

# Obrada komunalne otpadne vode ultrafiltracijom

---

**Kovač, Nina**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2017**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:682398>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2021-09-18**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLMOSKI STUDIJ

Nina Kovač

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nina Kovač

**OBRADA KOMUNALNE OTPADNE VODE  
ULTRAFILTRACIJOM  
ZAVRŠNI RAD**

Voditelj rada: doc. dr. sc. Davor Dolar

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Davor Dolar

izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger

v. pred. dr. sc. Lidija Furač

Zagreb, rujan 2017.



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

*Ovaj rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije,  
Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za fizikalnu kemiju, akademske godine  
2016./2017*

*Zahvaljujem svom mentoru doc. dr. sc. Davoru Dolaru što mi je omogućio izradu ovog rada  
te na strpljenju, pomoći i vodstvu. Hvala Marku Racaru, mag. ing. cheming na susretljivosti i  
što je pružio pomoć pri izradi završnog rada.*

*Veliko hvala roditeljima, bratu i Filipu koji su mi bili velika podrška tijekom mog studija.  
Hvala mojim prijateljima i kolegama na društvu zbog kojeg je moje studiranje bilo lakše i  
zabavnije.*

## SAŽETAK

Ekonomična i učinkovita obrada komunalnih otpadnih voda (KOV) neophodna je iz razloga što otpadna voda sudjeluje u hidrolitičkom ciklusu, ciklusu kruženja elemenata i predstavlja životnu okolinu flore i faune.

Glavni cilj ovog rada bio je ispitati učinkovitost ultrafiltracijskih (UF) membrana prilikom obrade komunalne otpadne vode ultrafiltracijom. UF je provedena s MW membranom pri 2 bara i GK membranom pri 5 bara. Praćena je promjena fluksa s vremenom pri čemu je došlo do ireverzibilnog membranskog blokiranja MW membrane koje se očitalo iz pada fluksa i iznosi 78,71%. Za GK membranu je blokiranje zanemarivo te se zbog toga pokazala kao bolji izbor prilikom obrade. Praćeni su pH vrijednost, mutnoća, električna provodnost, kemijska potrošnja kisika (KPK), biokemijska potrošnja kisika (BPK<sub>5</sub>), ukupni ugljik (TC), anorganski ugljik (IC) i ukupni otopljeni ugljik (DOC) komunalne otpadne vode i dobivenog permeata. Sastav otpadne vode i sadržaj pojedinih tvari odredio se kvalitativnom i kvantitativnom analizom pomoću ionskog kromatografa kojim su određene prisutnost kationa (Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> i Mg<sup>2+</sup>) i aniona (F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> i PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>). Dobiveni permeat zadovoljava granične vrijednosti propisane prema pravilniku o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda (NN 60/2013).

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

**Ključne riječi:** ultrafiltracija, komunalna otpadna voda, blokiranje membrana, membranski separacijski procesi

# Treatment of municipal wastewater with ultrafiltration

## ABSTRACT

Economical and efficient treatment of municipal wastewater (KOV) is necessary because wastewater participates in the hydrolysis cycle, the circulating cycle of elements and represents the living environment of flora and fauna.

The main aim of this paper was to examine the efficiency of the ultrafiltration UF membranes during the treatment of municipal wastewater by ultrafiltration. UF was performed with MW membrane at 2 and 5 bar, respectively. There was a change in the flux over time with the irreversible membrane fouling of the MW membrane that was read from the flux and was 78.71%. Fouling of the GK membrane was negligible and therefore proved to be a better choice during processing. Monitored parameters include pH value, turbidity, electrical conductivity, chemical oxygen demand (KPK), biochemical oxygen demand (BPK<sub>5</sub>), total carbon (TC), inorganic carbon (IC) and dissolved organic carbon (DOC) of municipal wastewater and the obtained permeate. The composition of the wastewater and the content of each substance was determined by qualitative and quantitative analysis using an ionic chromatograph to determine the presence of cations (Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and Mg<sup>2+</sup>) and anions (F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>). The obtained permeate meets the limit values prescribed by the Ordinance on Limits of Wastewater Emissions (NN 60/2013).

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

**Key words:** ultrafiltration, municipal wastewater, membrane fouling, membrane separation process

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI UVOD.....	2
2.1. Komunalne otpadne vode .....	2
2.2 Membranski separacijski procesi.....	2
2.2.1. Ultrafiltracija .....	4
2.2.2 Membransko blokiranje .....	5
2.3. Membrane .....	7
2.3.1. Klasifikacija membrana .....	8
2.4. Karakterizacija membrana .....	10
2.4.1 Radni parametri.....	10
2.4.2 Morfološki parametri .....	11
2.4.3. Naboj.....	12
2.5. Obrada komunalne vode ultrafiltracijom.....	12
2.5.1. Uklanjanje virusa i bakterija .....	12
2.5.2. Farmaceutici i pesticidi .....	13
3.1 Materijali .....	15
3.1.1. Membrane .....	15
3.1.2 Sredstvo za čišćenje .....	15
3.2.1 Aparatura za membransku obradu .....	16
3.2.2. Mjerenje protoka vode .....	16
3.3 Analitičke metode.....	16
3.4. Postupak rada.....	17
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	19
4.1 Karakterizacija membrana .....	19
4.2. Obrada KOV-a ultrafiltracijom .....	21
5. ZAKLJUČAK .....	24
6. POPIS SIMBOLA .....	25
7. LITERATURA .....	27
8. ŽIVOTOPIS .....	29



## 1. UVOD

Voda je najzastupljenija tvar kod svih živih bića i zauzima oko 70 % zemljine površine. Od toga 97 % otpada na mora i oceane. Porastom stanovništva i razvojem industrije javlja se nestašice pitke vode. Upotrijebljena voda opterećena otpadnim organskim i anorganskim tvarima, odnosno onečišćenjima, ispušta se u vodotoke, jezera ili mora. U razvijenim zemljama potražnja za pitkom vodom je sve veća jer su zalihe podzemnih i površinski voda praktički iscrpljene ili su ugrožene. Kako potražnja raste, tako i njezina cijena raste. Isto tako industrijska središta imaju sve veći problem oko zbrinjavanja otpadnih voda gdje membranski postupci nalaze sve veću primjenu [1]. Onečišćenja ugrožavaju biološku ravnotežu vodenih ekosustava te ovisno o količini mogu ugroziti i njihov opstanak. Prekomjerna potrošnja vode dovodi do nastajanja otpadnih voda čime se povećava potreba za njezinim zbrinjavanjem. Pročišćavanje i ponovna upotreba otpadnih voda prakticira se od davnih vremena te je danas to prihvaćeno u većini država svijeta i sve se više prakticira.

U posljednjih nekoliko desetljeća membranski procesi su nadišli jednostavne laboratorijske primjene te se danas primjenjuju u industrijskim postrojenjima sa značajnim komercijalnim i tehničkim utjecajem [2]. Razdvajanje, pročišćavanje i koncentriranje kemijskih vrsta koje su prisutne u smjesi jedan su od glavnih problema kemijske industrije. Iz dana u dan traže se što jednostavniji i brži procesi razdvajanja mase. Proces koji koriste polupropusne membrane, kao barijeru za razdvajanje, sve više služe kao zamjena za klasične separacijske postupke poput ekstrakcije, destilacije, kristalizacije i mnogih drugih.

Dobar primjer upotrebe membranskih procesa može se vidjeti u obradi pitke vode s ciljem uklanjanja organskih (pesticida, farmaceutika, humusne tvari) i anorganskih (fosfati, teški metali, arsen, olovo) onečišćenja. Mnoga istraživanja su pokazala da se ta onečišćenja ne mogu ukloniti na učinkovit način konvencionalnim metodama obrade voda pa se iz tog razloga membranski postupci sve više primjenjuju.

U ovom radu prikazan je sustav pročišćavanja komunalne otpadne vode ultrafiltracijom u svrhu dobivanja vode što bolje kvalitete te je ispitivana učinkovitost procesa i primjenjenih membrana.

## 2. TEORIJSKI UVOD

### 2.1. Komunalne otpadne vode

Otpadne vode su vode koje su korištene u nekom procesu gdje je degradirana njihova kvaliteta zbog čega više ne mogu biti ponovno korištene ili ispuštene u okoliš prije odgovarajuće obrade [3]. Nastaju upotrebom vode iz brojnih vodoopskrbnih sustava za određene namjene, pri čemu dolazi do promjena njenih prvotnih značajki: fizikalnih, kemijskih i mikrobioloških. Otpadne vode dijele se na kućanske, industrijske i oborinske otpadne vode.

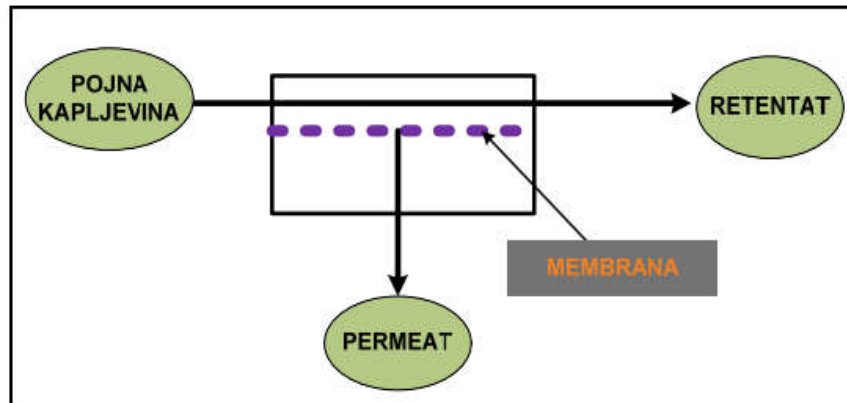
- Kućanske otpadne vode nastale su upotrebom sanitarnih trošila vode u kućanstvu, hotelima, uredima, kinima i u objektima industrijskih pogona.
- Industrijske otpadne vode nastale su upotrebom vode u procesu rada i proizvodnje, u industrijskim i drugim proizvodnim pogonima, te rashladne vode onečišćene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

Grad s razvijenom industrijom ispušta industrijsku otpadnu vodu u gradsku kanalizacijsku mrežu gdje se miješa s kućanskim i oborinskim otpadnim vodama. Tako nastala smjesa naziva se komunalna otpadna voda. Ulja, sedimenti, virusi i bakterije, soli, hrana, tvari koje troše kisik, pesticidi i metali su najčešća onečišćivala komunalne otpadne vode. Njezine glavne karakteristike su turbiditet (mjera za mutnoću vode), pH vrijednost, električna provodnost, biokemijska potreba kisika (KPK) i kemijska potreba za kisikom (BPK<sub>5</sub>). Postoje primarna, sekundarna i tercijarna obrada komunalnih voda. Primarnom obradom uklanjaju se krute i netopive tvari kako bi se spriječilo začepljenje sustava. Sekundarnom obradom uklanjaju se organska onečišćenja koja troše kisik, a tercijarna obrada uključuje razne procese koji slijede nakon sekundarne da bi se ispunili zahtjevi kvalitete izlazne vode.

### 2.2 Membranski separacijski procesi

Membranski separacijski procesi mogu se definirati kao procesi gdje se pomoću membrane, ulazna struja (pojna kapljevina) dijeli na dvije struje (Slika 1): permeat (čista voda), dio struje koji je prošao membranu i retentat (koncentrat, koncentrirana otopina), dio struje koju

je membrana zadržala [4]. Oni su dizajnirani za provođenje fizikalnih ili fizikalno kemijskih razdvajanja. To znači da se membranski procesi mogu koristiti za pročišćavanje raznih suspenzija, otopina ili za njihovo koncentriranje.



**Slika 1.** Shematski prikaz membranskog separacijskog procesa

Separacija u membranskim procesima rezultat je razlike u transportu kemijskih vrsta kroz membransku međufazu. Membrana je osnovni element svake membranske operacije i separacijski učinak bilo kojeg membranskog postupka ovisi o svojstvima i ponašanju membrane [1]. Prijenos kroz membranu događa se kao rezultat pokretačke sile koja djeluje na membranu.

Pokretačke sile mogu biti:

- razlika koncentracija ( $\Delta c$ ),
- razlika tlakova ( $\Delta p$ ),
- razlika temperature ( $\Delta T$ ) i
- razlika električnih potencijala ( $\Delta E$ )

U obradi voda najveću primjenu imaju tlačni membranski postupci kod kojih je primijenjena pokretačka sila razlika tlaka kako bi se razdvojili retentat i permeat. Pod tlačne membranske procese spadaju mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i reverzna osmoza (RO) i njihove razlike prikazane se u Tablici 1.

**Tablica 1.** Tlačni membranski procesi

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

Osnovna razlika između njih je vrsta upotrebljenih membrana, veličina pora i tlak koji je potrebno primijeniti kako bi došlo do uspješne separacije. Navedeni procesi mogu se koristiti za uklanjanje suspendiranih čestica (mikrofiltracija), ali i za uklanjanje malih organskih spojeva i iona (reverzna osmoza).

### 2.2.1. Ultrafiltracija

Ultrafiltracija je vrsta membranske filtracije u kojoj tlak pritiskuje tekućinu na polupropusnu membranu. Na poroznoj membrani dolazi do zadržavanja koloida i makromolekula pomoću mehanizma koji se temelji na razlici u veličini i obliku čestica i veličini pora prisutnih u membrani. Prijenos otapala proporcionalan je radnom tlaku i opisuje se Carman–Kozenyevom jednadžbom [4]:

$$J = \frac{\varepsilon^3}{K\eta S} \frac{\Delta P}{\Delta X}, \quad (1)$$

gdje je  $K$  bezdimenzijska konstanta ovisna o geometriji pora,  $S$  površina sferične čestice po jedinici volumena, i  $\varepsilon$  poroznost. UF membrane imaju asimetričnu strukturu s gustim gornjim slojem (manje dimenzija pora i niža poroznost površine) i velikim hidrodinamičkim otporom. Struktura asimetričnih membrana sastavljena je od polimernog sloja koji je nanesen na porozni

podslaj debljine 100-200  $\mu\text{m}$ . Podslaj služi samo kao podrška i ne utječe na razdvajanje ili brzinu filtracije [2]. Fluks ultrafiltracijskih membrana kreće se između 0,5-5 ( $\text{m}^3 \text{m}^2 \text{dan}^{-1} \text{bar}^{-1}$ ) i izračunava se po izrazu [4]:

$$J = K * \Delta P, \quad (2)$$

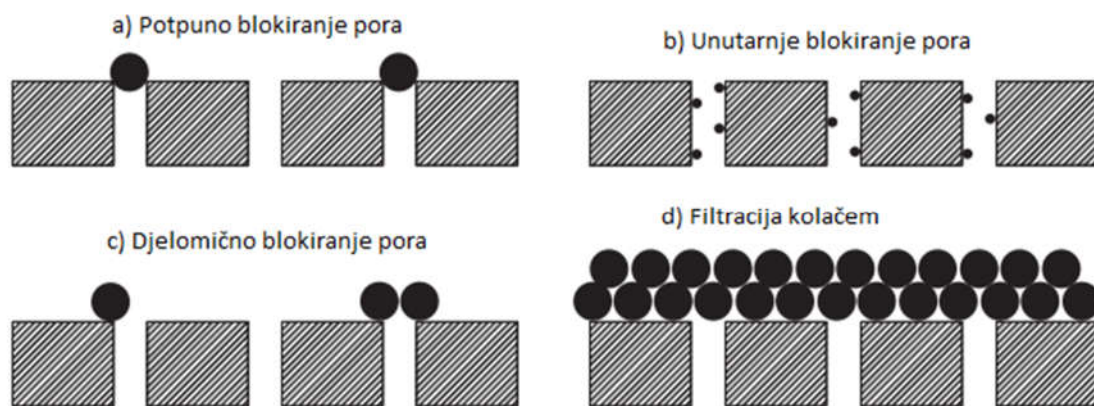
gdje je  $K$ - konstanta permeabilnosti,  $\Delta P$  - razlika pokretačke sile (tlaka).

Najviše se primjenjuje za koncentriranje makromolekulnih otopina gdje je potrebno zadržati velike molekule, dok male molekule prolaze kroz pore membrana. Osim u obradi otpadnih voda, ultrafiltracija se koristi u metalurgiji, tekstilnoj industriji, koncentriranje voćnih sokova i alkoholnih pića, farmaceutske industriji, prehrambenoj industriji [4]. Jedna od važnijih primjena je u mliječnoj industriji pri proizvodnji mlijeka i sira te oporavku proteina i krumpirovog škroba.

### 2.2.2 Membransko blokiranje

Membransko blokiranje može se definirati kao proces koji rezultira gubitkom svojstva membrana zbog taloženja suspendiranih ili otopljenih tvari na površinu membrane [5]. Blokiranje može biti povezano s adsorpcijom, kemijskim interakcijama, stvaranjem kolača i blokiranjem pora s česticama. Smanjenjem aktivnog područja membrane dolazi do pada fluksa ispod teoretskog kapaciteta membrane. U obradi voda i otpadnih voda, UF membrane su podvrgnute blokiranju s koloidnim česticama (koloidno blokiranje) kao i otopljenim organskim komponentama (organsko blokiranje), koje nisu uklonjene predtretmanima. Blokiranje membrana može se podijeliti na vanjsko blokiranje površine (stvaranje kolač/gel sloja na uzvodnoj strani membrane) i onečišćenje blokiranjem pora [1]. Postoje 4 mehanizma membranskog blokiranja (Slika 2):

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



**Slika 2.** Shematski prikaz 4 mehanizma membranskog blokiranja

### 2.2.2.1. Potpuno blokiranje pora

U ovom mehanizmu veličina čestica koje dolaze do aktivnog područja membrane je veća od njezinih pora zbog čega dolazi do blokiranja. Kao posljedicu imamo smanjenje aktivnog područja i pada fluksa. Ovisno o brzini protoka, fluks se može povećati povećanjem transmembranske pokretačke sile.

### 2.2.2.2. Unutarnje blokiranje pora

Čestice koje stižu na površinu membrana manje su od pora membrana što je uzrok njihove adsorpcije u unutrašnjost membrane. Kao posljedica javlja se smanjenje volumena pora što dovodi do zasljepljivanja pora i povećanja otpornosti membrane.

### 2.2.2.3 Djelomično blokiranje pora

Bilo koja čestica koja dođe do pora može ju zatvoriti nakon nekog vremena. Čestica može premostiti pore s time da ih ne blokira u potpunosti. Učinak je sličan kao i kod potpunog blokiranja, ali nije tako izražajno.

#### 2.2.2.4. Filtracija kolačem

Nakon prekiravanja slojem onečišćenja dolazi do formiranja kolača zbog zadržavanja čestica na površini (u više slojeva). Tada se ukupnom otporu pridodaje otpor kolača.

Membransko blokiranje određeno je koncentriranjem koloidnih čestica u blizini površine i stvaranjem kolača. Uslijed koncentracijske polarizacije može doći do adsorpcije čestica na površini membrane i u unutrašnjosti pora. Adsorpcija može izazvati veće blokiranje. Kao primjer mogu se uzeti proteini. Nakon adsorpcije protein može biti denaturiran na površinu membrane. Denaturirani protein privlači druge proteine, proces se ponavlja i na taj način se gradi talog na površini membrane [6].

### 2.3. Membrane

Postoji velik broj definicija za pojam „membrana“ zbog njegove upotrebe od opisa građe stanice, pa sve do kapljeviti membrana. S obzirom na široku primjenu membranskih separacijskih procesa, razvijene su tri definicije. Soltova teorija je najprihvaćenija i glasi: „Materijal koji ima sposobnost prenijeti jednu komponentu pojne kapljevine mnogo lakše nego ostale komponente što predstavlja temelj separacije pomoću membrana“ [7]. Definira se kao funkcionalan aktivan materijal, a rjeđe kao pasivan. Navedena definicija se odnosi na permselektivne membrane i podrazumijeva da postoji razlika kemijskog potencijala između dviju faza [4]. Za većinu procesa membrana služi da ukloni onečišćivača koja mogu biti suspendirana ili otopljena. Membrana može biti homogena ili heterogena, simetrična ili asimetrična u svojoj strukturi, a može biti neutralna ili nositi negativne, odnosno pozitivne naboje.

Djelotvornost membrana može se opisati protokom i selektivnošću. Selektivnost membrana izražava se koeficijentom raspodjele ili retencijom ( $R$ ) i vrijedi izraz:

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f}, \quad (3)$$

gdje je  $c_f$  koncentracija ulazne otopine, a  $c_p$  koncentracija permeata.

Protok ( $J/L\ m^{-2}\ h^{-1}$ ) se može definirati kao volumen koji prođe kroz jediničnu površinu membrane u jedinici vremena, a proporcionalan je pokretačkoj sili [1]. Membrane uz dobru selektivnost moraju imati dobru mehaničku, biološku i kemijsku stabilnost, stabilna separacijska svojstva pri dugotrajnoj primjeni i pristupačno nisku cijenu.

### 2.3.1. Klasifikacija membrana

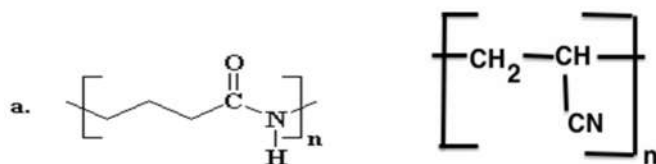
Permselektivne membrane se mogu klasificirati prema:

1. kemijskoj prirodi,
2. fizikalnoj morfologiji i
3. mehanizmu separacije.

#### 2.3.1.1 Kemijska priroda

Prema kemijskoj prirodi membrane se mogu podijeliti na organske (polimerne) i anorganske.

Organske su na tržištu danas dominirajuće i za njihovu pripravu koriste se različiti polimeri. Celuloza i njezini derivati, aromatski poliamidi (PA), poliakrilonitril (PAN – membrane za UF), polisulfon (PSf), polietersulfon, itd. Kemijske strukture PA i PAN ultrafiltracijskih membrana prikazane su na Slici 3. Aromatski poliamidi izvrsnih su permselektivnih svojstava, s boljim termičkim, kemijskim svojstvima te boljom hidrolitičkom stabilnošću od celuloznih estera, ali su jako osjetljivi na klor i oksidativnu degradaciju. Polisulfon i polietersulfon su hidrofobne UF membrane sklone adsorpciji, ali dobrih kemijskih, mehaničkih i termičkih svojstava.



**Slika 3.** Kemijska struktura polimera od kojih su sačinjene korištene UF membrane (poliamid i poliakrilonitril)

Anorganske membrane su najčešće keramičke prirode i primjenjuju se za separaciju organskih otapala koje nije moguće separirati polimernim membranama. Izrađuju se od oksida,

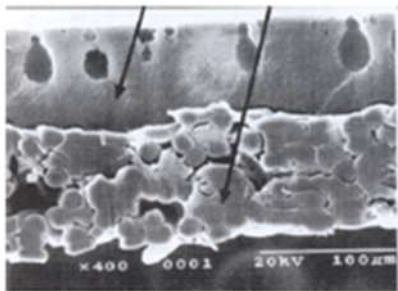


nitrida, karbida raznih metala. Mogu raditi u otežanim uvjetima i biti visoko selektivne i propusne za specifične molekule.

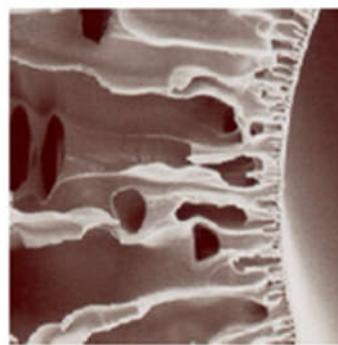
### 2.3.1.2. Fizikalna morfologija

S obzirom na morfologiju, membrane dijelimo na anizotropne i izotropne. Anizotropne membrane su karakterizirane različitom poroznošću po poprečnom presjeku membrane dok su izotropne membrane karakterizirane jednolikom poroznošću po cijelom presjeku. Za tlačne membranske procese koriste se anizotropne membrane. Poroznost aktivnog (gornjeg) sloja manja je od one u podlozi. Membrane mogu biti asimetrične (sastavljene od jednog materijala) ili kompozitne (sastavljene od više materijala).

Kod UF procesa dominira upotreba asimetričnih membrana čiji je način pripreve dosta složen. Kreće se od višekomponentne polimerne otopine koja se nakon lijevanja u tanki sloj gelira uranjanjem u vodu, a zatim se toplinski i tlačno obrađuje. Svojstva pripravljene membrane ovisiti će o termodinamičkim i strukturnim svojstvima polimerne otopine, kinetičkim učincima tijekom postupka pripreve i o površinskim učincima na površini polimerne otopine [4]. Prilikom raznih ispitivanja za odabir polimernog materijala koji najviše odgovara za izradu asimetričnih membrana, uspješne rezultate su dali materijali poput celuloznog acetata, aromatski poliamidi, celulozni esteri i poliimidi.



a)



b)

**Slika 4.** a) Prikaz asimetrične membrane i b) njezin presjek

### **2.3.1.3. Mehanizam zadržavanja/separacije**

Mehanizam separacije ovisi o svojstvima komponente koju treba ukloniti [8], radnim parametrima, prirodi otopine i o svojstvima aktivnog površinskog sloja membrane. Postoje 3 mehanizma zadržavanja. Prvi se temelji na razlici u veličini čestica i pora, drugi na razlici u interakciji i difuzivnosti materijala membrane i otopine koja dolazi u kontakt s membranom, a treći se temelji na razlici naboja čestica koje treba zadržati. Prvi mehanizam dominira kod mikrofiltracije, ultrafiltracije, nanofiltracije i dijalize. Ovdje se govori o makroporama veličine >50 nm i nanoporama veličine 2-50 nm. U drugom mehanizmu riječ je o gustim membranama, a pripadajući procesi su: permeacija plina (GP), pervaporacija (PV) i RO. Kod trećeg mehanizma membrane su električno nabijene i to su tzv. ionsko-izmjenjivačke membrane, a pripadajući procesi su: elektrodijaliza (ED), Donnanova dijaliza i NF.

## **2.4. Karakterizacija membrana**

Kako bi smo znali koju vrstu separacija trebamo provesti, prethodno je potrebno karakterizirati membranu. Karakterizacija je neophodna za povezivanje strukturnih svojstava membrane kao što su veličina pora, raspodjela veličine pora, slobodan volumen i kristalnost te ima veliku važnost radi uspješnog provođenja membranskog procesa i određivanja mehanizma zadržavanja komponente otopljene u vodi [8]. Kakva će membrana imati svojstva, koeficijent zadržavanja, protok permeata prvenstveno ovisi o njenoj poroznosti, a manje o radnim varijablama sustava [1]. Također, membrane se mogu razlikovati značajno po svojoj kemijskoj strukturi, pa dolazi i do razlike u njihovoj funkcionalnosti.

Metode karakterizacije su podijeljene u 3 skupine [1] :

1. radni parametri,
2. morfološki parametri i
3. naboj.

### **2.4.1 Radni parametri**

Pod radnim parametrima podrazumijeva se mjerenje zadržavanja i mjerenje protoka nabijenih i nenabijenih molekula te mjerenje protoka vode jer te otopine daju izravnu informaciju o karakteristikama membrana u prirodnom okruženju. Membrane imaju različite

karakteristike i morfologiju, a to je najviše vidljivo kod zadržavanja ionskih tvari u vodi. Kod nabijenih membrana Donnanov efekt dominira ili doprinosi zadržavanju i pokazuje raspodjelu iona između membrane i otopine [1]. Zadržavanje će ovisiti o naboju, radijusu, koncentraciji, difuzivnosti, protoku i pH. U slučaju nenabijenih membrana, Donnanov efekt ne doprinosi separaciji jer nema interakcije naboja između njih i nabijene površine membrane [9]. Postoje različiti tipovi membrana od poroznih do neporoznih, pa će biti i različiti tip karakterizacije membrana. Kod poroznih membrana dolazi do zadržavanja uslijed isključenja po veličini koji povezuje veličinu pora i veličinu otopljenog tvari, a kod neporoznih membrana javlja se transport koji se temelji na interakcijama membrana otopina i difuziji otopine. Sve pore nemaju iste dimenzije, odnosno za svaku membranu imamo tipičnu krivulju raspodjele veličine čestica (VRP krivulja), pa se često kao alternativni parametar za karakterizaciju membrana koristi granična molekulska masa (MWCO). MWCO je definiran kao molekulska masa komponente koju membrana može zadržati najmanje 90 % [1]. Kod ultrafiltracije taj je parametar bitan zbog prevladavanja mehanizma zadržavanja po veličini čestica. Najjednostavnija karakterizacija je mjerenje protoka vode u ovisnosti u tlaku.

#### **2.4.2 Morfološki parametri**

Za karakterizaciju membrane važno je opisati hidrofobnost, kemijsku strukturu i hrapavost površine. Strukturne značajke membrana znatno ovise o zahtjevima njezine primjene pa će zbog toga dosta varirati. Membrane se dijele na porozne i neporozne membrane, a porozne membrane imaju svoju dodatnu podjelu. Postoji nekoliko metoda koje služe za karakterizaciju morfoloških parametara membrana i jedna od njih se koristi kod opisivanja mikrofiltracijskih i ultrafiltracijskih membrana. Primjer takve metode je adsorpcija-desorpcija plina (BET), gdje se mjeri propusnost.

Mjerenjem kontaktnog kuta određuje se hidrofobnost čvrstih materijala. On predstavlja stupanj kvašenja membrane, tj. količinu vode koja će se adsorbirati, koja se tada interpretira kao hidrofobnost membrane. Kada voda kvasi površinu, tj. kada je kontaktni kut mali i manji od  $90^\circ$ , površina ima sposobnost međudjelovanja s molekulama, a kada su kontaktni kutevi blizu ili su iznad  $90^\circ$ , pokazuju značajnu hidrofobnost. Postoje dvije osnovne izravne metode mjerenja kontaktnog kuta, a to su metoda kapi i metoda mjerenja mjehurića zraka [1].

Hrapavost površine određuje se mikroskopskim metodama. U mikroskopske metode spadaju: atomska mikroskopija (AFM), transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) i elektronski pretražni mikroskop niske energije zračenja [8].

Informacije o kemijskoj strukturi membrane potrebne su za bolje razumijevanje njezine stabilnosti pri različitim uvjetima. Analitičke metode koje se koriste za određivanje njihove strukture su infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala (FTIR), Ramanova spektroskopija, masena spektroskopija sekundarnih iona (SIMS), spektroskopija fotoelektrona (XPS) i druge [11].

### **2.4.3. Naboj**

Za određivanje naboja membrane upotrebljavaju se elektrokinetička mjerenja, pri čemu se mjeri zeta potencijal ( $\zeta$ ). Prilikom relativnog gibanja tekućine uz čvrstu površinu stvara se ploha smicanja molekula tekućine koja se giba u odnosu na nepomične molekule. Potencijal na toj plohi se naziva zeta potencijal ili elektrokinetički potencijal [12]. U kontaktu s otopinom površina membrane postaje nabijena, a nastali naboj rezultat je disocijacije funkcionalnih skupina koje su prisutne u površinskom sloju membrane. Pore membrana mogu postati negativno nabijene uslijed izlaganja otopini elektrolita. Vrlo je važno određivati naboj membrane pri različitim pH vrijednostima kako bi se moglo odrediti kiselo-bazna svojstva površina membrana jer će se deprotonacija odvijati pri različitim pH vrijednostima kod različitih funkcionalnih skupina [9].

## **2.5. Obrada komunalne vode ultrafiltracijom**

Sve veća potreba za pitkom vodom i nedostatak prirodnih izvora slatke vode traži da se razmotre metode pomoću kojih bi se velike količine otpadnih voda generirane diljem svijeta iskoristile kao alternativni vodeni resursi [13]. U počecima ultrafiltracija je svoju primjenu pronalazila u medicinskom sektoru, a danas se primjenjuje u mnogim područjima poput prehrambene industrije, industrije pića i kemijske industrije. Pokazala se kao jedna od boljih metoda prilikom obrade otpadnih voda te danas zamjenjuje klasične separacijske postupke poput sedimentacije, taloženja, koagulacije, adsorpcije, itd [13].

### **2.5.1. Uklanjanje virusa i bakterija**

Danas u zemljama u razvoju i ruralnim zajednicama sve je veći problem nedostatka pitke vode i oslanjanje na netretirana izvorišta koja sadrže bakterije. Istraživanja su provedena

u dvjema ruralnim zajednicama u Meksiku 2011 godine (Culician i Sinaloa). Glavni izvor pitke vode nalazi se u blizini Humaya kanala. Voda se prenosi do kućanstava u velikim otvorenim spremnicima što predstavlja rizik od potencijalnih kontaminacija. POU (point-of-use) tehnologija bazirana na ultrafiltraciji se pokazala učinkovitom metodom zbog visoke kvalitete pitke vode i smanjenja dijarealnih bolesti. Svi neobrađeni uzorci vode sadržavali su visoku razinu indikatorskih bakterija (fekalni kaliformi i *Escherichia coli*). Njihova koncentracija stvaranja kolonija iznosila je od  $4,8 \cdot 10^2$  do  $3,1 \cdot 10^5$  CFU/100 mL za fekalne koliforme, a za *E. coli* od 12 do  $2,3 \cdot 10^3$  CFU/100 mL. Uzorci prikupljeni odmah nakon obrade vode POU metodom, pokazali su da nema fekalnih koliformi i *E. coli* ( $<1$  CFU/100 mL). To odražava smanjenje bakterija čak do 99,999 % u svim uzorcima tretiranim POU metodom [14]. Također, Rautenbach i sur. [15] proučavali su poboljšanje kvalitete biološki obrađenih voda s obzirom na viruse i patogene bakterije pomoću ultrafiltracije. UF se pokazala kao dobar korak nakon biološke obrade komunalnih otpadnih voda jer jamči zadržavanje bakterija, virusa i tvari poput precipitiranog fosfata.

### 2.5.2. Farmaceutici i pesticidi

Otpadne vode i obrađene otpadne vode često sadrže mnogobrojne kemijske spojeve od kojih su mnogi toksični za vodene organizme i predstavljaju rizik za zdravlje ljudi i životinja. Iako se često javljaju pri vrlo niskim koncentracijama, cijela grupa onečišćivala u tragovima otkrivena je u otpadnim vodama, izvorima pitke vode i u nekim obrađenim vodama. U tu skupinu uključeni su pesticidi, lijekovi, proizvodi za vlastitu njegu i plastifikatori. Benitez i sur. [16] su proveli istraživanje koje je bilo usredotočeno na procjenu specifičnosti eliminacije nove skupine spojeva koji bi se mogli nalaziti u odlagalištu komunalnih postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda. U tu svrhu odabrano je 11 onečišćivala u tragovima od kojih su većina lijekovi i pesticidi: acetaminofen, metoprolol, kofein, antipiren, sulfametoksazol, flumekvuin, ketorolak, atrazin, izoproturon, hiroksibifenil i diklofenak. Glavni parametri rada bili su transmembranski tlak, pH, tangencijalna brzina, temperatura i MWCO. Korištene su tri UF membrane GK, PT i PW s vrijednosti MWCO od 2000, 5000 i 20 000 Da, te NF membrane CK, DK i HL s vrijednosti MWCO od 150 do 3000 Da. S obzirom na glavne parametre kakvoće vode, u ovom istraživanju pokazalo se da je NF učinkovita i daje značajan napredak u kvaliteti formiranog permeata, što ga čini pogodnim za kasniju upotrebu. UF membrane nisu pokazale dobru efikasnost već su djelomično uklanjale nečistoće. Sheng i sur. [17] su istraživali učinkovitost tehnologija za uklanjanje ciljanih lijekova iz otpadnih voda. Proučavali su UF,

praškasti aktivni ugljen (PAC), koagulaciju (COA) i kombinaciju tih tehnologija. Uzorci otpadnih voda analizirani su pomoću direktne tekućinske kromatografije visoke učinkovitosti. Na osnovi koncentracija, usporedna analiza tehnologija PAC, UF i COA pokazala je učinkovitost od 50 %, 2 % i 7 %. Kombinacija PAC i UF pokazala je učinkovitost od 90,3 %, a kombinacija COA i UF pokazala je učinkovitost od 33 % što znači da je poboljšanje u odnosu na jedan UF tretman samo 4 %. Istraživanje je pokazalo da je adsorpcijski učinak u kombinaciji s UF najbolji za uklanjanje farmaceutskih kontaminanata iz vode.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1 Materijali

##### 3.1.1. Membrane

U ovom radu ispitivana je učinkovitost dvije različite komercijalne ultrafiltracijske membrane prilikom obrade komunalne vode. Membrane su izrađene od različitih polimera, a jedna od osnovnih razlika između njih je u graničnoj molekulskoj masi. Za MW membranu MWCO je 50 000 Da, a za GK membranu 3000 Da. Dodatne karakteristike membrana prikazane su u Tablici 2.

**Tablica 2.** Svojstva ispitivanih UF membrana od proizvođača.

Membrana	Vrsta polimera	Dozvoljena pH vrijednost	Maximalne temperature/°C	Najveći radnji tlak/bar	MWCO/Da	Permeabilnost/ $L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$
MW	poliakrilonitril	2-9	80	5	50 000	213,57
GK	poliamid	1-11	70	27	3000	5,56

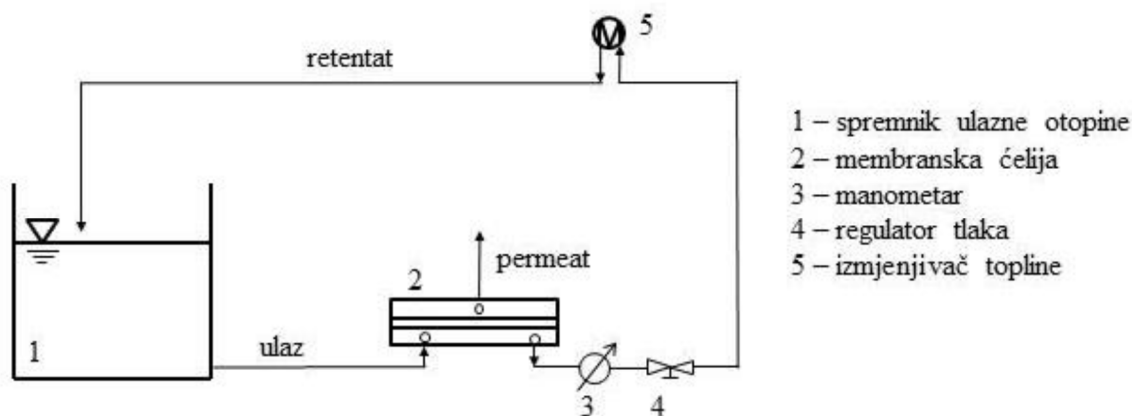
##### 3.1.2 Sredstvo za čišćenje

Prilikom ispitivanja korišteno je kemijsko sredstvo za čišćenje NALCO PermaClean 99 (Nizozemska). PC 99 je alkalijska formulacija koja je sačinjena od kalijeveg hidroksida 5-10% i tetrakalijeveg pirofosfata 5-10 % [18]. Također se sastoji od amfoternih tenzida koji su razvijeni za uklanjanje organskog otpada.

## 3.2. Ultrafiltracija

### 3.2.1 Aparatura za membransku obradu

Ispitivanja su provedena pomoću aparature koja se sastojala od: Sepa CF II ćelije (Sterlitech corporation, USA) s križnim tokom, Hydracell DO3SASGSSSCA pumpa (Wanner Engineering Inc., Minneapolis, MN, USA) i izmjenjivač topline Danfoss XG10. Površine membrana iznosile su 140 cm<sup>2</sup>. Kapljevinu se potiskivala pomoću pumpe prema membrani koja je zadržavala retentat, a propuštala je permeat. Pomoću manometra se pratio tlak.



Slika 4. Aparatura za membransku obradu

### 3.2.2. Mjerenje protoka vode

Određivanje fluksa demineralizirane vode je jednostavna eksperimentalna karakterizacija. Protok se određivao na aparaturi za membransku obradu svakih 30 min pri tlaku od 2 bar i 5 bar. Mjerenje je ukupno trajalo 2,5 h, dakle provedeno je 6 mjerenja. Nakon toga se kontinuirano pratila masa permeata u ovisnosti o vremenu te je mjerenje trajalo 2 h.

## 3.3 Analitičke metode

Analitička mjerenja uključivala su određivanje pH vrijednosti, električne vodljivosti, mutnoće, KPK, BPK<sub>5</sub>, IC-a, DOC-a, TC-a te koncentraciju kationa (litij, kalij, amonijak, natrij,



magnezij i kalcij) i aniona (fluorid, klorid, sulfat, bromid, nitrat, nitrit i fosfat). Ispitivanja su provedena na uzorcima realne komunalne vode te permeata MW i GK ultrafiltracijskih membrana.

Električna provodnost ( $\kappa$ ,  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) određena je pomoću konduktometra Schott instruments Lab 960 (Njemačka).

pH vrijednost izmjerena je pH metrom Schott CG8642 (Njemačka).

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

Analizator ugljika TOC- $V_{\text{ws}}$  (Shimadzu, Japan) koristio se za određivanje masenih koncentracija ugljika i to IC-a, TC-a i DOC-a. Vrijednost DOC dobije se oduzimanjem koncentracije anorganskog od ukupnog ugljika.

Pomoću ionskog kromatografa DIONEX ICS-3000 (ThermoFischer Scientific, SAD) provedena je kvalitativna i kvantitativna analiza kojim su određene prisutnost kationa ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{Li}^{+}$ ,  $\text{NH}_4^{+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ ) i aniona ( $\text{F}^{-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^{-}$ ,  $\text{Br}^{-}$ ,  $\text{NO}_2^{-}$ ,  $\text{Cl}^{-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$ ).

Određivanje KPK [ $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ] voda provođeno je kalorimetrom Hach DR 100 (SAD). Uzeto je po 50 mL ulaznog realnog uzorka otpadne vode koji su se koristili prilikom ispitivanja MW i GK membrane i po 50 mL permeata dobivena ispitivanim ultrafiltracijskim membranama. Za digestiju su se koristile kivete u koje je stavljeno 2 mL uzorka i 3 mL otopine za digestiju. Otopina za digestiju sadržavala je kalijev dikromat, destiliranu vodu i sumpornu kiselinu. Digestija se odvijala u začepjenim kivetama u aluminijskom bloku 2 h na temperaturi od 170 °C. Nakon hlađenja, vrijednosti su se očitavale na kalorimetru na valnoj duljini od 605 nm, a za dobivanje KPK bilo je potrebno izmjerene apsorbancije pomnožiti s faktorom 666  $\text{mg L}^{-1}$ .

### 3.4. Postupak rada

Prije početka rada priređene su membrane odgovarajućih dimenzija te su postavljene u membransku jedinicu. Za analizu je uzeto 50 mL uzorka komunalne vode za ispitivanje navedenih karakteristika prije početka obrade. Membrana je postavljena na mrežice membranskog uređaja čija je uloga osiguravanje turbulentnog strujanja. Provedena je tlačna obrada s demineraliziranom vodom (za MW pri tlaku od 2 bar i GK pri 5 bar), tijekom čega je određen protok na početku eksperimenta. Volumni protok iznosio je 3  $\text{L min}^{-1}$  (brzine 0,75  $\text{m s}^{-1}$ ) i svakih 30 min uzimani su uzorci permeata i vagani na analitičkoj vagi u

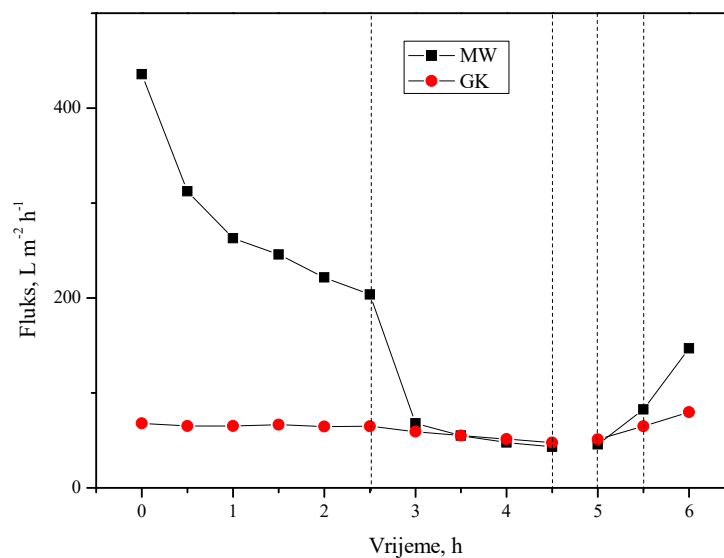
svrhu praćenja protoka. Nakon 2,5 h tlačne obrade i stabilizacije protoka počela se obrađivati realna komunalne otpadna voda. Pripremljene su dvije čaše od 1000 mL na digitalnu vagu preciznosti 0,01 g. Uređaj je bilježio masu svakih 20 s. Kada je sakupljeno 400 mL permeata, dio je prebačen u posebnu bocu od 500 mL za čuvanje uzorka, a dio vraćen natrag u početnu otpadnu vodu. Količina koja se izdvajala određivana je ovisno o protoku. Ukoliko je on bio brži, manje se izdvajalo, a ako je bio manji onda se više izdvajalo. Nakon što je prikupljeno 500 mL permeata slijedilo je mjerenje njegovih svojstava.

Na kraju eksperimenta je slijedilo čišćenje membrane. Prvo je čišćenje provedeno demineraliziranom vodom (oko 10 L) pri protoku od  $3,6 \text{ L min}^{-1}$ , a potom sredstvom za čišćenje 1,5% NALCO PC99 pri temperaturi od  $36,4 \pm 0,07 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1 Karakterizacija membrana

Ispitivana je učinkovitost dviju ultrafiltracijskih membrana prilikom obrade KOV-a. Svaku membranu karakterizira različit MWCO, veličina pora, hidrofilni karakter, površinski naboj itd. To utječe na njihovu selektivnost koja je definirana faktorom zadržavanja i produktivnošću, definiranu fluksom. Postupak stabilizacije fluksa permeata demineralizirane vode važan je korak koji prethodi ostalim ispitivanjima. On pomaže u određivanju blokiranja membrana te reverzibilnosti/ireverzibilnosti čišćenja membrana. Vrijednost stabiliziranog fluksa permeata odgovara ustaljenju fluksa nakon intenzivnog pada. Na Slici 5 prikazana je ovisnost fluksa permeata za ispitivane UF membrane o vremenu.



**Slika 5.** Ovisnost fluksa permeata za ispitivane UF membrane o vremenu.

Prvi period (0-2,5 h) odgovara stabilizaciji fluksa permeata demineralizirane vode. Početni fluks za MW membranu iznosio je  $435,74 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , a za GK  $68,05 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Tijekom stabilizacije fluksa za ispitivane membrane fluks MW membrane kontinuirano je padao do vrijednosti  $203,68 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  dok je za GK membranu fluks konstantan. Razlog većeg pada fluksa

kod MW membrane leži u kemijskoj strukturi. MWCO za MW membranu 50 000 Da što upućuje na veće pore koje su podložne sužavanju prilikom tlačenja pa će ujedno i pad fluksa biti intenzivniji.

Drugi period (2,5-4,5 h) odgovara fluksu otopine odnosno obradi realne komunalne otpadne vode za ispitivane UF membrane. Na početku drugog perioda (2,5-3 h) može se primjetiti intenzivan pad fluksa kod MW membrane, dok je kod GK membrane blaži. Početni fluks MW membrane pao je s  $203,68 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  na  $67,87 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  odnosno za 66,78%, a kod GK membrane s  $64,93 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  na  $59,20 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  odnosno za 8,8%. Nakon 2 h obrade vrijednosti protoka su se gotovo izjednačile za obje membrane s  $67,87 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  na  $43,37 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  za MW membranu, a za GK membranu s  $59,20 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  na  $47,62 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Pad fluksa može se prepisati membranskom blokiranju. Cjeloukupno smanjenje fluksa u drugom periodu za MW membranu iznosi 78,7%, a za GK membranu 26,7%. Blokiranje se kvantitativno određuje smanjenjem fluksa, tj. permeabilnosti membrana. Također MW ima veći fluks pa dolazi do većeg koncentriranja onečišćivala na površini membrane i u pore membrana te zbog toga dolazi do taloženja, odnosno stvaranja gela u slučaju organskih makromolekula. Tokom obrade komunalne otpadne vode fluks se smanjivao što je bilo za očekivati zbog šaržnog principa izvedbe pokusa (retentat se vraćao u ulaznu smjesu, a permeat se skupljao za analizu) što je uzrokovalo sve veću koncentracijsku polarizaciju. Početni nagli pad fluksa uzrokovan je adsorpcijom onečišćivala na površini membrana te blokiranjem pora. To upućuje na stvaranje debljeg sloja kolača. Kod GK membrane pad fluksa je blaži jer je blokiranje zanemarivo. Turbulencijom iznad membrane može se sprječiti taloženje/stvaranje gela zbog nedovoljne koncentracije onečišćivala.

Na kraju obrade (5-6 h) provedeno je čišćenje s ciljem uklanjanja adsorbiranih čestica s površine membrana. Pranje je prvo provedeno s demineraliziranom vodom (5-5,5 h), a nakon toga s alkalnim sredstvom (5,5-6 h). Alkalno sredstvo je korišteno jer povećava pH otopine i time povećava topljivost i negativan naboj onečišćenja [18]. Čišćenje alkalnim sredstvom je bilo učinkovitije od pranja demineraliziranom vodom što se vidi iz porasta fluksa s  $82,70 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  na  $147,04 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , odnosno za 43,8 % za MW membranu, a za GK s  $64,80 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  na  $79,71 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , odnosno za 18,7 %. Nakon čišćenja, fluks MW membrane se djelomično regenerirao na vrijednost od  $147,04 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Razlog tome je što MW membrana ima veće pore te samim time nečistoće lakše ulaze u pore membrana pa ih je i teže ukloniti. Budući da nije postignuta početna vrijednost fluksa demineralizirane vode od  $435,74 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  može se zaključiti da je riječ o ireverzibilnom blokiranju membrana. Fluks GK membrane

povećao se za 17,1 % u odnosu na početnu vrijednost od  $68,05 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , a razlog tome je bubrenje membrane i proširenje pora uslijed elektrostatskih interakcija među deprotoniranim funkcionalnim skupinama pri visokim pH vrijednostima [19].

#### 4.2. Obrada KOV-a ultrafiltracijom

UF zadržava suspendirane čestice i makromolekule. Može se koristiti za frakcioniranje organskih tvari. Glavni sastavni dijelovi organskih tvari su biopolimeri, uglavnom topljivi mikrobnih proizvoda, kao što su polisaharidi i proteini [21]. UF se može koristiti kao predtretman kod NF i RO jer uklanja organske spojeve velike molekulske mase, smanjuje turbiditet te time sprječava mogućnost začepljenja NF i RO membrana [21]. Tokom eksperimenta analizirana je otpadna komunalna voda prije i poslije obrade ispitivanim ultrafiltracijskim membranama te su određene njezine glavne karakteristike. Rezultati su prikazani u Tablici 3.

Po dobivenim rezultatima primijećeno je da se mutnoća smanjila za 99,99% u oba slučaja. Razlog tome je što UF dobro uklanja koloidne čestice koje ju uzrokuju. Pad vodljivosti je praktički zanemariv jer UF ne uklanja dvovalentne i monovalentne ione, a pH vrijednost se povećala za 0,48 kod MW membrane, a kod GK membrane za 0,51. Prije obrade voda je sadržavala veliki udio ugljika što se može očitati iz visokih vrijednosti TC-a, IC-a i DOC-a. Nakon obrade, koncentracije su smanjene za 33,67 %, 9,13% i 57,68% za MW membranu, a za GK membranu 37,72%, 28,35% i 53,93%. KPK i BPK<sub>5</sub> kod MW membrane smanjeni su za 82,01 % i 62,5 %, a kod GK membrane za 72,73% i 55%.

**Tablica 3.** Parametri prije i nakon obrade KOV-a ultrafiltracijom

Parametar	Membrane			
	prije		nakon	
	MW	GK	MW	GK
pH	6,92	6,88	7,40	7,39
Mutnoća, NTU	31,6	30,42	0,048	0,02
$\kappa$ , $\mu\text{S cm}^{-1}$	407	424	354	334
TC, $\text{mg C L}^{-1}$	65,58	62,19	43,50	38,73
IC, $\text{mg C L}^{-1}$	32,45	39,40	29,48	28,23
DOC, $\text{mg C L}^{-1}$	33,13	22,79	14,02	10,5
KPK, $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	33,30	23,98	5,99	6,66
BPK5, $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	32	20	12	9
<b>Kationi <math>\text{mg L}^{-1}</math></b>				
$\text{Na}^+$	5,20	5,27	1,80	4,16
$\text{NH}_4^+$	2,74	3,19	1,01	2,51
$\text{K}^+$	1,10	1,25	0,40	1,03
$\text{Mg}^{2+}$	1,52	1,91	0,58	1,37
$\text{Ca}^{2+}$	7,25	13,11	2,81	7,24
<b>Anioni <math>\text{mg L}^{-1}</math></b>				
$\text{Cl}^-$	5,81	6,10	2,04	5,19
$\text{Br}^-$	0,00	0,00	0,00	0,02
$\text{NO}_2^-$	0,00	0,00	0,00	0,16
$\text{NO}_3^-$	0,00	0,14	0,08	0,00
$\text{PO}_4^{3-}$	1,11	1,18	0,27	0,47
$\text{SO}_4^{2-}$	3,72	3,10	0,86	1,61

Prema pravilniku o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda (NN 60/2013) [22] pH vrijednost treba biti u rasponu od 6,5-9 što u našem slučaju je i zadovoljeno za obje membrane. Za organske pokazatelje KPK, BPK<sub>5</sub> i DOC granične vrijednosti su 700, 200 i 30  $\text{mg L}^{-1}$ . Iz rezultata prikazanih u Tablici 3. može se vidjeti da su zahtjevi za KPK, BPK<sub>5</sub> i DOC ispunjeni. Komunalne otpadne vode sastoje se od kućanskih otpadnih voda čiji je najveći udio onečišćivala organskog porijekla pa je razlog tome i veliki udio u našem uzorku. Pad

DOC-a za MW je 57,9 % ,a za GK 53,9 % i moguće je da je učinkovitost i veća jer sami filtri uklanjaju dosta koloidnih čestica te zbog toga izgleda da je razlika mala. Za GK membranu udio sulfata, nitrita, klorida i nitrata je ispod granične vrijednosti koja je propisana pravilnikom. Dozvoljena koncentracija za amonijak, nitrite, nitrate i fosfate izražena je ukupnom koncentracijom dušika i fosfora koje iznose 50 mg L<sup>-1</sup> i 10 mg L<sup>-1</sup>. Po rezultatima prikazanim u Tablici 4. može se vidjeti da su propisi zadovoljeni.

## 5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je odrediti učinkovitost UF membrana tokom obrade komunalne otpadne vode ultrafiltracijom. Ispitivanja su provedena na GK i MW membranama u svrhu uklanjanja onečišćivala iz otpadne vode.

Obje membrane su pokazale dobru učinkovitost što se vidi smanjenjem organskog i anorganskog opterećenja. Voda je bila karakterizirana visokom mutnoćom i udjelom ugljika. Rezultati su pokazali da su organske tvari uklonjene, a to se vidi po padu TC, DOC, KPK i BPK<sub>5</sub> za 33,7 %, 57,7 %, 82,0 % i 62,5 % kod MW membrane, a kod GK membrane bilježi se pad od 37,7 %, 53,9 %, 72,7 % i 55,0 %.

Obradom komunalne otpadne vode UF-om dobivene su vrijednosti parametara koje zadovoljavaju granične vrijednosti propisane prema pravilniku o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda (NN 60/2013) što potvrđuje učinkovitost UF membrana, a i UF kao membranskog separacijskog procesa prilikom obrade otpadnih komunalnih voda.

Tijekom obrade došlo je do ireverzibilnog membranskog blokiranja kod MW membrane što se može zaključiti iz dobivenih vrijednosti za fluks jer nije postigao svoju početnu vrijednost te se kao rezultat toga javlja smanjenje njezinih svojstava i učinkovitosti.

GK membrana pokazala je veću učinkovitost jer ima znatno manji pad fluksa za razliku od MW membrane te je membransko blokiranje zanemarivo. Razlog većeg pada je što MW membrana ima veće pore koje su sklone sužavanju prilikom tlačenja. Isto tako postiže veći fluks zbog čega dolazi do taloženja onečišćenja na površini membrane i ujedno blokiranje njenih pora.



## 6. POPIS SIMBOLA

$\Delta$  – delta (razlika)

$\zeta$  – zeta potencijal (mV)

$c$  – molarna koncentracija ( $\text{g mol}^{-1}$ )

$c_f$  – koncentracija ulazne kapljevine ( $\text{g mol}^{-1}$ )

$c_p$  – koncentracija permeata ( $\text{g mol}^{-1}$ )

$E$  – električni potencijal (V)

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

$K$  – bezdimenzijska konstanta

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

$\eta$  – dinamička viskoznost ( $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ )

pH – negativan logaritam koncentracije vodikovih iona

$p$  – tlak (bar)

$R$  – faktor zadržavanja (%)

$S$  – površina sferične čestice

$T$  – temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )

### Kratice:

AFM – atomska mikroskopija

BPK<sub>5</sub> – biokemijska razgradnja kisika

BET – adsorpcija – desorpcija plina (Brunauer, Emmett, Teller)

COA – koagulacija

DOC – ukupni otopljeni ugljik

ED – elektrodijaliza

FTIR – Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala

GP – permeacija plina

IC – anorganski udio ugljika

KPK – kemijska potrošnja kisika

KOV – komunalna otpadna voda

MF – mikrofiltracija

MWCO – granična molekulska masa

NF – nanofiltracija

PA – poliamid

PAC – aktivni ugljen u prahu

PAN – poliakrilonitril

PC – PermaClean

POU – point of use

PSf – polisulfon

PV – pervaporacija

RO – reverzna osmoza

SIMS – masena spektroskopija sekundarnih iona

TC – ukupni ugljik

TEM – transmisijska elektronska mikroskopija

UF – ultrafiltracija

XPS – spektroskopija fotoelektrona

## 7. LITERATURA

- [1] D. Dolar, Utjecaj poroznosti i ostalih karakteristika NF/RO membrana na njihovu separacijsku djelotvornost pri obradi voda, Disertacija, (2009) 3-23, 45-47
- [2] H. Strathmann, Ion-Exchange Membrane Separation Processes, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, (1981), 121-189
- [3] Z. Prelec, Obrada otpadnih voda, Inženjerstvo zaštite okoliša, poglavlje 8, 1-10
- [4] K. Košutić, Membranske tehnologije obrade voda, Zbirka nastavnih tekstova, (2014) 18-43
- [5] Z.F. Cui, H.S. Muralidhara, Membrane Technology, A Practical Guide to Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing, Butterworth-Heinemann Publishers. Oxford, (2010), 8-13
- [6] N.P. Cheremisinoff, Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies, Butterworth-Heinemann Publisher, Oxford, (2002), 344-354
- [7] S. Judd, Membrane technology, u: Judd, S., Jefferson, B., Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use, Oxford, Elsevier I.t.d., (2003) 14-39
- [8] M. Murder, Basic principles of Membrane Technology, second edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1997), 1-19
- [9] M. Ruklić, Uklanjanje farmaceutika RO/NF membranama iz ultra čiste vode u lužnatim uvjetima, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, (2016) 2-10
- [10] N.N. Li, A.G. Fane, W.S.W. Ho, T. Matsuura, Advanced Membrane Technology and Applications, Wiley, New Jersey, 2008
- [11] E. Mustapić, Karakterizacija poliamidnih reverzno osmotskih membrana, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, (2015), 2-7
- [12] Interna skripta, Praktikum iz elektrokemije, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2004)
- [13] I.G. Wenten, J. Ganesha, Ultrafiltration in Water Treatment and its valuation as pre-treatment for reverse osmosis system, Institut Teknologi Bandung, Indonesia, (1996), 8-10

- [14] C. Chaidez, J. R. Ibarra-Rodríguez, J.B. Valdez-Torres, M. Soto, C.P. Gerba, N. Castro-del Campo, Point-of-use Unit Based on Gravity Ultrafiltration Removes Waterborne Gastrointestinal Pathogens from Untreated Water Sources in Rural Communities, *original resarch* 27,(2016), 379-385
- [15] R. Rautenbach, K. Vossenkaul, T. Linn, T. Katz, Waste water treatment by membrane processes — New development in ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis, *Desalination* 108, (1996), 247-253
- [16] J.L. Acero, F.J. Benitez, F. Teva, A.I. Leal, Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration, *Chemical Engineering Journal* 163, (2010), 264-272
- [17] C. Sheng, A.G. Nnanna, Y. Liu, J.D. Vargo, Removal of Trace Pharmaceuticals from Water using coagulation and powdered activated carbon as pretreatment to ultrafiltration membrane system, *Science of the Total Environment* 550, (2016), 1075-1083
- [18] W.A. Ang, S. Lee, M. Elimelech, Chemical and physical aspects of cleaning of organic fouled reverse osmosis membranes, *Journal of Membrane Science*, **272** (2006) 198–210
- [19] A. Simon, W.E. Price, L.D. Nghiem, Influence of formulated chemical cleaning reagents on the surface properties and separation efficiency of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, **434**(2013) 73–82
- [20] M. Racar, D. Dolar, K. Košutić, Chemical cleaning of flat sheet ultrafiltration membranes fouled by effluent organic matter, *Separation and Purification Technology* 188, (2016), 3-4
- [21] M. Racar, D. Dolar, A. Špehar, K. Košutić, Application of UF/NF/RO membranes for treatment and reuse of rendering plant, *Process safety and Environment Protection* 105, wastewater (2016), 5-10
- [22] Pravilnik graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 80/2013

## 8. ŽIVOTOPIS

Nina Kovač [REDACTED] Osnovnoškolsko obrazovanje završila je u OŠ Eugena Kvaternika u Velikoj Gorici 2010., a srednjoškolsko u Gimnazija Velika Gorica 2014 godine. Od 2014 godine pohađa Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Praksu je odradila u tvrtki Pliva Hrvatska d.o.o. na odjelu TAPI – API PILOT pod mentorstvom Sebastijana Orlića.