,42	11,02
KPK, mg O ₂ /L	53,1	-	-	-	-	-	14,7
Anioni, mg/L							
F ⁻	0,131						0,145
Cl ⁻	37,05						38,73
NO ₂ ⁻	-						0,415
NO ₃ ⁻	0,827						207,1
PO ₄ ³⁻	2,983						16,33
SO ₄ ²⁻	32,02						42,03
Kationi, mg/L							
Na ⁺	26,33						27,41
NH ₄ ⁺	13,15						0,133
K ⁺	6,911						11,58
Mg ²⁺	18,88						21,49
Ca ²⁺	119,53						114,57

Mutnoća ulazne otopine bila je najviša do sad, te je ovom obradom smanjena za čak 99,66%. Vrijednost električne provodnosti se neznatno povećala, kao i pH. Ovom obradom pri -0,05 bar, rezultati pokazuju najveće uklanjanje organskog onečišćenja, te je tako vrijednost TC-a pala s 99,71 mg/L na 47,49 mg/L, što je smanjenje od 52,37%. Također, vrijednost DOC-a smanjena je za 55,67%, a KPK bilježi najveći pad u vrijednosti od 72,32%. Vani i sur. (2016) radeći u MBR-u volumena 5 L membranom sa šupljikavim vlaknima, pokazali su da se povećanjem HRT-a povećava i smanjenje KPK-a. Radili su pri HRT od 6, 8 i 12 h te je KPK smanjen za 75, 87 i 90% [36]. Prilikom ove obrade primijećeno je najveće povećanje koncentracije NO₃⁻ iona s 0,827 mg/L na čak 207,1 mg/L. Dakle, povećanjem HRT-a došlo je i do većeg povećanja koncentracije NO₃⁻ iona. Budući da je ova obrada najduže trajala, može

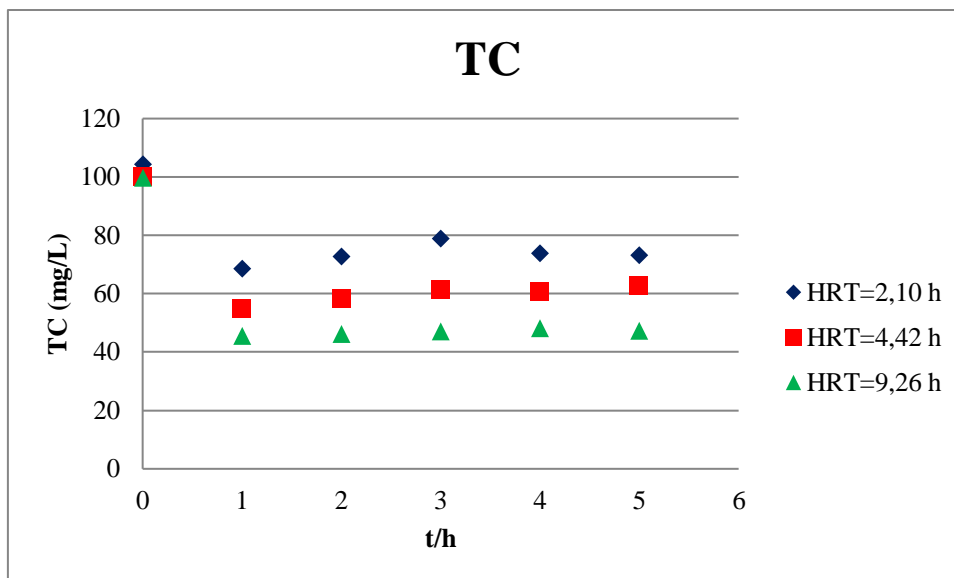
se reći da je i sam proces nitrifikacije i denitrifikacije najduže trajao što je rezultiralo i većom koncentracijom NO_3^- iona u zbirnom uzorku u odnosu na prethodne dvije obrade. Proporcionalno tome, ovdje je primijećeno i najveće zadržavanje NH_4^+ od čak 98,99%. Rezultati su pokazali i zadržavanje Ca^{2+} kationa za 4,15%. Na Slici 12 prikazan je normalizirani protok u ovisnosti o vremenu.



Slika 12. Graf normalizirane ovisnosti protoka o vremenu (HRT=9,26 h)

Gledajući graf, primjećuje se da se i ovdje povratnim pranjem održavao konstantan protok međutim ukoliko se pogleda protok tijekom svih 10 h obrade vidljivo je da je protok pao za nekih 20%. U početnih 100 min obrade protok je kontinuirano padao (do čak skoro 40%), unatoč povratnom pranju, no međutim u narednih 600 min se stabilizirao i srednji pad protoka je iznosio oko 20%. Uzrok ukupnog pada bio je najvjerojatnije najmanji tlak odnosno protok povratnog pranja. Dakle, potrebno je povećati tlak tijekom povratnog pranja što bi ujedno povećalo protok permeata koji se koristi za povratno pranje.

Nakon prikazanih rezultata obrade pri sve tri vrijednosti za HRT, dan je i grafički prikaz ovisnosti koncentracije ukupnog ugljika o vremenu za sve tri obrade radi lakše usporedbe (Slika 13).



Slika 13. Ovisnost koncentracije TC-a o vremenu za sve tri obrade

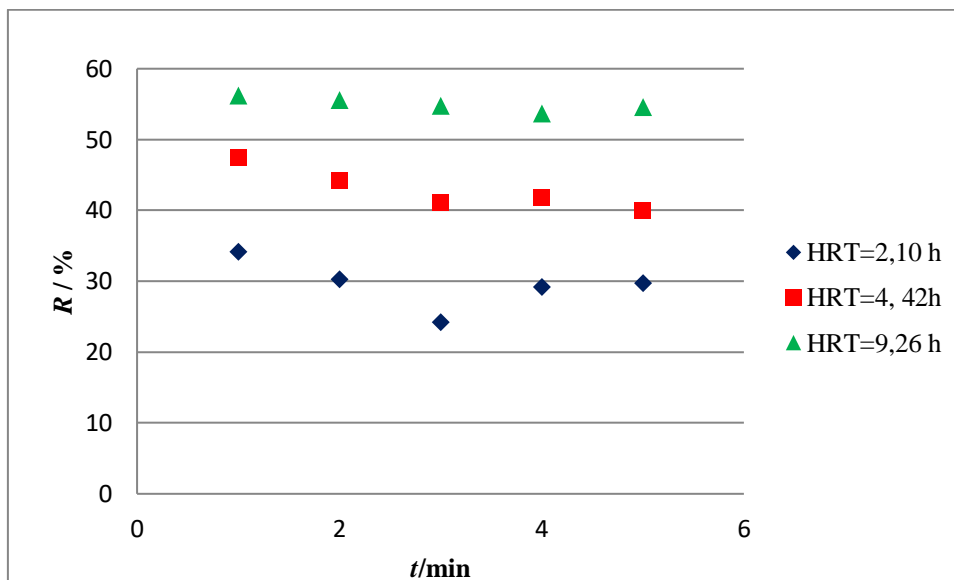
Vrijednost TC-a za sve ulazne otopine je bio dosta sličan tako da se može napraviti dobra usporedba. Graf pokazuje za sve uvjete rada konstantnost TC-a u efluentu. Također vidljivo je da povećanjem HRT-a dolazi do većeg smanjenja koncentracije ukupnog ugljika u efluentu. Tako je pri HRT-u od 2,10 h i 9,26 h srednja vrijednost TC-a bila 72,70 mg/L odnosno 46,95 mg/L što je poboljšanje od 22,7%. Dobiveni rezultati potvrđuju teorijsku pretpostavku da je povećanjem HRT-a bolja obrada odnosno izvedba uklanjanja. Isma i sur. (2014) su obrađivali sintetičku otpadnu vodu pri tri različita HRT (4, 8 i 12 h). Najbolje smanjenje KPK, BPK₅, ukupnih otopljenih tvari, NH₄⁺ i PO₄²⁻ bilo je pri najvećem HRT-u od 12 h, s vrlo visokim vrijednostima iznad 90% [37]. Faktor zadržavanja ukupnog ugljika za sve tri obrade prikazan je u Tablici 4.5. Također, na Slici 14. dan i je grafički prikaz dobivenih rezultata.

Tablica 4.5 Faktor zadržavanja ukupnog ugljika

t / h	R / %		
	HRT=2,10 h	HRT=4,42 h	HRT=9,26 h
1	34,20	47,48	56,20
2	30,25	44,18	55,60
3	24,25	41,1	54,75
4	29,22	41,82	53,73
5	29,75 ^a	39,93	54,62
zbirni	-	42,34	54,47

a - zbirni

Kod sve tri obrade, primijećuje se kako zadržavanje TC-a pada s vremenom, što se može pripisati blokiranju membrane, te smanjenjem učinkovitosti za uklanjanje. Najmanji pad zadržavanja uočen je kod obrade gdje je HRT=9,26 h (3,08%), dok je najveći pad bio kod prvog slučaja te iznosi 13,01%. Prikaz dobivenih rezultata dan je i grafički u ovisnosti o vremenu (Slika 14).



Slika 14. Ovisnost faktora zadržavanja o vremenu

Prema Slici 14. vrlo lako se može uočiti kako je najveće zadržavanje postignuto s najdužim vremenom zadržavanja, kao što je već prethodno objašnjeno. Otpadna voda je kod podtlaka od -0,05 bar bila najduže u kontaktu s aktivnim muljem, odnosno sva organska onečišćenja bila su duže izložena mikroorganizmima, što je rezultiralo boljom izvedbom uklanjanja.

U Tablici 4.6 prikazane su koncentracije metala u ulaznim i zbirnim uzorcima nakon MBR obrade. Također prikazane su maksimalno dozvoljene koncentracije prema FAO [38]. Prema dobivenim rezultatima, vidljivo je da se nakon obrade s UF membranom nisu uklonili metali, što je bilo i za očekivati obzirom na veličinu pora, te da se ta membrana koristi za uklanjanje velikih organskih molekula i suspendiranih čestica.

Tablica 4.6 Koncentracija metala (mg/L) u ulaznim i zbirnim uzorcima nakon MBR obrade

element	FAO	Ulaz 1	Zbirni 1	Ulaz 2	Zbirni 2	Ulaz 3	Zbirni 3
Al	5	0,012915	0,211992	0,016078	0,106181	0,023873	0,070661
As	0,1	0,000651	0,001102	0,000680	0,001964	0,000680	0,002062
Ba	-	0,029694	0,021105	0,028953	0,016239	0,028999	0,013346
Cd	0,01	0,000007	0,000046	0,000007	0,000024	0,000009	0,000024
Co	0,05	0,000374	0,000736	0,000449	0,001254	0,000496	0,001502
Cr	0,1	0,000199	0,000500	0,000182	0,000574	0,000162	0,000833
Cs	-	0,000043	0,000023	0,000034	0,000019	0,000034	0,000020
Cu	0,2	0,000879	0,010087	0,000635	0,011514	0,000789	0,015218
Fe	5,0	0,053834	0,024992	0,048399	0,020456	0,044132	0,020022
Li	2,5	0,003147	0,002947	0,003188	0,003089	0,002994	0,003011
Mn	0,2	0,034020	0,008390	0,033014	0,002005	0,018001	0,001573
Mo	0,01	0,000564	0,001919	0,000696	0,002219	0,000721	0,002126
Ni	0,2	0,000767	0,005252	0,000698	0,005176	0,000722	0,006289
Pb	-	0,000382	0,001518	0,000271	0,001152	0,000278	0,001026
Rb	-	0,003863	0,004676	0,003925	0,004925	0,003936	0,005570
Sb	-	0,001650	0,000971	0,001712	0,001055	0,001726	0,000809
Sn	-	0,000030	0,000133	0,000037	0,000141	0,000049	0,000402
Sr	-	0,229470	0,214609	0,230186	0,210127	0,230958	0,205006
Ti	-	0,000143	0,000167	0,000169	0,000184	0,000165	0,000226
Tl	-	0,000044	0,000033	0,000028	0,000029	0,000022	0,000025
U	-	0,001516	0,002707	0,001689	0,002359	0,001690	0,001677
V	0,1	0,000330	0,003637	0,000359	0,004389	0,000449	0,003389
Zn	2,0	0,009255	0,057775	0,004358	0,032904	0,004742	0,033615

4.3 NF / RO obrada

Nakon obrade aktivnim muljem, uslijedila je obrada dobivenog efluenta NF i RO membranama. Praćeni su parametri kao i kod prethodnih obrada, te su prikazani u Tablicama 4.7 - 4.9. Ulazni uzorak kod ove obrade bio je zbirni uzorak nakon obrade MBR-om.

Tablica 4.7 Rezultati obrade efluenta HRT=2,10 h

Efluent HRT=2,10 h							
Parametar	Ulaz	DK	HL	NF90	DL	XLE	NF270
Mutnoća, NTU	0,33	0,19	0,29	0,29	0,23	0,22	0,18
κ , $\mu\text{S}/\text{cm}$	722	212	543	43,9	387	50,6	322
pH	7,85	7,68	8,28	7,98	7,88	7,31	7,73
TC, mg/L	73,27	13,05	50,73	2,37	29,88	2,52	20,93
IC, mg/L	57,66	10,93	41,25	1,80	25,52	1,95	18,57
DOC, mg/L	15,61	2,12	9,48	0,58	4,36	0,57	2,36
KPK, mg O ₂ /L	18,3	4,57	10,6	4,05	5,07	4,04	4,02
Anioni, mg/L							
F ⁻	0,180	0,040	0,112	-	0,055	-	0,049
Cl ⁻	37,62	16,42	36,31	2,109	26,34	3,166	22,53
NO ₂ ⁻	0,979	0,532	0,978	0,161	0,739	0,245	0,796
NO ₃ ⁻	63,91	39,97	62,98	11,46	51,50	13,37	58,54
PO ₄ ³⁻	0,953	1,471	-	-	-	-	-
SO ₄ ²⁻	37,16	0,539	11,99	0,285	2,334	0,405	0,363
Kationi, mg/L							
Na ⁺	26,32	22,34	29,80	4,239	23,67	4,719	18,78
NH ₄ ⁺	0,435	0,060	0,045	0,025	0,113	0,116	0,132
K ⁺	8,212	5,989	8,419	1,221	6,85	1,710	5,354
Mg ²⁺	17,81	1,789	13,28	0,340	6,221	0,493	3,369
Ca ²⁺	112,97	16,69	84,18	2,40	48,00	2,78	43,42

Gledajući rezultate koncentracija aniona, da se primijetiti da su sve membrane osim DK uklonile fosfate do vrijednosti ispod granica detekcije uređaja. Također, NF90 i XLE membrana uklonile su fluoride ispod granice detekcije. Kloridi su kod NF90 i XLE membrane uklonjeni za 94,39% i 91,58%, što je bilo za očekivati jer je NF90 gusta nanofiltracijska

membrana dok je XLE reverzno osmotska sa sposobnošću visokog uklanjanja monovalentnih iona. Dobivene koncentracije nakon uklanjanja ovim membranama zadovoljavaju zakonsku regulativu prema Australiji. Ove membrane pokazale su najbolje uklanjanje nitrita i nitrata s više od 80%. Slične rezultate dobili su Racar i sur. (2017) za iste membrane sa zadržavanjem NO_3^- (>79%) i NO_2^- (>77%) [34]. Nadalje, koncentracija sulfata smanjenja je kod svih membrana u visokom postotku. Najbolje uklanjanje pokazale su nanofiltracijske membrane NF90 (99,23%) i NF270 membrana (99,02%). Najslabije rezultate pokazala je XLE membrana s 98,91%. Općenito, najslabije uklanjanje aniona i kationa pokazale su HL, DL i NF270 membrana, što je bilo za očekivati obzirom da su to rahle NF membrane s većom MWCO vrijednosti. Racar i sur. (2017) dobili su najniže zadržavanje NO_2^- (<3,3%), NO_3^- (0%), NH_4^+ (<9,5%) NF270 membranom [34]. Sert i sur. (2017) pokazali su da je DL membrana uklonila NO_2^- (38%), NO_3^- (22,7%), NH_4^+ (55,9%), a HL membrana NO_2^- (6,7%), NO_3^- (23,5%), NH_4^+ (59,6%) [39].

Od kationa, najslabije je uklonjen natrij, samo su XLE i NF90 membrana smanjile koncentraciju s 26,32 mg/L na 4,239 mg/L odnosno 4,719 mg/L što odgovara zadržavanju većem od 80%. Amonijevi ioni smanjeni su u vrlo visokom postotku za sve membrane pri čemu je NF270 pokazala najniže uklanjanje s faktorom zadržavanja od 70%. Magnezij je najlošije uklonjen nanofiltracijskim membranama, HL (25,44%) i DL (65,07%), dok su NF90 i XLE i ovdje pokazale odlično uklanjanje za 98,09% odnosno 97,23%. Slično tome, i koncentracija kalcija je smanjena s NF90 membranom za 97,88%, XLE membrana dala je gotovo identičan rezultat, odnosno smanjenje za 97,54%. Najslabije uklanjanje kalcija bilo je s HL membranom (25,48%), no i ta vrijednost od 84,18 mg/L odgovara regulativi prema US EPA.

Tablica 4.8 Rezultati obrade efluenta HRT=4,42 h

Efluent HRT=4,42 h							
Parametar	Ulaz	DK	HL	NF90	DL	XLE	NF270
Mutnoća, NTU	0,18	0,10	0,26	0,32	0,20	0,32	0,26
κ , $\mu\text{S}/\text{cm}$	782	236	306	77	416	54,1	378
pH	7,89	7,68	7,69	7,41	7,76	7,4	7,79
TC, mg/L	60,13	9,40	14,00	2,51	22,19	1,61	18,51
IC, mg/L	47,12	7,99	11,81	2,04	18,92	1,19	15,99
DOC, mg/L	13,01	1,41	2,19	0,47	3,27	0,42	2,52
KPK, mg O ₂ /L	14,40	1,80	3,30	1,31	2,40	2,81	3,20
Anioni, mg/L							
F ⁻	0,123	-	0,034	-	0,059	-	0,045
Cl ⁻	38,67	14,12	18,00	3,072	24,73	1,884	21,94
NO ₂ ⁻	0,482	0,217	0,313	0,118	0,403	-	0,384
NO ₃ ⁻	150,7	70,63	87,34	26,44	107,0	7,81	104,7
PO ₄ ³⁻	7,912	-	-	-	-	-	-
SO ₄ ²⁻	40,65	0,301	0,648	0,359	3,404	0,274	0,950
Kationi, mg/L							
Na ⁺	27,27	24,47	22,15	6,144	22,06	6,510	21,67
NH ₄ ⁺	0,195	0,102	0,090	0,048	0,033	0,177	0,051
K ⁺	9,664	7,489	7,420	2,420	7,081	2,577	7,315
Mg ²⁺	20,37	1,395	3,674	0,781	7,583	0,984	3,839
Ca ²⁺	118,50	15,10	29,27	6,04	49,98	6,35	46,33

I kod obrade efluenta gdje je HRT=4,42 h, fosfati su uklonjeni do koncentracije ispod granice detekcije uređaja. Također, fluoridi su reducirani ispod granice detekcije uređaja kod DK, NF90 i XLE membrane. Da se primijetiti visoko uklanjanje nitrata kod NF90 membrane (82,45%) i XLE (94,82%), dok su ostale membrane smanjile koncentraciju tek za 29-53%. Koncentracija NO₂⁻ pomoću NF membrana uklonjena je od 16-54%, osim NF90 membrane koja je smanjila nitrite za 75%, dok je koncentracija nakon obrade XLE membranom, ponovno ispod granica detekcije uređaja. Sulfati su kao i kod prethodnih rezultata uklonjeni u vrlo visokom postotku gdje je najniže uklanjanje postignuto DL membranom (>90%), te kao

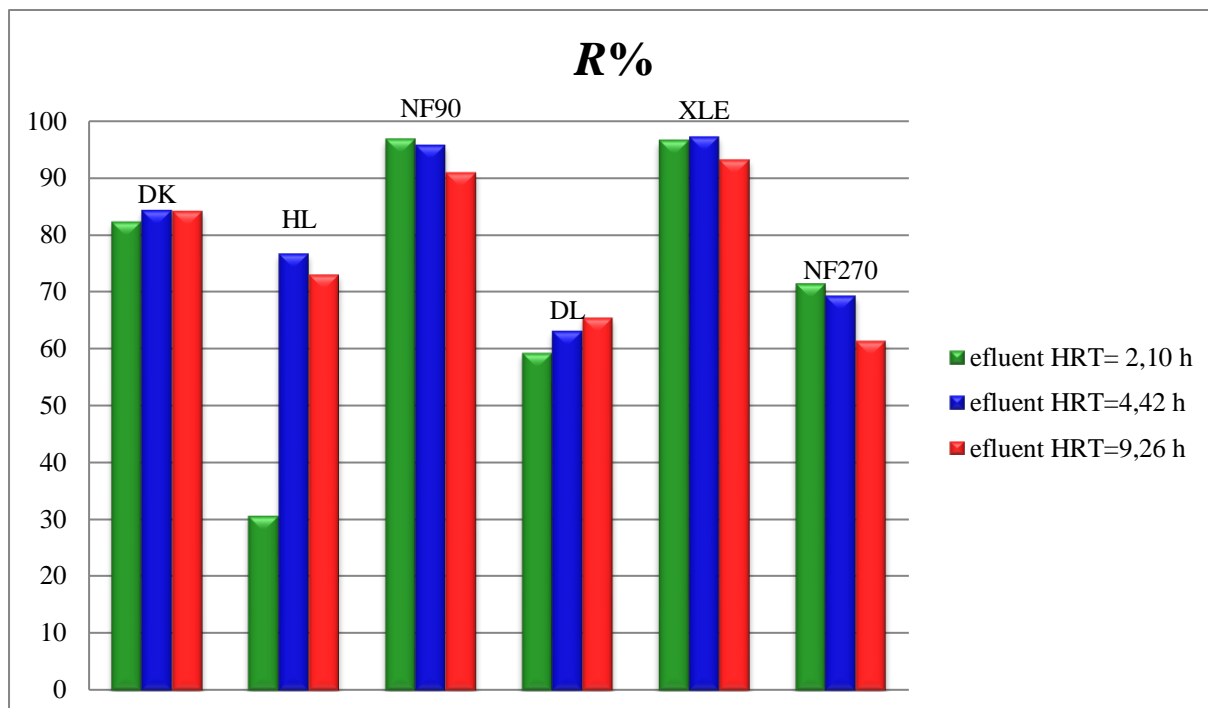
takvi svi zadovoljavaju zakonsku regulativu prema US EPA. Na⁺ ioni, kao i kloridi najslabije su uklonjeni. Od svih membrana najefikasnije su bile NF90 i XLE sa zadržavanjem od 76-77%. Za razliku od prethodnih rezultata, amonijeve ione najslabije je zadržala XLE membrana s tek nešto više od 9% dok je najbolje zadržavanje pokazala DL membrana (83%). Kalijevi ioni kao i natrijevi, najbolje su uklonjeni NF90 i XLE membranama, dok su ostale membrane pokazale smanjenje koncentracije za tek 22-26%. Mg²⁺ je najslabije uklonjen pomoću DL membrane (62,77%), dok su ostale membrane pokazale visoko uklanjanje od 96-99%. Uklanjanje Ca²⁺ ponovno je najefikasnije s NF90 (94,90%) i XLE membranom (94,64%).

Tablica 4.9 Rezultati obrade efluenta HRT=9,26 h

Efluent HRT=9,26 h							
Parametar	Ulaz	DK	HL	NF90	DL	XLE	NF270
Mutnoća, NTU	0,33	0,08	0,42	0,38	0,22	0,36	0,33
κ , $\mu\text{S}/\text{cm}$	802	246	326	97,3	405	84,6	438
pH	7,83	7,52	7,60	7,62	7,7	7,47	7,73
TC, mg/L	47,49	7,50	12,81	4,3	16,39	3,20	18,27
IC, mg/L	36,47	6,02	10,33	3,08	13,65	1,60	15,38
DOC, mg/L	11,02	1,48	2,48	1,21	2,74	1,60	2,89
KPK, mg O ₂ /L	14,7	7,89	9,84	7,60	8,15	8,16	5,35
Anioni, mg/L							
F ⁻	0,145	-	0,166	-	0,043	-	0,073
Cl ⁻	38,73	13,67	23,76	4,422	26,51	1,766	30,22
NO ₂ ⁻	0,415	0,155	0,291	0,086	0,283	-	0,314
NO ₃ ⁻	207,1	82,97	119,6	34,92	129,7	8,425	143,3
PO ₄ ³⁻	16,33	-	0,993	-	1,022	-	-
SO ₄ ²⁻	42,03	0,282	4,869	0,313	2,440	0,195	1,388
Kationi, mg/L							
Na ⁺	27,41	24,960	25,19	7,819	23,69	7,723	25,567
NH ₄ ⁺	0,133	0,161	0,098	0,048	0,049	0,042	0,057
K ⁺	11,58	8,284	9,694	3,784	8,202	3,361	9,057
Mg ²⁺	21,50	1,128	3,793	0,789	6,69	1,109	5,614
Ca ²⁺	114,57	11,87	27,76	4,68	42,24	6,03	50,27

Vrlo visoko uklanjanje vidljivo je kod svih membrana za fosfate, sulfate i fluoride. Kloridi, nitriti i nitrati najbolje su uklonjeni NF90 (88,58%, 79,28%, 83,14%) i XLE (95,44%, - , 95,93%) membranama. Cartagena i sur. (2013) dobili su zadržavanje nitrata pomoću NF90 membrane pri tlaku od 5,5 bar 90%, dok je RO membrana BW30 pri tlaku od 7,5 bar smanjila koncentraciju nitrata za 96%. XLE i NF90 membrana smanjile su koncentraciju natrija i kalija za 70-ak %, dok su ostale membrane pokazale vrlo nisko zadržavanje. Magnezijevi ioni su najslabije uklonjeni DL membranom sa zadržavanjem od 68,88%. NF90 membrana smanjuje koncentraciju kalcija za 95,91%, a XLE za 94,74%. Sve ostale membrane također uklanjaju kalcij do vrijednosti ispod maksimalno dozvoljene gledajući prema US EPA.

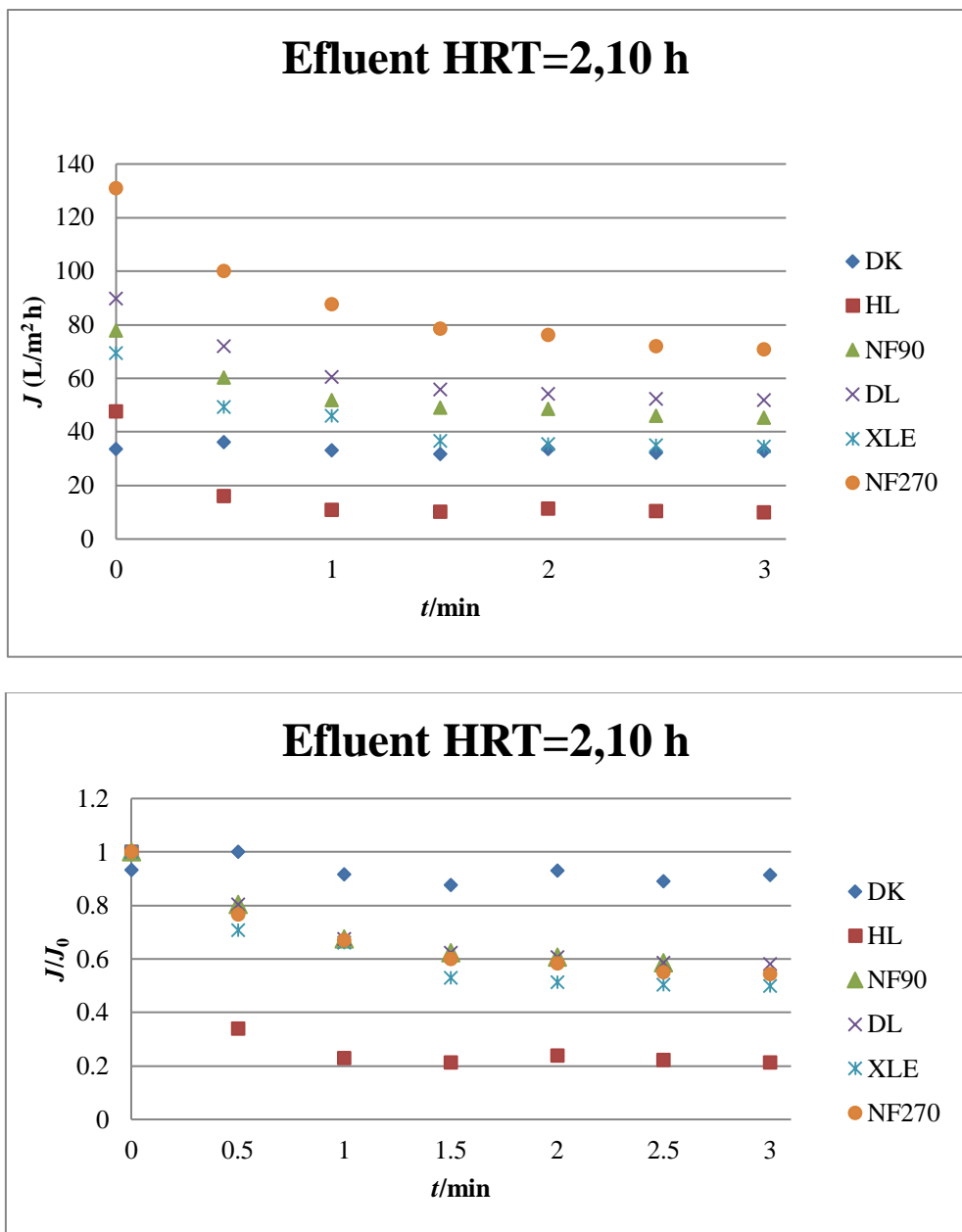
Što se tiče ostalih parametara, najveće smanjenje električne provodnosti pokazala je XLE membrana za sve tri obrade (92,99%, 93,08% i 89,45%), a gotovo identične rezultate dala je NF90 membrana (93,92%, 90,15%, 87,87%). Cartagena i sur. (2013) dobili su slične rezultate za smanjenje električne provodnosti koristeći NF90 i BW30 membranu. NF90 membrana smanjila je vodljivost za 97%, a BW30 membrana za 98%. Najmanje smanjenje KPK vrijednosti u sva tri slučaja pokazala je HL membrana (42,08%, 77,08%, 33,06%). Za prvi i treći efluent najveće vrijednosti smanjenja KPK vrijednosti pokazala je NF270 membrana (78,03% i 63,60%), dok je za drugi efluent to bila NF90 membrana sa smanjenjem KPK za 90,90%. Najbolje uklanjanje TC-a, IC-a i DOC-a pokazale su NF90 (90,54%, 91,55%, 89,01%) i XLE membrana (93,26%, 95,61%, 85,87%). Slične vrijednosti dobili su Sert i sur. (2016) koristeći NF90 (95,1%, 95,9%, 91,2%) i BW30 membranu (96,7%, 97,8%, 91,9%) pri tlaku od 10 bar [40]. Zbog lakše usporedbe i objašnjenja uklanjanja ukupnog ugljika, dani rezultati prikazani su grafički na Slici 15.



Slika 15. Grafički prikaz faktora zadržavanja TC-a za sve membrane za sva tri efluenta

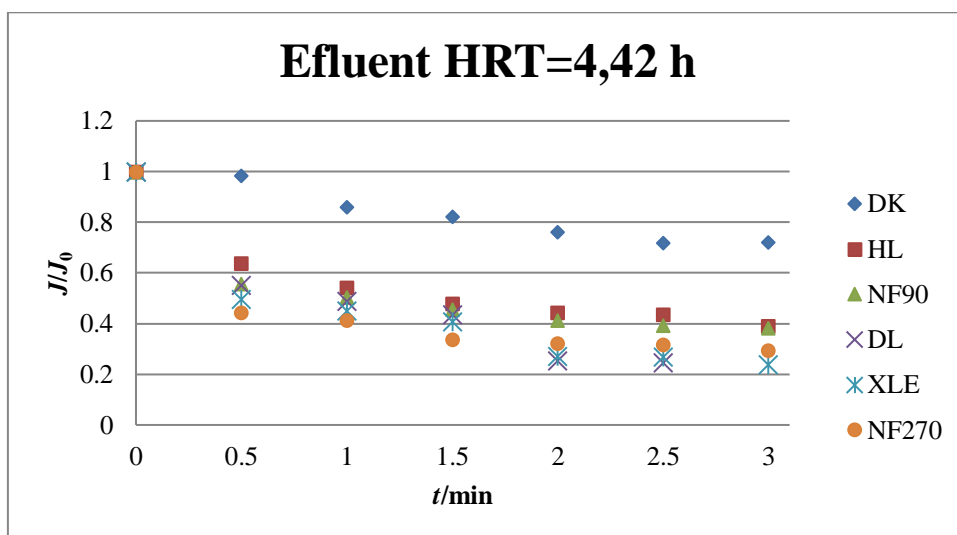
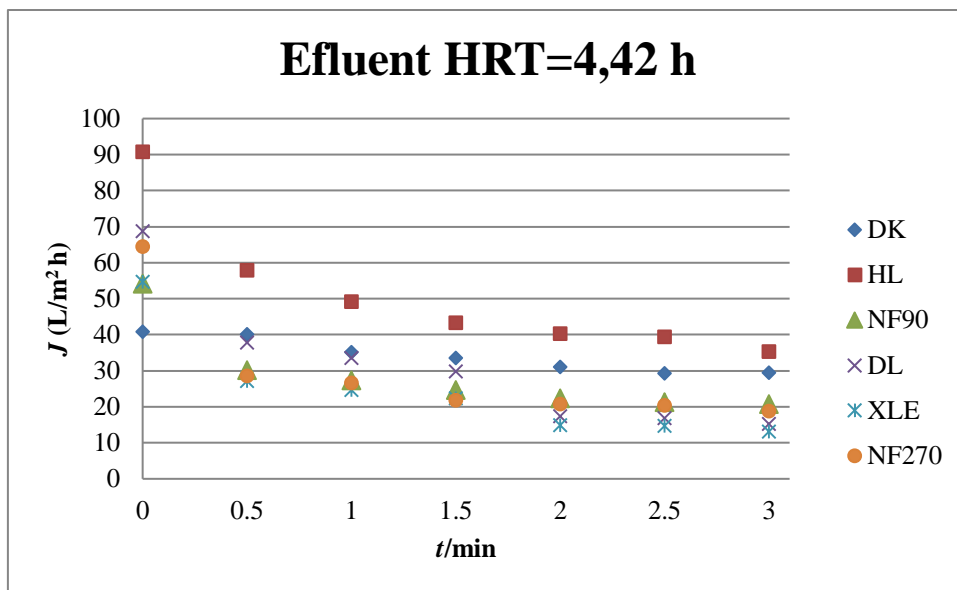
Iz grafa je vidljivo da je XLE membrana pokazala najbolji faktor zadržavanja što je bilo i za očekivati s obzirom da je ta membrana jedina RO membrana te da ima najmanju veličinu pora. Od nanofiltracijskih membrana, NF90 membrana dala je najbolje rezultate, te gotovo iste kao i XLE membrana, a razlog tome je što je ta membrana po svojoj strukturi na samoj granici između NF i RO membrana i spada u guste NF membrane [13,16,34]. Vrijednosti zadržavanja za XLE membranu iznose: 96,56%, 97,31%, 93,26%, a za NF90 membranu te su vrijednosti gotovo iste te iznose 96,76%, 95,82% i 90,96%. Od ostalih NF membrana, najbolje rezultate pokazala je DK membrana s faktorom zadržavanja od 82,19%, 84,36% i 84,20%. HL membrana pokazala je dosta dobro zadržavanje drugog i trećeg efluenta, dok je kod prvog efluenta faktor zadržavanja iznosio tek 30,76%, te se pretpostavlja da je došlo do pogreške u sustavu ili je membrana bila oštećena. Membrane DL i NF270 pokazale su najlošije zadržavanje s vrijednošću koja se kreće 59,23-71,43%.

Tijekom obrade praćen je protok te su grafovi ovisnosti protoka o vremenu, te ovisnosti normaliziranog protoka o vremenu prikazani na Slikama 16. - 18.



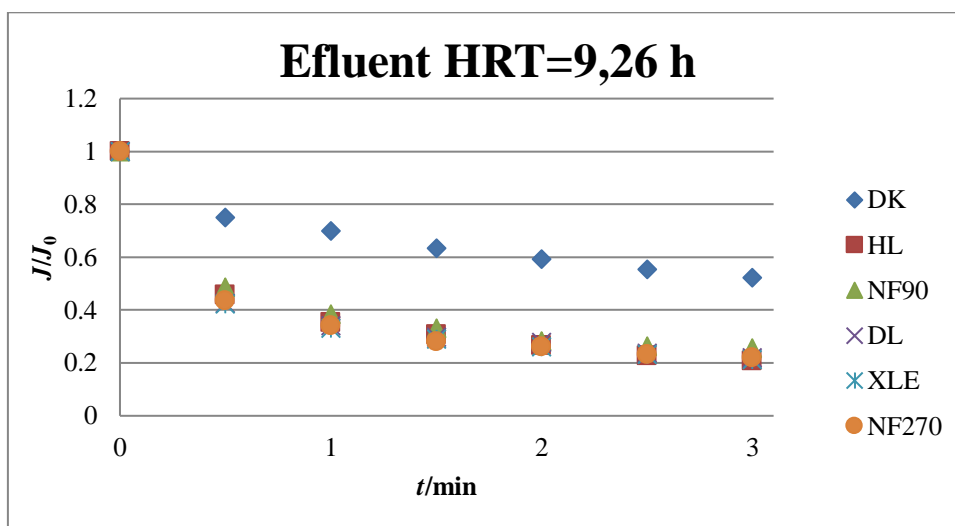
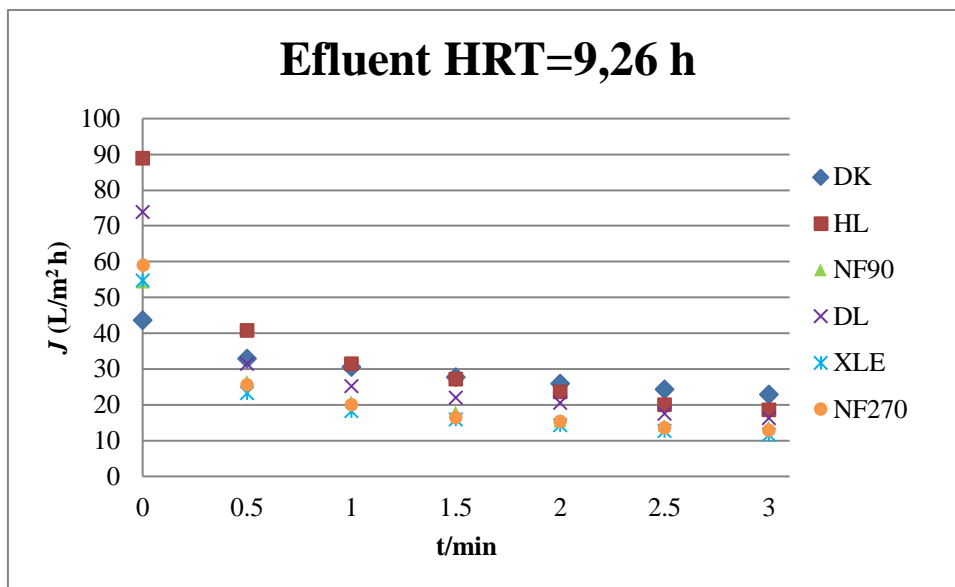
Slika 16. Ovisnost protoka i normaliziranog protoka o vremenu (HRT=2,10 h)

Prema dobivenim rezultatima, vidi se da je DK membrana imala najmanji pad protoka od oko 10%, dok su NF90, DL, XLE i NF270 membrane imale gotovo identičan pad s najnižom vrijednosti od oko 50%. HL membrana je nakon prvih pola sata obrade pokazala najveći pad protoka, više od 60%, no tijekom obrade protok je više manje ostao konstantan. To je vrlo vjerojatno posljedica greške u sutavu obzirom da je ta membrana za ovaj efluent imala i najniže zadržavanje.



Slika 17. Ovisnost protoka i normaliziranog protoka o vremenu (HRT=4,42 h)

I kod obrade efluenta dobivenog s vrijednošću HRT=4,42 h, uočljivo je da DK membrana ima najmanji pad protoka, oko 30%. Sljedeća membrana s najmanjim padom protoka bila je HL, za razliku prethodne obrade, što potvrđuje da je u prethodnoj najvjerojatnije došlo do pogreške. Nakon prvih 30 min obrade, protok HL membrane pao je za manje od 40%, dok je kod prethodne obrade taj podatak iznosio više od 60%. Ostale membrane pokazale su vrlo slične rezultate.



Slika 18. Ovisnost protoka i normalizirnog protoka o vremenu (HRT=9,26 h)

Obrada posljednjeg efluenta dobivenog pri podtlaku od -0,05 bar (HRT=9,26 h) pokazala je najveći pad protoka za sve membrane. Tako je protok DK membrane pao za oko 50%, dok su ostale membrane dale vrlo slične rezultate, te pokazale smanjenje protoka tijekom 3 h obrade za 80%. U Tablici 5 prikazane su koncentracije metala nakon obrade NF/RO membranama. Također, prikazana je maksimalna koncentracija pojedinih elemenata dozvoljena za navodnjavanje. Zbirni uzorak nakon obrade MBR-om gdje je HRT=9,26 h, bio je ulazni uzorak za ovu obradu te su njegove koncentracije također prikazane u tablici.

Tablica 4.10 Koncentracije metala (mg/L) u permeatu nakon NF/RO obrade

Efluent HRT=9,26 h								
element	FAO	Zbirni 3	DK	HL	NF90	DL	XLE	NF270
Al	5	0,070661	0,00260	0,00219	0,00223	0,00040	0,00051	0,00223
As	0,1	0,002062	0,00370	0,00392	0,00430	0,00155	0,00195	0,00418
Ba	-	0,013346	0,00008	0,00019	0,00008	0,00005	0,00004	0,00013
Cd	0,01	0,000024	0,00000	0,00000	0,00005	0,00000	0,00000	0,00001
Co	0,05	0,001502	0,00001	0,00004	0,00002	0,00001	0,00001	0,00004
Cr	0,1	0,000833	0,00004	0,00013	0,00008	0,00007	0,00003	0,00009
Cs	-	0,000020	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
Cu	0,2	0,015218	0,00002	0,00002	0,00002	0,00001	0,00001	0,00002
Fe	5,0	0,020022	0,00007	0,00013	0,00009	0,00004	0,00002	0,00009
Li	2,5	0,003011	0,00001	0,00012	0,00002	0,00001	0,00001	0,00003
Mn	0,2	0,001573	0,00099	0,00426	0,00638	0,00109	0,00232	0,00829
Mo	0,01	0,002126	0,00002	0,00003	0,00002	0,00002	0,00001	0,00003
Ni	0,2	0,006289	0,00016	0,00060	0,00038	0,00002	0,00002	0,00046
Pb	-	0,001026	0,00006	0,00009	0,00004	0,00005	0,00005	0,00006
Rb	-	0,005570	0,00052	0,00049	0,00084	0,00144	0,00039	0,00055
Sb	-	0,000809	0,00072	0,00081	0,00068	0,00083	0,00144	0,00135
Sn	-	0,000402	0,00001	0,00010	0,00002	0,00002	0,00001	0,00002
Sr	-	0,205006	0,00026	0,00090	0,00041	0,00046	0,00057	0,00081
Ti	-	0,000226	0,00114	0,00253	0,00124	0,00055	0,00161	0,00281
Tl	-	0,000025	0,00292	0,00712	0,00625	0,00926	0,01359	0,01816
U	-	0,001677	0,01480	0,06925	0,04082	0,00672	0,00762	0,07962
V	0,1	0,003389	0,00132	0,00450	0,00312	0,00132	0,00145	0,00538
Zn	2,0	0,033615	0,00004	0,00023	0,00007	0,00003	0,00003	0,00011

Prema prikazanim rezultatima, vidljivo je da su već ulazne koncentracije bile unutar dozvoljenih koncentracija. U ulaznoj otopini, u najvećoj koncentraciji nalazio se stroncij (0,205 mg/L), no ta je vrijednost smanjena za više od 99% kod svih membrana. Nakon stroncija pokazano je da najveća koncentracija aluminija od 0,071 mg/L, koji je najbolje uklonjen DL membranom (99,43%), a najslabije DK membranom (96,32%). Može se reći da su sve membrane gotovo potpuno uklonile navedene metale među kojima su se najbolje

pokazale DK, NF90 i XLE membrana. Xiao i sur. (2014) su koristeći RO membranu u obliku spiralnog namotaja smanjili koncentraciju ukupnog aluminija i željeza na 0 mg/L, odnosno potpuno uklonili [33].

4.4 Direktna obrada

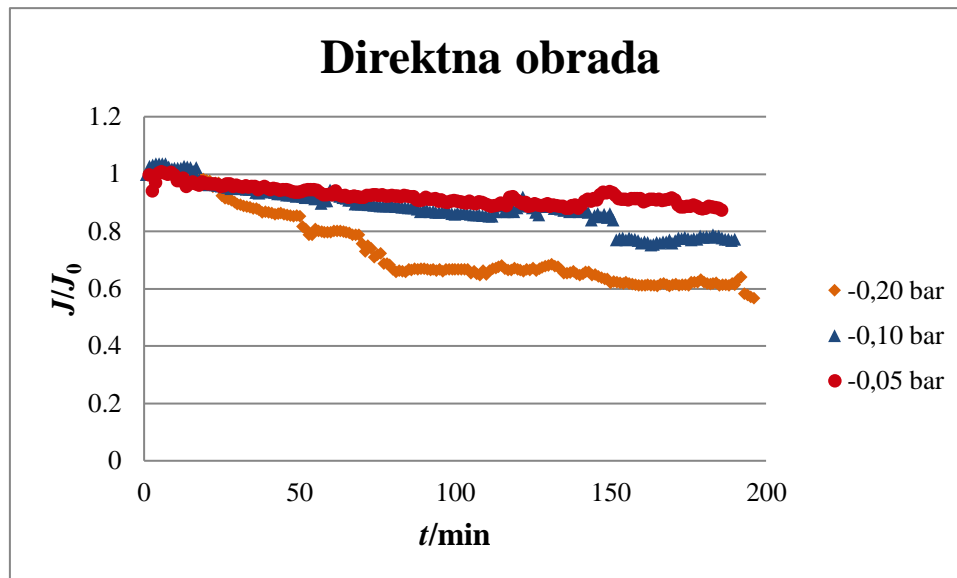
Otpadna voda obrađena je i MBR-om pri podtlakovima od -0,20 bar, -0,10 bar i -0,05 bar bez aktivnog mulja, aeracije i povratnog pranja. U Tablici 4.11 prikazani su rezultati obrade pri navedenim tlakovima.

Tablica 4.11 Rezultati direktne obrade pri podtlaku od -0,20 bar, -0,10 bar i -0,05 bar

Parametar	Mutnoća, NTU	κ , $\mu\text{S/cm}$	pH	TC mg/L	IC mg/L	DOC mg/L	KPK mg O ₂ /L	
$p = -0,20$ bar	ulaz	7,11	724	7,77	91,58	70,92	20,66	19,80
	1 h	0,14	718	7,83	86,13	68,21	17,92	11,40
	2 h	0,16	717	7,90	87,76	70,17	17,59	8,63
	3 h	0,09	717	7,99	87,83	68,99	18,84	11,00
$p = -0,10$ bar	ulaz	9,65	738	7,45	94,87	73,13	21,74	24,60
	1 h	0,03	724	7,57	91,34	71,71	19,63	15,90
	2 h	0,19	726	7,64	90,08	70,43	19,65	11,90
	3 h	0,19	725	7,74	88,21	70,96	17,25	10,60
$p = -0,05$ bar	ulaz	11,9	740	7,48	95,03	72,69	22,34	33,50
	1 h	0,06	723	7,68	88,65	70,77	17,88	10,00
	2 h	0,08	725	7,73	88,09	71,20	16,89	10,30
	3 h	0,13	724	7,80	90,27	70,69	19,58	13,50

Iz priloženih rezultata vidi se da je mutnoća smanjena za sva tri tlaka u vrlo visokom postotku (98,73%, 98,03%, 98,91%) što samo potvrđuje kako se UF koristi za uklanjanje organskih tvari velike molekulske mase, suspendiranih čestica i velikih koloida čime se smanjuje zamućenost. Električna provodnost se tijekom obrade neznatno smanjila, dok se suprotno tome pH za vrlo mali iznos povećao. Vrijednosti TC-a su nakon 3 h ovakve obrade smanjene tek za 4,09% (-0,20 bar), 7,02% (-0,10 bar) te 5,01% (-0,05 bar). KPK za sva tri slučaja smanjena je za puno veće iznose, točnije 44,44%, 56,91% i 59,70%.

Tijekom obrade, praćen je i protok te je graf normalizirane ovisnosti protoka o vremenu za sva tri podtlaka prikazan na Slici 19.



Slika 19. Graf normalizirane ovisnosti protoka o vremenu

Najkonstantniji protok, a time i najmanje blokiranje vidljivo je kod obrade pri najnižem tlaku od -0,05 bar. Tijekom cijele obrade, došlo je do pada protoka od oko 12%. Suprotno tome, obrada pri -0,20 bara pokazala je najveći pad protoka od oko 44%, što je bilo i za očekivati. Naime, povećanjem podtlaka povećava se permeabilnost membrana, koja rezultira većim blokiranjem same membrane, a očituje se kroz pad protoka. Pri podtlaku od -0,10 bar, protok je smanjen za 22%.

4.5 Obrada s povratnim pranjem

Obrada s povratnim pranjem vršila se potpuno isto kao i direktna obrada, samo je nakon svakih 10 min obrade, uslijedilo povratno pranje membrane u trajanju od 1 min. Povratno pranje uvedeno je kako bi se membrana očistila, te na taj način vidjelo dolazi li do manjeg pada protoka a samim tim i manjeg blokiranja u odnosu na direktnu obradu kod koje nije bilo povratnog pranja. Izmjereni parametri dani su u Tablici 4.12.

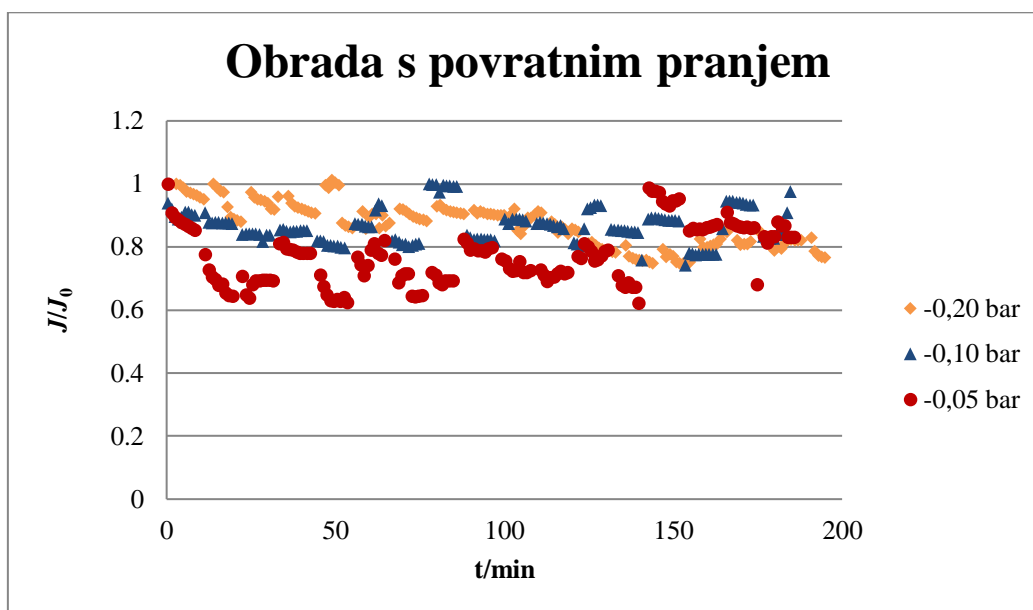
Tablica 4.12 Rezultati obrade s povratnim pranjem pri podtlaku od -0,20 bar, -0,10 bar i -0,05 bar

Parametar		Mutnoća, NTU	κ , $\mu\text{S} / \text{cm}$	pH	TC mg/L	IC mg/L	DOC mg/L
$p = -0,20$ bar	ulaz	2,93	743	7,51	93,65	72,53	21,12
	1 h	0,16	710	7,62	87,17	68,54	18,63
	2 h	0,18	708	7,77	88,15	76,97	11,18
	3 h	0,09	705	7,81	87,45	68,24	19,21
$p = -0,10$ bar	ulaz	0,95	735	7,25	94,21	72,60	21,61
	1 h	0,21	724	7,35	89,53	70,57	18,96
	2 h	0,11	723	7,51	86,11	69,94	16,17
	3 h	0,21	723	7,62	85,47	68,44	17,03
$p = -0,05$ bar	ulaz	1,93	738	7,25	91,80	71,52	20,38
	1 h	0,21	720	7,47	85,83	69,11	16,72
	2 h	0,41	716	7,68	80,89	65,01	15,88
	3 h	0,15	719	7,68	85,82	68,03	17,79

Prema rezultatima, vidljivo je da je mutnoća ponovno smanjena u vrlo visokom postotku za sva tri slučaja (96,93%, 92,83%, 92,23%). Kao kod prethodne obrade, primijećeno je malo smanjenje električne provodnosti. Vrijednost TC-a ovom je obradom smanjena za 6,62% (-0,20 bar), 9,28% (-0,10 bar) i 6,51% (-0,05 bar). Uspoređujući s prethodnom obradom, obrada s uključenim povratnim pranjem smanjila je koncentraciju ukupnog ugljika za nešto veći postotak. Kod obje obrade, najbolje uklanjanje ugljika pokazala je obrada pri podtlaku od -0,10 bar.

Također, i kod ove obrade praćen je protok za sva tri tlaka te je prikazana usporedba na Slici 20. Rezultati su pokazali da i u ovom slučaju dolazi do pada protoka, međutim nakon povratnog pranja, vrijednost protoka se vraća skoro kao na samom početku. To je najuočljivije kod obrade na -0,10 bar i -0,05 bar. Kod obrade na najvećem podtlaku od -0,20 bar primijećen je pad protoka za oko 25% nakon 3 h obrade, što je manje za skoro 20% od prethodne obrade za isti podtlak. Unutar prvih sat vremena obrade, nakon povratnog pranja protok je vraćen na početni. Međutim, kako je obrada tekla dalje, vrijednosti protoka nakon povratnog pranja su i dalje rasle, ali ne na onu početnu vrijednost što govori da je došlo do blokiranja membrane kojeg nije moguće ukloniti samo povratnim pranjem, nego je potrebno i

kemijsko čišćenje kako bi se povratila svojstva membrane. Uspoređujući s prethodnom obradom, može se reći da obrada s uključenim povratnim pranjem ima konstantniji protok, manje blokiranje membrane, a samim tim i bolje uklanjanje organskog onečišćenja.



Slika 20. Graf normalizirane ovisnosti protoka o vremenu

Radi bolje usporedbe, grafički je prikazan normalizirani protok direktne obrade i obrade s povratnim pranjem za svaki radni tlak. Na Slikama 21., 22. i 23. u prilogu prikazana je usporedba normaliziranog protoka direktne obrade i obrade s povratnim pranjem pri svim tlakovima.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu obrađivana je komunalna otpadna voda membranskim tehnologijama u svrhu navodnjavanja. Postupak obrade otpadne vode sastojao se od MBR-a, a zatim NF/RO obrade. Iz provedenih ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

1. Obrada MBR-om pri HRT=2,10 h smanjila je TC i DOC za 29,75% odnosno 43,69%, KPK za 68,34% a mutnoću za 97,28%. Dolazi do povećanja koncentracije NO_3^- na 63,91 mg/L, dok se koncentracija NH_4^+ iona smanjila za 96,18%.
2. U slučaju kada je HRT=4,42 h, vrijednosti TC-a, DOC-a i KPK-a smanjene su za 39,93%, 46,75% i 64,79%. Mutnoća je smanjena za 96,82%. I ovdje dolazi do povećanja NO_3^- na 150,74 mg/L. Koncentracija NH_4^+ iona smanjena je za 98,4%.
3. Kod najduže obrade (HRT= 9,26 h) TC, DOC i KPK smanjeni su za 52,37%, 55,67% i 72,32%. Mutnoća je ovdje smanjena za 96,99%. Koncentracija NO_3^- povećala se na 207,1 mg/L, dok se koncentracija NH_4^+ iona smanjila za 98,99%.
4. Dakle, povećanjem HRT-a dolazi do većeg smanjenja koncentracije TC-a i DOC-a u efluentu. Koncentracija nitrata najviše se povećala kod posljednje obrade, obzirom da je posljedna obrada bila najduža te je sam proces nitrifikacije najduže trajalo. Sukladno tome, u posljednoj obradi došlo je i do najvećeg smanjenja koncentracije NH_4^+ jer je u tom slučaju aeracija najduže trajala. Ovom obradom, nisu uklonjeni kloridi i sulfati kako bi zadovoljili zakonske regulative propisane za navodnjavanje.
5. Prosječan pad protoka kod prve obrade bio je 10%, kod druge je konstantan tijekom cijele obrade gdje je najveći pad bio tek nešto više od 20%, a kod posljednje obrade srednji pad protoka iznosio je oko 20%.
6. Pomoću NF/RO obrađivali su se efluenti dobiveni MBR-om. XLE i NF90 membranama kloridi su uklonjeni >90%. Također, te membrane najbolje su smanjile električnu provodnost ali i koncentraciju TC-a i DOC-a. Sulfati i kalcij smanjeni su (85-99%) pomoću svih membrana. Općenito najslabije uklanjanje aniona i kationa pokazale su rahle NF membrane HL, DL i NF270. KPK je najslabije smanjena pomoću HL membrane kod obrade sva tri efluenta, dok je kod prvog i trećeg efluenta najbolje smanjenje pokazala NF270 membrana (78,03% i 63,06%), a kod drugog NF90 membrana (90,90%). Najmanji pad protoka pokazala je DK membrana za sva tri slučaja, pri čemu je taj pad bio najveći kod posljednje obrade. Najbolje u uklanjanju metala pokazale su se NF90, XLE i DK membrana, međutim sve ostale membrane također dale su visoko uklanjanje svih prisutnih metala (>90%).

7. Kod direktne obrade koncentracija TC-a smanjena je za 4,09%, 7,02% odnosno 5,01% te je primijećen najveći pad protoka kod obrade pri najvećem tlaku jer se povećanjem tlaka povećava i permeabilnost membrane, a samim tim i blokiranje, koje se onda očituje kroz pad protoka.
8. Obrada s povratnim pranjem smanjila je koncentraciju TC-a za 6,62%, 9,28% i 6,51%. Protok je bio konstantiji budući da je nakon povratnog pranja unutar prvih sat vremena obrade on vraćen na početnu vrijednost. No kako je obrada tekla dalje vrijednosti protoka nakon povratnog pranja su rasle, ali ne na početnu vrijednost što pokazuje da je došlo do blokiranja membrane te da je potrebno kemijsko čišćenje.

6. LITERATURA

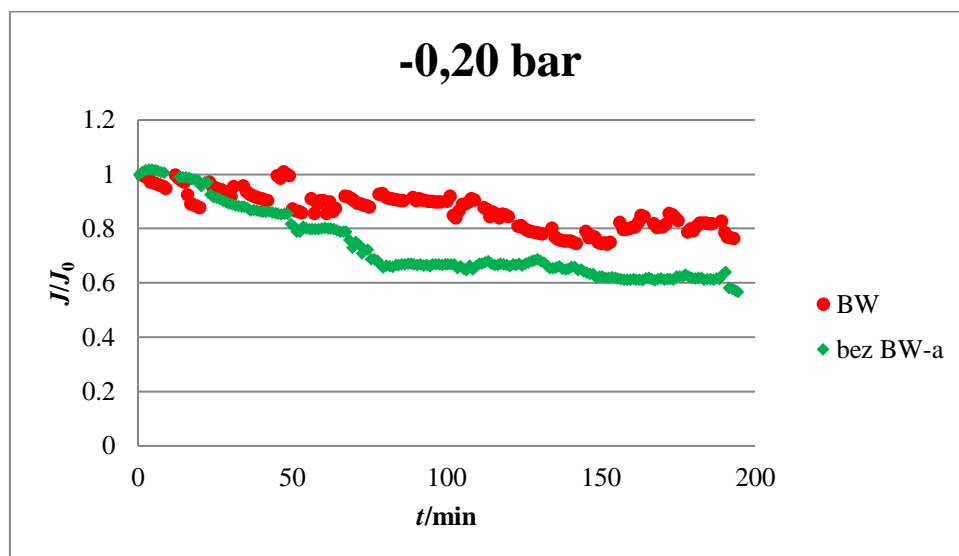
- [1] **Ding, G.K.C.**
Wastewater treatment and reuse – the future source of water supply, Encyclopedia of Sustainable technologies, (2017) 43-52
- [2] <http://www.smb.hr/libraries/0000/6489/VODA.pdf> (pristup: 24.svibnja 2018.)
- [3] <https://water.usgs.gov/edu/earthhowmuch.html> (pristup: 25.svibnja 2018.)
- [4] **Štrkalj, A.**
Onečišćenje i zaštita voda, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak (2014)
- [5] <http://www.wri.org> (pristup: 25.svibnja 2018.)
- [6] <https://public.wmo.int/en/media/press-release/wmo-confirms-2017-among-three-warmest-years-record> (pristup: 25. svibnja 2018.)
- [7] <https://public.wmo.int/en/media/press-release/2017-set-be-top-three-hottest-years-record-breaking-extreme-weather> (pristup: 25. svibnja 2018.)
- [8] <https://public.wmo.int/en/media/press-release/2017-set-be-top-three-hottest-years-record-breaking-extreme-weather> (pristup: 25. svibnja 2018.)
- [9] <http://www.meteo.hr/> (pristup: 25. svibnja 2018.)
- [10] **Falizi, N. J., Hacifazhoğlu, M.C., Parlar, İ., Kabay, N., Pek, T. Ö., Yüksel, M.**
Evaluation of MBR treated industrial wastewater quality before and after desalination by NF and RO processes for agricultural reuse, J. Water Process Eng. **22** (2018) 103–108
- [11] **Cartagena, P., El Kaddouri, M., Cases, V., Trapote, A.Prats, D.**
Reduction of emerging micropollutants, organic matter, nutrients and salinity from real wastewater by combined MBR–NF/RO treatment, Sep. Purif. Technol. **110** (2013) 132–143
- [12] **Garcia-Cuerva, L., Berglund, E.Z., Binder, A.R.**
Public perceptions of water shortages, conservation behaviors, and support for water reuse in the U.S., Resour. Conserv. Recycl. **113** (2016) 106–115
- [13] **Gündoğdu, M., Jarma, Y.A., Kabay, N., Ö. Pek, T., Yüksel, M.**
Integration of MBR with NF/RO processes for industrial wastewater reclamation and water reuse-effect of membrane type on product water quality, J. Water Process Eng. (2018), DOI: 10.1016/j.jwpe.2018.02.009
- [14] **Gündoğdu, M., Kabay, N., Ö. Yiğit, N., Kitiş, M., Ö. Pek, T.**
Effect of concentrate recirculation on the product water quality of integrated MBR – NF

- process for wastewater reclamation and industrial reuse, *J. Water Process Eng.* (2017), DOI: 10.1016/j.jwpe.2017.08.023
- [15] **Jiménez, B., Asano T.**
Water reclamation and reuse around the world, u: Jiménez, B. et al., *Water Reuse - An International Survey of current practice, issues and needs*, IWA Publishing, London, (2008) 17 i 593–598.
- [16] **Radoš, J.**
Čišćenje NF/RO membrana nakon adsorpcije albendazola na membrane, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, (2016)
- [17] **Košutić, K.**
Membranske tehnologije obrade voda, Zbirka nastavnih tekstova, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
- [18] **Mulder, M.**
Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, (1996) str. 394-400
- [19] **Delegado, S., Villarroel, R., González, E., Morales, M.**
Aerobic membrane bioreactor for wastewater treatment – performance under substrate – limited conditions, Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemistry, University of La Laguna, Španjolska
- [20] **Šetinc., J.**
Uklanjanje farmaceutika membranskim bioreaktorima, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, (2015)
- [21] **M. Warsinger, D., Chakraborty, S., W.Tow, E., H. Plumlee, M., Bellona, C., Loutatidou, S., Karimi, L., M. Mikelonis, A., Achilli, A., Ghassemi, A., P. Padhye, L., A. Snyder, S., Curcio, S., Vecitis, C., A. Arafat, H., H. Lienhard, J.**
A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse, *Prog. Polym. Sci.* **81** (2018) 209-237
- [22] **Basile, A., Cassano, A., K.Rastogi, N.**
Advances in membrane technologies for water treatment, Woodhead Publ. Ser. in Energy: **75**, Oxford (2015) str.155-179
- [23] <http://ips-konzalting.hr/index.php/hr/usluge-menu-hr/prociscavanje-voda-menu-hr/82-croatian/140-mbr-tehnologija> (pristup 05.lipnja 2018.)

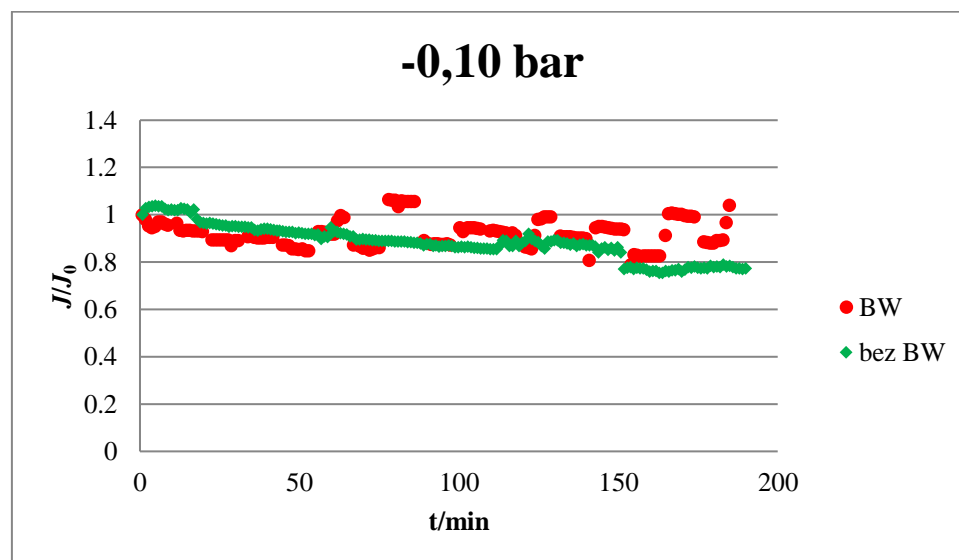
- [24] **Ali Alturki, A., Tadkaew, N., A.McDonald, J., J.Khan, S., E.Price, W., Nghiem, L.**
Combining MBR and NF/RO membrane filtration for the removal of trace organics in indirect potable water reuse applications, *J. Membr. Sci.* **365** (2010) 206–215
- [25] **Bolzonella, D., Fatone, F., Fabio, S., Cecchi, F.**
Application of membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse in the Mediterranean region: Focusing on removal efficiency of non-conventional pollutants, *J. Environ. Manage.* **91** (2010) 2424-2431
- [26] **Bunani, S., Yörükoğlu, E., Sert, G., Yüksel, Ü., Yüksel, M., Kabay, N.**
Application of nanofiltration for reuse of municipal wastewater and quality analysis of product water, *Desalination* **315** (2013) 33-36
- [27] **Bunani, S., Yörükoğlu, E., Sert, G., Yüksel, Ü., Yüksel, M., Kabay, N.**
Application of reverse osmosis for reuse of secondary treated urban wastewater in agricultural irrigation, *Desalination* **364** (2015) 68-74
- [28] **Melin, T., Jefferson, B., Bixio, D., Thoeye, C., De Wilde, W., De Koning, J., van der Graaf, J., Wintgens, T.**
Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse, *Desalination* **187** (2006) 271 - 282
- [29] **Dolar, D., Vuković, A., Ašperger, D., Košutić, K.**
Effect of water matrices on removal of veterinary pharmaceuticals by nanofiltration and reverse osmosis membrane, *Sep. Purif. Technol.* **23** (2011) 1299-1307
- [30] **Dolar, D., Košutić, K., Periša, M., Babić, S.**
Photolysis of enrofloxacin and removal of its photodegradation products from water by reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Separ. Purif. Technol.* **115** (2013) 1–8
- [31] http://www.trusselltech.com/uploads/media_items/nanofiltration-membrane-characterization.original.pdf (pristup: 15.lipnja.2018.)
- [32] **APHA/AWWA/WEF**, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Washington DC, 1995.
- [33] **Xiao, Y., Chen, T., Hu, Y., Wang, D., Han, Yongping, Lin, Y., Wang, X.**
Advanced treatment of semiconductor wastewater by combined MBR-RO technology, *Desalination* **336** (2014) 168-178
- [34] **Racar, M., Dolar, D., Špehar, A., Košutić, K.**
Application of UF/NF/RO membranes for treatment and reuse of rendering plant wastewater, *Process Saf. and Environ. Prot.* **105** (2017) 386-392

- [35] **Van Loosdrecht, M.,C.,M., Jetten, .M.,S.,M.**
Microbiological conversions in nitrogen removal, *Water Sci. Technol.* **38** (1998) 1-7
- [36] **Vani B., Syed H.**
Evaluation of impact of HRT in MBR for sawage treatment, *Environmental Engineering, LD collage of Engineering, Gujrat, India* **2** (2016) 3
- [37] **Isma, M.I.A., Idris, A., Omar, R., Putri Razreena, A. R.**
Effects od SRT and HRT on treatment performance of MBR and membrane fouling, *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Environmental and Ecological Engineering* **8** (2014) 6
- [38] <http://www.fao.org/docrep/003/t0234e/T0234E06.htm#ch5.5> (pristup 23.lipnja 2018.)
- [39] **Sert. G., Bunani, S., Kabay, N., Egemen, Ö., Arda, M., Pek, T.O., Yüksel, M**
Investigation of mini pilot scale MBR-NF and MBR-RO integrated systems performance- Preliminary field tests, *J. Water Process Eng.* **12** (2016) 72-77
- [40] **77Sert, G., Bunani, S., Yörükoğlu, E., Kabay, N. Egemen, Ö., Arda, M., Yüksel, M.**
Performances of some NF and RO membranes for desalination of MBR treated wastewater, *J. Water Process Eng.* **16** (2017) 193-198

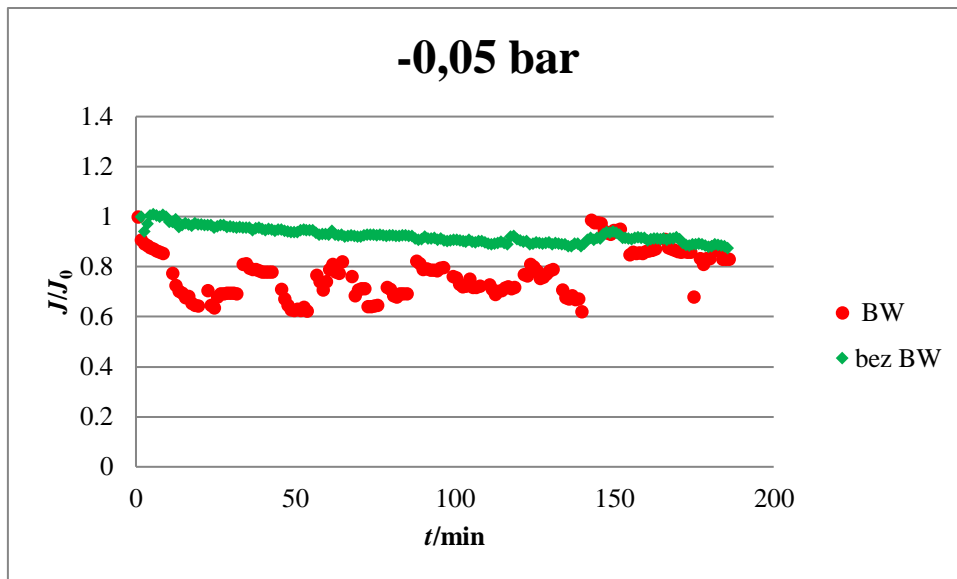
8. PRILOZI



Slika 21. Usporedba obrade s i bez povratnog pranja (BW) pri $p=-0,20$ bar



Slika 22. Usporedba obrade s i bez povratnog pranja (BW) pri $p=-0,10$ bar



Slika 23. Usporedba obrade s i bez povratnog pranja (BW) pri $p=-0,05$ bar

