

# Optimizacija predobrade sekundarnog efluenta otpadne vode za termičku obradu nusproizvoda životinjskog podrijetla za nanofiltraciju

---

Kraš, Ana

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:149:845004>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-20**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



zir.nsk.hr



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ana Kraš

# ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ana Kraš

OPTIMIZACIJA PREDOBRADE SEKUNDARNOG EFLUENTA  
OTPADNE VODE ZA TERMIČKU OBRADU NUSPROIZVODA  
ŽIVOTINJSKOG PODRIJETLA ZA NANOFILTRACIJU

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Davor Dolar, doc. dr. sc.

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Davor Dolar

izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger

dr. sc. Lidija Furač

Zagreb, rujan 2017.

*Ovaj rad izrađen je u Zavodu za fizikalnu kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom doc. dr. sc. Davora Dolara u akademskoj godini 2016./2017.*

*Zahvaljujem se doc. dr. sc. Davoru Dolaru na pruženom mentorstvu, susretljivosti, ali prije svega strpljenju i razumijevanju kao i stručnim savjetima, koji su mi uvelike pomogli u izradi ovog rada. Velika zahvala Marku Racaru, mag. ing. cheming. na pomoći, pristupačnosti i savjetima oko izrade kako eksperimentalnog, tako i preglednog dijela ovog rada. Hvala im za sve vrijeme koje su bili spremni odvojiti za pitanja i pomoć te rad u ugodnoj atmosferi. Uz njih sam imala priliku mnogo naučiti.*

## SAŽETAK

Kako bi se poboljšala kvaliteta sekundarnog efluenta (SE) kafilerijske otpadne vode (KOV) i učinilo ga se prikladnim za obradu nanofiltracijom (NF), kao postupak predobrade korištena je koagulacija i pješčana filtracija (SF). Optimalni uvjeti za koagulaciju ( $\text{pH} = 5,52$  i  $\gamma(\text{Fe}^{3+}) = 18,54 \text{ mg L}^{-1}$ ) dobiveni su uz pomoć metode odzivne površine na temelju rezultata *Jar testa*. Pri tim uvjetima dolazi do najvećeg uklanjanja ključnih parametara - ukupnog ugljika (TC) i mutnoće. Efikasnost pojedinog postupka predobrade provedena je uspoređivanjem rezultata (pada fluksa, FTIR spektara membrana, TC-a, anorganskog ugljika (IC), otopljenog organskog ugljika (DOC), mutnoće, pH nakon koagulacije i električne provodnosti) dobivenih nanofiltracijom sekundarnog efluenta s koagulacijom nakon optimizacije i/ili pješčanom filtracijom ili bez predobrade.

Pješčana filtracija nije se pokazala učinkovitim postupkom predobrade za ispitivani tip SE, jer nije uklonila ukupni ugljik, dok je koagulacija uklonila ukupni ugljik, ali i mutnoću. Iz toga slijedi da je koagulacija prigodan postupak predobrade sekundarnog efluenta za nanofiltraciju, dok pješčana filtracija može dodatno, u blagoj mjeri, poboljšati rezultate.

**Ključne riječi:** nanofiltracija, sekundarni efluent, predobrada, koagulacija, pješčana filtracija, optimizacija

## ABSTRACT

### Optimization of pretreatment of rendering plant secondary effluent for nanofiltration

In order to improve the quality of the rendering plant secondary effluent and make it suitable for nanofiltration; coagulation and sand filtration (SF) were used as pretreatments. Optimal conditions for coagulation (pH = 5,52 and  $\gamma(\text{Fe}^{3+}) = 18,54 \text{ mg L}^{-1}$ ) were obtained by response surface methodology to *Jar test* results. Under these conditions, the highest removal of key parameters - total carbon (TC) and turbidity occurs. Efficiency of each pretreatment procedure was evaluated by comparing the results (flux decline, FTIR spectra of the membrane surface, TC, inorganic carbon (IC), dissolved organic carbon (DOC), turbidity, pH after coagulation and electrical conductivity) of secondary effluent nanofiltration either with coagulation after optimization and/or sand filtration, or without pretreatment.

Sand filtration was not an effective pretreatment for tested SE because it removed only turbidity, while coagulation removed total carbon as well as turbidity. Therefore, coagulation is a promising pretreatment of secondary effluents for nanofiltration, while sand filtration can additionally, slightly improve the results.

**Keywords:** nanofiltration, secondary effluent, pretreatment, coagulation, sand filtration, optimization

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	2
2.1 Kafilerijska otpadna voda .....	2
2.2. Sekundarni efluent .....	2
2.3. Sekvencijalni šaržni reaktor .....	3
2.4. Membranski separacijski procesi .....	4
2.6. Proces predobrade.....	7
2.6.1. Koagulacija/flokulacija .....	7
2.6.2. Koagulant.....	7
2.6.3. Optimizacija koagulacije .....	8
2.6.4. Pješčana filtracija .....	9
2.7. Literaturni pregled.....	10
3. MATERIJALI I METODE .....	12
3.1. Kafilerijska otpadna voda i sekundarni efluent .....	12
3.2. Postupak obrade .....	12
3.2.1. Sekvencijalni šaržni reaktor .....	13
3.2.2. Koagulacija i flokulacija .....	13
3.2.2.1. <i>Jar test</i> .....	13
3.2.3. Pješčani filter .....	13
3.3. Nanofiltracija .....	14
3.3.1 Uređaj za nanofiltraciju.....	14
3.3.2. Nanofiltracijske membrane .....	14
3.4. Analiza fizikalno-kemijskih parametara vode.....	16
3.5. Optimizacija koagulacije .....	16
3.6. FTIR analiza membrana.....	17
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	18
4.1. Optimizacija koagulacije pomoću RSM.....	18
4.1.1. Izbor optimalnih uvjeta .....	20
4.2. Efikasnost optimizacije .....	21
4.2.1. Nanofiltracija .....	21



4.2.2. FTIR analiza membrana.....	22
4.2.3. Analiza fizikalno-kemijskih parametara vode.....	24
5. ZAKLJUČAK.....	26
6. POPIS SIMBOLA .....	27
7. LITERATURA .....	29
8. PRILOZI.....	32
9. ŽIVOTOPIS.....	38

## 1. UVOD

Stoljećima su ljudi mogli otpuštati otpad u okoliš bez značajnog utjecaja, jer je okoliš još uvijek bio u stanju podnijeti opterećenje. Međutim, porastom ljudske populacije, to više nije moguće.<sup>1</sup> Ispuštanje kućnih i industrijskih otpadnih voda u površinske ili podzemne vode vrlo je opasno za okoliš. Stoga je neophodna obrada svih vrsta otpadnih voda s ciljem dobivanja efluenta zadovoljavajuće kvalitete. U tom smislu važan je pronalazak i odabir učinkovitog sustava za obradu otpadnih voda.<sup>2</sup>

Nanofiltracija je primjer jednog od mnogih membranskih procesa korištenih za obradu otpadnih voda.<sup>3</sup> Problem na koji se nailazi tijekom nanofiltracije otpadne vode koja obiluje organskim tvarima, kao što je sekundarni efluent (SE) kafilarijske otpadne vode (KOV), jest značajno membransko blokiranje, koje uzrokuje smanjenu kvalitetu permeata, povećane operativne troškove i smanjenje radnog vijeka membrana.<sup>4</sup> Koagulacija je postupak predobrade koji se pokazao povoljnim prilikom obrade otpadnih voda, ponajprije u uklanjanju otopljenog organskog ugljika, a uz nju se može primijeniti i pješčana filtracija.<sup>4,5</sup> Budući da je koagulacija ovisna o pH i koncentraciji dodanog koagulanta,<sup>6,7</sup> potreban je pronalazak optimalnih uvjeta, odnosno pH što bližeg neutralnom, uz minimalnu koncentraciju koagulanta ( $\text{FeCl}_3$ ) koji će dovesti do smanjenja ključnih parametara i tako povećati uspješnost nanofiltracije.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1 Kafilerijska otpadna voda

„Nusproizvodi životinjskog podrijetla podrazumijevaju cijele trupove i lešine životinja, ili dijelove životinja, ili proizvode životinjskog podrijetla koji nisu namijenjeni prehrani ljudi, uključujući jajne stanice, embrije i sjeme.“<sup>8</sup> Obrada nusproizvoda životinjskog podrijetla odvija se u postrojenjima za termičku obradu – kafilerijama, koje proizvode značajne količine kafilerijske otpadne vode. Glavni sastojci KOV-a su biološki razgradivi organski spojevi koji uključuju masti, ulja, proteine i polisaharide.<sup>9</sup> Sastav KOV-a značajno varira zbog značajnih razlika u opsegu i praksama upravljanja u pojedinom postrojenju.<sup>10</sup> KOV predstavlja relativno nizak rizik za dugoročno onečišćenje okoliša, međutim, i dalje se ne može puštati izravno u rijeke, potoke ili jezera bez odgovarajuće obrade.<sup>10,11</sup>

Prilikom obrade KOV-a potrebno je ukloniti primarna onečišćivala: ugljik, dušik i fosfor, zatim organske spojeve, amonijak, nitrate, nitrite, fosfate i ostala onečišćivala, kao i koloidne čestice, dok štetni patogeni trebaju biti stabilizirani i/ili uništeni.<sup>1</sup>

Konvencionalni raspored postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda (engl. *Wastewater treatment plant*, WWTP), pa tako i KOV-a, započinje primarnom obradom, kojom se uklanjaju krutine procesom fizikalnog razdvajanja, kao što je prosijavanje i gravitacijsko sedimentiranje. Nakon toga slijedi sekundarna obrada, gdje se odvija biološka obrada u sekvencijalnim šaržnim reaktorima (engl. *Sequencing batch reactor*, SBR). Ako je potrebno, na kraju se pristupa tercijarnoj obradi, gdje se otpadna voda tretira kemikalijama, u postupcima koagulacije, flokulacije i flotacije te dezinficira.<sup>1</sup>

### 2.2. Sekundarni efluent

„*Efluent* je jedinstven naziv za tehnološke otpadne vode koje se pročišćene ili nepročišćene ispuštaju u sustav javne odvodnje ili u površinske vode i otpadne vode sustava javne odvodnje.“<sup>12</sup> Sekundarni efluent je otpadna voda nastala nakon sekundarne obrade, odnosno obrade SBR-om. Sekundarni efluent sadrži veliku količinu organskih tvari (engl. *Effluent organic matter*, EfOM) koje treba pažljivo karakterizirati kako bi se našla optimalna metoda za njihovu daljnju obradu.<sup>13</sup> Međutim, karakterizacija organskog sadržaja efluenta

pojednog postrojenja predstavlja izazov, budući da sadržaj efluenta varira prema godišnjem dobu, danu, pa čak i satu, što otežava preciznu analizu vode.<sup>9</sup> Biokemijska potrošnja kisika, BPK, odnosno BPK<sub>5</sub> (engl. *Biochemical oxygen demand*, BOD) i kemijska potrošnja kisika, KPK (engl. *Chemical oxygen demand*, COD) najčešći su načini prikaza koncentracije prisutnih organskih tvari u otpadnim vodama. BPK označava količinu kisika koje mikroorganizmi konzumiraju koristeći prisutnu organsku tvar kao izvor hrane, pri čemu se BPK<sub>5</sub> odnosi na petodnevni laboratorijski test, dok se KPK odnosi na potrošnju kisika u kemijskim reakcijama. Smatra se da je EfOM kombinacija tvari prisutnih u organskom sadržaju prirodne vode (engl. *Natural organic matter*, NOM), topivih mikrobnih produkata (engl. *Soluble microbial products*, SMPs) i mikroonečišćivala. Većina NOM-a potječe iz pitke vode, dok topivi mikrobnih produkti potječu iz biološke obrade i nerazgradivog organskog materijala.<sup>13</sup>

### 2.3. Sekvencijalni šaržni reaktor

Sekvencijalni šaržni reaktori su industrijski reaktori za sekundarnu obradu otpadne vode s ciljem uklanjanja otopljene i suspendirane organske tvari pomoću aktivnog mulja.<sup>14</sup> Aktivni mulj čine flokule mikroorganizama (bakterije, alge, protozoe).<sup>15</sup>

*Influent* (sirova otpadna voda ili primarni efluent), ulazi na jedan kraj spremnika, a obrađena voda (sekundarni efluent) istječe na drugi. Ciklus svakog SBR-a sastoji se od punjenja reaktora, bioloških reakcija otpadne vode s aktivnim muljem, taloženja, dekantiranja efluenta i uklanjanja otpadnog mulja (npr. filtracijom, koja je tada isplativija od npr. ultrafiltracije ili reverzne osmoze otopljenih organskih tvari).<sup>9,14</sup>

Dodavanje kisika omogućuje rast aerobnim bakterijama koje konzumiraju potrebne hranjive tvari i omogućuju nitrifikaciju. Proces traje sve dok se ne potroši sav otopljeni kisik, čime se smanjuje BPK i KPK. Tada su uvjeti na dnu reaktora pogodni za rast anaerobnih bakterija, pri čemu dolazi do suprotnog procesa, denitrifikacije.<sup>16</sup> Iz toga se razloga često primjenjuje kombinacija oba aerobna i anaerobna procesa kako bi se postiglo efikasnije uklanjanje dušika iz otpadne vode.<sup>17</sup>

## 2.4. Membranski separacijski procesi

Tehnološki napredak i stroži kriteriji za kvalitetu vode doveli su do sve veće upotrebe membranskih tehnologija s ciljem uklanjanja onih onečišćenja iz otpadne vode koja se ne mogu ukloniti standardnim metodama.<sup>3</sup> Neke od prednosti koje posjeduju membrane uključuju: mogućnost optimalnog odabira membrana, dizajn koji jamči pouzdanost i učinkovitost, jednostavnost u operacijskom smislu, lakoću održavanja, operacije s nižim tlakovima uz najbolju uštedu energije, nisku nabavnu cijenu u usporedbi s drugim tehnologijama, čvrstu i otpornu konstrukciju, rad bez prekida, nadgledanje, itd.

„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“. Do separacije dolazi jer membrana ima sposobnost prenijeti jednu komponentu pojne kapljevine puno lakše od drugih zbog razlika u fizičkim i/ili kemijskim svojstvima između membrane i permeabilnih komponenata. Kod membranske operacije dolazi do razdvajanja ulazne struje, pojne kapljevine (engl. *feed*) na dvije struje: permeat, dio ulazne struje koji je prošao kroz membranu (npr. čista voda), i retentat, dio ulazne struje koji je membrana zadržala (koncentrat, koncentrirana otopina), kao što je prikazano na Slici 1. gdje je:

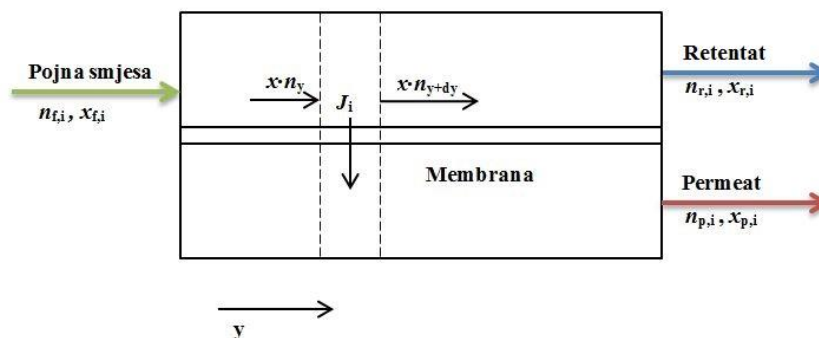
$n_f$  [mol] – ukupna množina pojne smjese,

$n_p$  [mol] – ukupna množina permeata,

$n_r$  [mol] – ukupna množina retentata,

$x_i$  [%] – molarni udio komponente  $i$ , a

$J_i$  [mol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>] – molarni fluks komponente  $i$ .



Slika 1. Prikaz membranskog separacijskog procesa.<sup>18</sup>

Prilikom obrade voda, najviše se primjenjuju tlačni membranski procesi, u kojima je pokretačka sila gradijent tlaka. Razlika tlaka omogućuje da otapalo i različite molekule otopljenih tvari prolaze kroz membranu, dok druge molekule ili čestice ne prolaze (do određenog stupnja). Prema veličini pokretačke sile, koja ovisi o vrsti membrana, odnosno njihovoj veličini pora, postoje 4 membranske tlačne operacije: mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i reverzna osmoza (RO), čije su karakteristike prikazane u Tablici 1.

Tablica 1. Karakteristike tlačnih membranskih procesa.

<b>Membranski postupak</b>	<b>MF</b>	<b>UF</b>	<b>NF</b>	<b>RO</b>
<b>Tip membrane</b>	Porozna izotropna	Porozna asimetrična	Porozna asimetrična/kompozitna	Neporozna asimetrična/kompozitna
<b>Veličina pora, nm</b>	Makropore, 50–1000 nm	Mezopore, 5–20 nm	Mikropore, <2 nm	Mikropore, <2 nm
<b>Mehanizam separacije</b>	Isključenje prema veličini, Adsorpcija	Isključenje prema veličini, Adsorpcija	Isključenje prema veličini, Isključenje nabojem, Difuzija	Isključenje prema veličini, Difuzija
<b>Fenomenološki zakon</b>	Darcyjev zakon	Darcyjev zakon	Fickov zakon	Fickov zakon
<b>Primjena kod obrade voda</b>	Otopine s krutim česticama	Otopine s koloidima i/ili makromolekulama	Ioni, male molekule	Ioni, male molekule
<b>Područje tlakova, bar</b>	0,1- 2,0	1,0-5,0	5,0-20	10-100
<b>Područje flukseva, <math>L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}</math></b>	>50	10-50	1,4-12	0,05-1,4

Iz Tablice 1. proizlazi da manja veličina pora označava veći radni tlak uslijed većeg otpora membrane s ciljem postizanja željenog fluksa.

Prilikom svakog membranskog procesa dolazi do neizbježnog pada fluksa, a glavni razlozi tome su: koncentracijska polarizacija (nakupljanje otopljene tvari uz površinu uslijed prolaska otapala, što je reverzibilan i trenutačan proces) te fenomen blokiranja (engl. *Fouling*) membrana prisutnim koloidnim česticama i otopljenim organskim onečišćenjima. Blokiranje koloidnim česticama definirano je koncentracijskom polarizacijom i stvaranjem filterskog kolača na površini membrane. Kod NF i RO membrana, koje posjeduju velik unutarnji otpor, otpor kolača je praktički zanemariv. Blokiranje organskim komponentama predstavlja veći problem, jer pritom dolazi do specifičnih interakcija između kemijskih funkcionalnih skupina na membranskoj površini, odnosno njihove adsorpcije na površini ili unutar same membrane.

Pad fluksa uslijed blokiranja posljedica je smanjene pokretačke sile za filtraciju, odnosno povećanog otpora transportu permeata, što dovodi do smanjene količine obrađene vode i skraćenog radnog vijeka membrane. Zato je potrebna odgovarajuća predobrada kako bi se produžio radni vijek membrane i smanjili troškovi. Problem koji se tada javlja je cijena same predobrade, koja značajno doprinosi ukupnim troškovima operacije.<sup>4</sup>

## 2.5. Nanofiltracija

Nanofiltracija je tlačna membranska operacija za razdvajanje kapljevitih faza. NF je u mnogim primjenama zamijenila RO zbog manje potrošnje energije i većih vrijednosti postignutih flukseva, te se osobito koristi NF pri mekšanju vode, obradi otpadnih voda ili u tekstilnoj industriji za zadržavanje boja.<sup>3,4</sup> S obzirom na to da svojstva NF membrana leže između neporoznih RO membrana (gdje je separacija upravljana difuzijom) i poroznih UF membrana (gdje se separacija vrši na temelju veličine čestica, ili uslijed električnih efekata), bitnu ulogu u mehanizmu separacije NF-a imat će upravo naboj i veličina čestica.<sup>3</sup>

## 2.6. Procesi predobrade

### 2.6.1. Koagulacija/flokulacija

Kada je neka tvar u potpunosti otopljena u vodi, nalazi se raspršena u obliku molekula ili iona.<sup>19</sup> Koloidi se definiraju kao fine suspendirane čestice promjera veličina od nekoliko nanometara do nekoliko mikrometara<sup>4</sup>, koje zbog svoje veličine, ostaju raspršene u vodi zato što je brzina njihovog taloženja pod utjecajem gravitacije manja od  $10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ , odnosno, dominira Brownovo gibanje. Narušavanjem stabilnosti koloidnog sustava, dolazi do njihovog udruživanja u veće nakupine, prilikom čega utjecaj gravitacije prevlada nad utjecajem Brownovog gibanja, te dolazi do taloženja, odnosno izdvajanja iz disperzne faze. Destabilizacijski proces nakupljanja koloidnih čestica naziva se koagulacija. Uz koagulaciju se veže još drugi tip destabilizacije sustava - flokulacija. Dok je koagulacija uzrokovana neutralizacijom nabijenih koloidnih čestica u prisutnosti iona suprotnog naboja, kod flokulacije se čestice međusobno privlače slabim silama ili pak povezuju u flokule preko adsorbiranih makromolekula flokulanta. Ova dva pojma pronalaze svoj praktični značaj, pogotovo pri uklanjanju koloidnih i otopljenih nečistoća u vodi, iako još uvijek postoje nesuglasice oko njihovog razdvajanja i definicije.<sup>20</sup>

### 2.6.2. Koagulant

Pročišćavanje vode korištenjem koagulacijskih sredstava prakticirano je još od davnih vremena. Već 2000. godina prije Krista, Egipćani su koristili bademe kako bi pročistili riječnu vodu, a Rimljani su oko 77. godine prije Krista kao koagulant koristili alaun.<sup>6</sup>

Kemikalije koje se koriste za koagulaciju trebaju biti pristupačne i ne ostavljati otrovne ili druge neželjene ostatke u vodi.<sup>19</sup> Danas se za pročišćavanje voda najčešće koriste anorganski metalni koagulant, od kojih najviše aluminijske i željezove soli, zbog njihove učinkovitosti, dostupnosti i ekonomičnosti.<sup>7,21</sup> U aluminijske soli koje se koriste za koagulaciju ubrajaju se: aluminijev sulfat, aluminijev klorid i natrijev aluminat, dok u željezove soli spadaju željezov (II) sulfat, željezov (III) sulfat, željezov (III) klorid i željezov (III) klorid sulfat.<sup>6</sup> Djelovanje navedenih metalnih koagulant može se opisati dvama različitim mehanizmima: neutralizacijom negativno nabijenih koloida kationskim produktima hidrolize i ugradnjom nečistoća u amorfni hidroksidni talog (engl. *sweep flocculation*).<sup>7</sup>



Uz navedene konvencionalne metalne koagulanate, valja napomenuti da je posljednjih godina došlo do povećanja upotrebe polimeriziranih oblika metalnih koagulanata za obradu vode, kao što je polialuminijev klorid, PACl, zbog manjih troškova i šire dostupnosti. Smatra se da su polimerizirani metalni koagulanti povoljniji od konvencionalnih zbog veće moći uklanjanja organskih tvari, ali i manje proizvodnje mulja.<sup>22</sup>

### 2.6.3. Optimizacija koagulacije

Učinkovitost postupka koagulacije/flokulacije specifična je za svaki pojedinačni slučaj obrade vode i ovisna je o mnogim čimbenicima, kao što su: vrsta koagulanata, količina koagulanta, pH vrijednost nakon koagulacije, koncentracija koagulantne smjese, vrsta i količina kemijskih dodataka koji nisu primarni koagulant (npr. polimeri), redosljed dodavanja i vremenski interval doziranja, intenzitet i trajanje miješanja, vrsta uređaja za miješanje, gradijent brzine primijenjene tijekom faze flokulacije, vrijeme zadržavanja i geometrija koagulanta/flokulanta.<sup>6</sup>

Kako bi se povećala učinkovitost koagulacije, potrebno je provesti optimizaciju procesa.<sup>7</sup> Osnovna metoda koja se koristi za procjenu učinkovitosti koagulacije je tzv. *Jar test*, prilikom kojeg se uzorci vode obrađuju pri različitim pH vrijednostima i koncentracijama koagulanta.<sup>20</sup> pH ima značajan utjecaj na proces destabilizacije, topljivost koagulanta, kao i na specijaciju koagulanta i nečistoća. Optimalno područje pH za koagulaciju je 6 do 7 za aluminijev sulfat, a 5,5 do 6,5 za željezove soli. Nedovoljne količine koagulanta neće učinkovito destabilizirati čestice, a dodavanje prekomjernih količina može dovesti do štetnih učinaka kao što su ponovna stabilizacija, pretjerani nastanak mulja ili korozija.<sup>23</sup> Isto tako, potrebno je obratiti pozornost na fazu brzog miješanja, budući da se u njoj javljaju reakcije destabilizacije gdje nastaju primarne flokule čije karakteristike značajno utječu na kasniju kinetiku flokulacije. Metalni ioni dodani u vodu hidroliziraju brzo i nekontrolirano, formirajući niz metalnih hidroliziranih vrsta. Smatra se da su produkti hidrolize metalnog koagulanta formirani unutar vremenskog raspona od 0,01 do 1,0 sekundi najvažniji za učinkovitu destabilizaciju, dok prebrzo miješanje može štetno utjecati na učinkovitost flokulacije.<sup>6</sup> Izbor koagulanta varira od slučaja do slučaja, ali literatura pokazuje da su prilikom obrade otpadnih voda, uspoređujući željezove i aluminijeve soli, željezove soli često učinkovitije od aluminijevih.<sup>22</sup>

Postizanje optimalnih uvjeta oduzima mnogo vremena te je ponekad nemoguće uslijed nepoznavanja interakcija između varijabla. Određivanje pojedinačnog i međusobnog utjecaja čimbenika omogućeno je korištenjem metode odzivne površine (engl. *Response surface methodology*, RSM). RSM je statistička metoda za dizajn eksperimenata, izradu modela, procjenu učinaka većeg broja čimbenika i pronalazak optimalnih uvjeta,<sup>7</sup> prateći utjecaj promjene nezavisnih varijabli na zavisne varijable. Nezavisne parametre koji se izražavaju kvantitativno potrebno je promatrati u cijelom rasponu vrijednosti koje ti parametri mogu poprimiti, te onih vrijednosti koje nisu bile planirane u eksperimentu. Međuovisnost procesnih parametara određuje se tada pomoću analize varijance (engl. *Analysis of variance*, ANOVA), kojom se ispituje dolaze li rezultati iz populacije s jednakim varijancama.<sup>24</sup>

#### 2.6.4. Pješčana filtracija

Pješčana filtracija (engl. *Sand filtration*, SF) se od 19. stoljeća koristi u sustavima za pročišćavanje voda. Relativna jednostavnost i jeftina cijena čine SF ekološki prihvatljivom metodom za obradu otpadnih voda, za pročišćavanje vode u kućanstvima, kao i u izvanrednim situacijama.

Pješčana ispuna (npr. unutar kolone) djeluje poput jednostavnog sita kroz koje se propušta voda, a sastoji se uglavnom od čistog kvarcnog pijeska, veličine čestica između 0,9 i 1,0 mm. Zrnca pijeska nasipana su u više slojeva koji se razlikuju po veličini čestica i specifičnoj težini kroz koje prodire voda. Veće čestice se zadržavaju unutar pora zrna, dok su manje zaustavljene uslijed „zidnog efekta“ na površini zrna. Što je manji promjer zrna, čestice će se duže zadržati u filteru. Prilikom ispiranja pješčane ispune, dolazi do uslojavanja čestica pijeska - veće čestice migriraju prema dnu, a manje prema vrhu. Zbog toga se voda prilikom SF-a najprije filtrira kroz fini sloj pijeska, a zatim kroz grubi.<sup>19,25</sup>

Postoje tri vrste pješčanih filtera, a to su: brzi, polu-brzi i spori pješčani filter. Prva dva zahtijevaju upotrebu pumpi i kemikalija (princip koagulacije/flokulacije), dok posljednji koristi biološke procese za pročišćavanje vode, bez upotrebe tlačnih sustava i električne energije, uz eventualno korištenje sloja aktivnog ugljena. Također, tijekom filtracije sporim pješčanim filterom moguće je ukloniti i većinu mikroorganizama iz vode.<sup>25</sup>

## 2.7. Literaturni pregled

i sur. istraživali su obradu kafilerijske otpadne vode kombinacijom SBR-a, SF-a, UF-a, NF-a i RO. UF i SF korištene su kao metode predobrade za NF i RO. Obrada SBR-om smanjila je mutnoću (99,4%), ukupni ugljik, TC (80,8%), otopljeni organski ugljik, DOC (87,4%) i KPK (97,7%), te je takva učinkovitost uklanjanja SBR-om tipična za obradu ove vrste otpadnih voda. Tijekom obrade SBR-om, došlo je do nitrifikacije i denitrifikacije, što je rezultiralo drastičnim smanjenjem koncentracije dušika, ali je došlo do povećanja koncentracije nitrita, budući da su nitriti intermedijeri mnogih mikrobnih metaboličkih reakcija. Tijekom obrade UF-om došlo je do smanjenja mutnoće (>93%), KPK (>84%), TC-a (>31%), DOC-a (>45%) i anorganskog ugljika, IC-a (>19%). Učinkovitost uklanjanja bila je slična za sve ispitane UF membrane, s time da su bolje performanse uočene kod membrana s nižom MWCO. Također je uočeno da UF membrane nisu učinkovite u uklanjanju dušika. Tijekom UF-a, visok sadržaj organskih tvari (EfOM) prouzročio je izrazito blokiranje, koje je značajno smanjeno korištenjem SF-a. Prilikom NF-a i RO, došlo je do smanjenja električne provodnosti (>85%), TC-a (>83%), IC-a (>89%), DOC-a (>70%), koncentracije nitrata (>79%), nitrita (>77%), i amonijaka (>76%). Primjena SF-a smanjila je mutnoću (45,9%), KPK (75,4%) i DOC (15,2%). Uočen je manji pad protoka tijekom UF-a, odnosno NF-a i RO, nakon prethodnog korištenja SF-a, gdje je došlo do djelomičnog uklanjanja suspendiranih čestica i organskih onečišćivala (uglavnom SMPs). Kvaliteta dobivenih permeata potvrđuje njihovu mogućnost ponovne uporabe za procese pranja i proizvodnju pare.<sup>26</sup>

Obrada kafilerijske otpadne vode s membranskim procesima je slabo ispitano područje. Objavljeni su mnogi drugi radovi koji su se bavili problematikom obrade različitih vrsta otpadnih voda, ali ne i specifično KOV-a, a koristili su koagulaciju, SF i NF (odvojeno ili u kombinaciji), te govore u prilog njihovom korištenju u obradi voda.

Tako su npr. u svom radu, Zahrim i Hilal opisali obradu visoko koncentrirane otopine bojila *C.I. Black Acid 210* koristeći izravnu koagulaciju/flokulaciju, SF (bez sedimentacije) i NF. Utvrđeno je da niti jedan od postupaka nije u potpunosti uklonio boju, ali je permeat nastao NF-om bio bolje kvalitete, obzirom na boju, koncentraciju zaostalog bojila, pH i TC.<sup>27</sup>

Chowdhury i sur. su napravili studiju u kojoj su se usredotočili na pristup fizikalnoj i kemijskoj obradi efluenta kožarske industrije filtracijskim i koagulacijskim procesima. Rezultati analize sirovih efluenta pokazali su da su efluenti bili žućkasto-smeđe boje, bazičnog pH, vrlo visokih vrijednosti BPK<sub>5</sub> i KPK, visokih koncentracija Cr, Na, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> te ostalih organskih i anorganskih sastojaka. Filtrirani sirovi efluenti su nakon taloženja i filtriranja kroz pijesak obrađivani različitim dozama koagulant, FeCl<sub>3</sub>. Rezultati pokazuju da je koncentracija FeCl<sub>3</sub> od 150 mg L<sup>-1</sup>, blizu neutralnog pH, najučinkovitija pri uklanjanju većine fizikalno-kemijskih parametara, te su se njihove vrijednosti nalazile ispod propisanih dopuštenih granica za efluente.<sup>28</sup>

Davood Abadi Farahani i sur. istraživali su prikladnost dviju različitih metoda predobrade, tj. koagulacije s filtracijom i UF-a, te konačnu obradu NF-om i RO za desalinaciju vode iz rashladnog tornja. Naglasak je stavljen na izbor one metode predobrade koja može poboljšati protok permeata i vijek trajanja NF i RO membrana, te smanjiti njihovo blokiranje. Rezultati su pokazali da 50 mg L<sup>-1</sup> polialuminijevog klorida u prisutnosti koagulanata (0,5 mg L<sup>-1</sup>) pri vrijednosti pH od 6,5-7,5 daje najbolje rezultate. Korištenje predobrađene vode kao pojne smjese za NF i RO umjesto sirove, dovelo je do poboljšanja u protoku membrana između 25 i 33%.<sup>29</sup>

Dolar i sur. su proveli istraživanje u kojem je ispitivana učinkovitost koagulacije/UF i adsorpcije/UF kao predtretmana za obradu stabiliziranih procjednih voda s odlagališta otpada NF-om i RO. Pritom su se pratili sljedeći parametri: kemijska potrošnja kisika, koncentracija amonijaka, mutnoća, pH, DOC, IC, električna provodnost, te koncentracije aniona i metala. Koagulacija je pokazala bolju redukciju KPK-a (65%), TOC-a (86%) i mutnoće (87%) od adsorpcije (32%, 132%, odnosno 7%). UF je bila bolja nakon adsorpcije zbog većeg smanjenja KPK-a i TOC-a što potvrđuje da su veće molekule uklonjene koagulacijom, a manje adsorpcijom. Smanjenje koncentracije amonijaka bilo je relativno slabo, za sve korake predobrade (oko 15%), a početni protok RO/NF membrana smanjio se između 45% i 72%.<sup>30</sup>

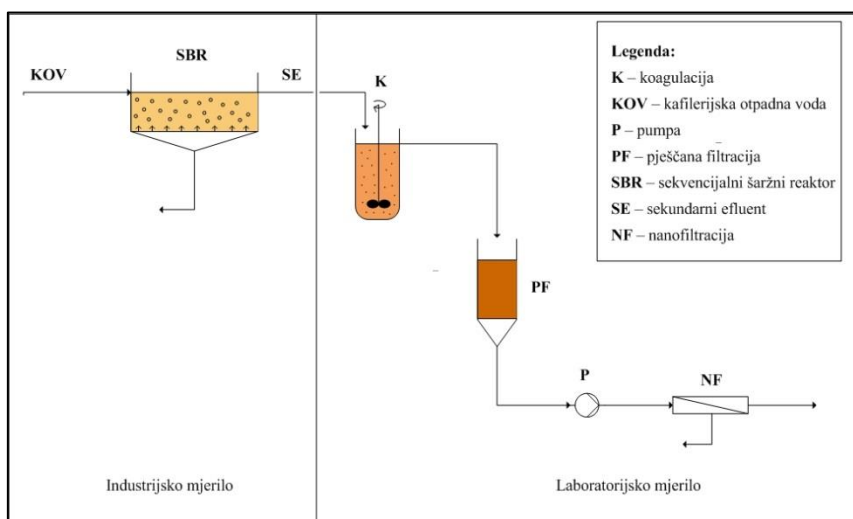
### 3. MATERIJALI I METODE

#### 3.1. Kafilerijska otpadna voda i sekundarni efluent

Tvrtka Agroproteinka d.d (Sesvetski Kraljevec, Hrvatska), kafilerijsku otpadnu vodu (koja se dijeli na mutnu i kondenznu vodu), nastalu termičkom obradom nusproizvoda životinjskog podrijetla pročišćuje u postrojenju za predtretman otpadnih voda (mutna voda) i biološko pročišćavanje u sekvencijalnom šaržnom reaktoru (egalizirana otpadna mutna voda s predtretmana i kondenzna voda).<sup>31</sup> Pročišćena otpadna voda nastala biološkim tretmanom u SBR-u, kao što je već navedeno, naziva se sekundarni efluent. U ovom radu korišten je uzorak od 100 L dobivenog sekundarnog efluenta koji je bio skladišten na temperaturi nižoj od 10 °C i iskorišten u kratkom vremenskom roku, unutar tjedan dana, zbog nestabilnosti efluenta.

#### 3.2. Postupak obrade

U ovom radu se za obradu sekundarnog efluenta KOV-a koristila kombinacija, odnosno hibridni postupak sastavljen od SBR-a, SF-a, koagulacije i NF-a, prema shematskom prikazu na Slici 2.



Slika 2. Shematski prikaz hibridnog postupka obrade KOV-a.

### 3.2.1. Sekvencijalni šaržni reaktor

Volumen SBR-a iznosi 2700 m<sup>3</sup>, a pročišćavanje otpadne vode provodi se u 3 uzastopna ciklusa. Najprije se provodi aeracija koja traje 1,5 h, a zatim miješanje od 0,5 h. Sljedećih 1,5 h dolazi do taloženja. Na kraju se iz SBR-a pomoću elektromagnetskih ventila ispušta pročišćena voda (SE), što traje 0,5 h i višak aktivnog mulja koji se odvodi u spremnik mulja.<sup>26, 31</sup>

### 3.2.2. Koagulacija i flokulacija

#### 3.2.2.1. Jar test

*Jar test* je laboratorijska metoda simulacije uvjeta kemijske obrade otpadne vode u industrijskom mjerilu.<sup>32</sup> Kako bi se optimizirala koagulacija, tj. pronašle optimalne vrijednosti pH, odnosno koncentracije koagulant, najprije se u 6 uzoraka SE od 1 L namjestio pH sekundarnog efluenta u određenim vrijednostima (3,5, 4,5, 5,5, 7,2 (vrijednost pH SE) i 8,5), pomoću otopina HCl i NaOH koncentracija 0,5 mol dm<sup>-3</sup>, nakon čega su se dodavali određeni volumeni otopine koagulant, FeCl<sub>3</sub> (Brenntag, Njemačka), koncentracije 40 % w/v, tako da su koncentracije Fe<sup>3+</sup> iona pri određenom pH bile: 1,5, 4,5, 9, 18, 45 i 75 mg L<sup>-1</sup>. Prvi korak *Jar testa* bilo je homogeniziranje otopine istovremenim miješanjem priređenih uzoraka u trajanju od 3 min brzinom od 220 o min<sup>-1</sup>. Drugi korak se sastojao u dodavanju otopine koagulant u određenim volumenima, nakon čega su uzorci sljedeće 3 min miješani istom brzinom radi homogenizacije koagulant u otopini. Zatim se smanjila brzina miješanja na 30 o min<sup>-1</sup>, kako bi u narednih 20 min došlo do rasta flokula. Na kraju, otopine su ostavljene 30 min da sedimentiraju.

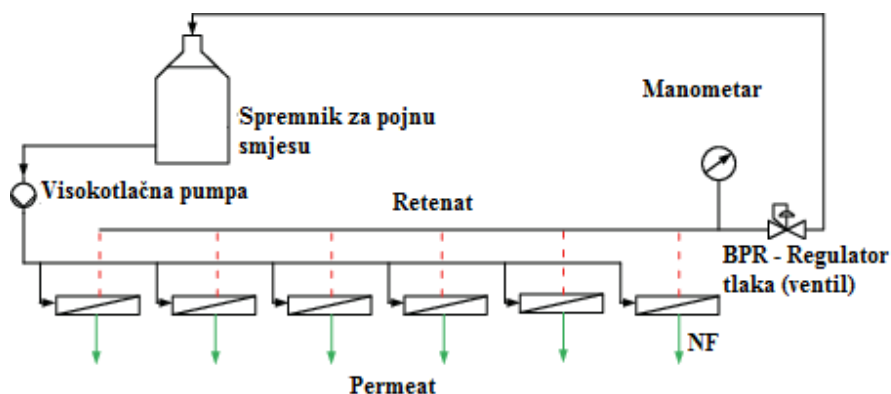
#### 3.2.3. Pješčani filter

U radu je korišten SF visine kolone od 55 cm i promjera 5,5 cm, čiji je promjer čestica između 0,18 i 1,85 mm. Filter je najprije ispiran s 4 L uzorka, a preostalih se 6 L filtriralo.

### 3.3. Nanofiltracija

#### 3.3.1 Uređaj za nanofiltraciju

Uređaj za nanofiltraciju korišten u ovom radu (Slika 3) sastoji se od 6 paralelno spojenih membranskih jedinica u kojem su se filtrirali uzorci SE bez predobrade, oni tretirani SF-om i uzorci tretirani koagulacijom i SF-om.



Slika 3. Shematski prikaz laboratorijskog NF uređaja.

#### 3.3.2. Nanofiltracijske membrane

Prije pristupanja NF-u, potrebno je NF membrane izrezati tako da imaju površinu 11 cm<sup>2</sup> nakon čega se stavljaju u pojedine membranske jedinice. U ovom radu korištene su membrane: NF270, NF90, i NF (Dow-FilmTec, SAD), čije karakteristike slijede u Tablici 2.

Tablica 2. Karakteristike korištenih NF membrana.

	<b>NF270</b>	<b>NF</b>	<b>NF90</b>
<b>Polimer</b>	Poluaromatski polipiperazin amid	Poluaromatski polipiperazin-amid	Poliamid
<b>MWCO, Da</b>	150 - 300	150 - 300	100 - 200
<b>Raspon pH</b>	2-11	2-11	2-11
<b>Maksimalna temperatura, °C</b>	45	45	45

MWCO – Molecular weight cut-off (granična molekulska masa).

### 3.3.3. Opis postupka nanofiltracije

#### a) Ispiranje membrana demineraliziranom vodom i stabilizacija protoka

Kako bi se uklonilo sredstvo za konzerviranje najprije su membrane isprane s oko 10 L demineralizirane vode (bez tlaka). Nakon toga je uslijedila tlačna predobrada od 1 h pri 15 bar, te stabilizacija sljedećih 1 h na radnom tlaku od 10 bar. Protok  $PR$  [ $\text{g h}^{-1}$ ] je određivan na samom početku i zatim svakih 30 min. U ovom, kao i u daljnjim koracima, protok je određen preko mase koja je vagana na analitičkoj vazi KERN ALS 220-4 (Njemačka) koristeći se izrazom:

$$PR = \frac{m \times k}{t} \quad (1)$$

gdje je:

$m$  [g] – masa permeata,

$t$  [h] – vrijeme sakupljanja permeata i

$k$  – korekcijski faktor viskoznosti i gustoće na 25 °C.

Fluks  $J$  [ $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ] je tada moguće izračunati na temelju izraza:

$$J = \frac{PR}{\rho \times A} \quad (2)$$

gdje je:

$\rho$  – gustoća vode pri 25 °C,  $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$  i

$A$  [ $\text{m}^2$ ] – radna površina membrane.

Temperatura pojne smjese se mjerila na polovici vremena određivanja pojedinog protoka.

#### b) Nanofiltracija pojne smjese

Kroz uređaj se propuštala pojna smjesa, koju čini prethodno neobrađen ili koagulacijom i/ili SF-om obrađen SE. Nakon 5 min cirkulacije smjese, određen je početni



protok, a daljnji protok određivao se svakih 15 min. Istekom prvih sat vremena, protok je određivan svakih 30 min sa sveukupnim trajanjem nanofiltracije SE od 3,5 h.

### c) Ispiranje membrana

Nakon obrade SE upotrijebljene NF membrane isprane su s oko 15 L demineralizirane vode. Protok se mjerio sljedećih sat vremena, u razmacima od 30 min.

Nakon NF, uzorci membrana su sušeni u sušioniku na 35 °C kako bi se pripremili za karakterizaciju FTIR-om.

### 3.4. Analiza fizikalno-kemijskih parametara vode

Za određivanje kakvoće SE (Tablica 3) prije i nakon predobrade odabrani su i određivani sljedeći parametri: IC, TC i DOC, uz pomoć analizatora ugljika Shimadzu TOC-V<sub>WS</sub> (Japan), koji mjeri TC i IC, te se iz razlike TC - IC dobiva podatak o DOC-u. Uzorci (100 mL) za analizu TC-a i IC-a, odnosno DOC-a, dobiveni su pažljivim dekantiranjem sedimentiranih otopina nakon čega su filtrirani celulozno acetatnim (CA) filterima Chromafil Xtra CA-45/25 (Macherey-Nagel, Njemačka), veličine pora 0,45 µm i promjera 25 mm. Za mjerenje električne provodnosti korišten je konduktometar Schott Instruments Lab 960 (Njemačka). Mutnoća je mjerena uz pomoć turbidimetra Turb 430 IR / Set (WTW, Njemačka), dok je pH mjereno uz pomoć pH-metra Schott CG842 (Njemačka).

Tablica 3. Parametri SE prije predobrade koagulacijom i/ili pješčanom filtracijom.

Mutnoća, NTU	DOC, mg L <sup>-1</sup>	TC, mg L <sup>-1</sup>	pH	Električna provodnost, κ, µS cm <sup>-1</sup>
6,62	46,09	84,36	7,22	617

### 3.5. Optimizacija koagulacije

Optimalni uvjeti za koagulaciju (pH što bliži 7, odnosno vrijednosti samog SE i minimalna koncentracija FeCl<sub>3</sub>), dobiveni su pomoću metode odzivne površine, korištenjem programskog paketa Design Expert 7. Pratio se utjecaj promjene pH i koncentracije FeCl<sub>3</sub> prilikom koagulacije na TC, IC, DOC, mutnoću, pH nakon koagulacije i električnu provodnost.

### 3.6. FTIR analiza membrana

IR spektrometrijom određuju se karakteristične frekvencije funkcionalnih skupina, što omogućuje kemijsku identifikaciju klase spojeva. Kako bi se utvrdila prisutnost pojedinih funkcionalnih skupina organskih molekula u SE, napravljena je FTIR (infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom signala, engl. *Fourier Transform Infrared spectroscopy*, FTIR) analiza površina membrana pomoću FTIR Bruker Vertex 70 (Bruker, SAD) spektrofotometra s prigušenom unutarnjom refleksijom (engl. *Attenuated Total Reflectance*, ATR), opremljenog sa srednje infracrvenim (engl. *Middle-InfraRed*, MIR) izvorom svjetla. Spektri su snimani u području valnih brojeva od  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ , pri rezoluciji od  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Svaki uzorak je skeniran 32 puta. Prije početka snimanja samog uzorka, snimala se pozadina (zrak), kako bi se uklonile interferencije prilikom snimanja uzorka membrana.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

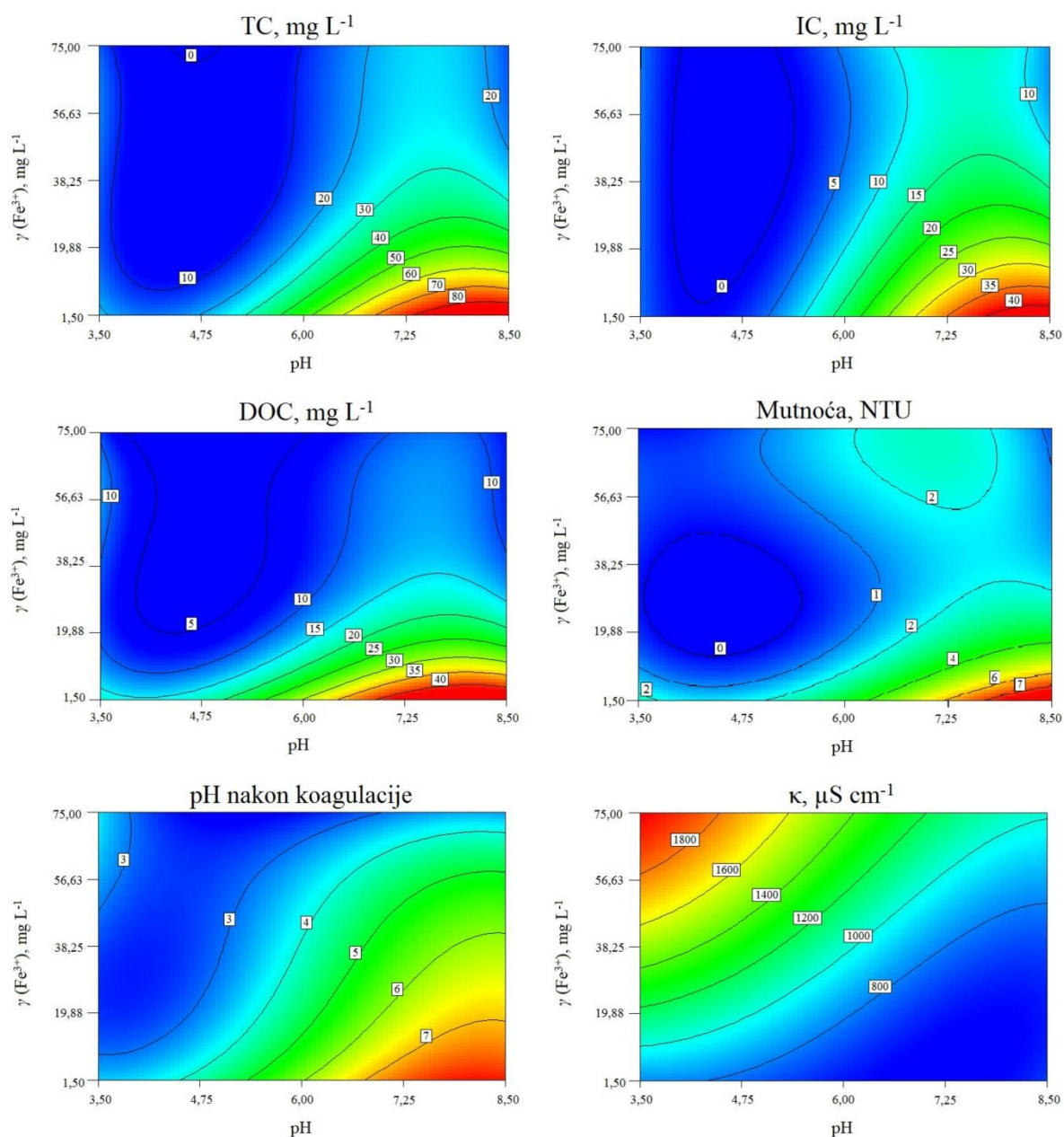
### 4.1. Optimizacija koagulacije pomoću RSM

Praćen je utjecaj odabranog raspona dviju nezavisnih varijabli (pH i koncentracija  $\text{FeCl}_3$ ) u *Jar testu* na zavisne varijable (TC, IC, DOC, mutnoća, pH nakon koagulacije i električna provodnost), čiji se rezultati nalaze u Tablici 4. Prikazani rezultati preliminarnih ispitivanja potrebni su za pronalazak optimalnih uvjeta za koagulaciju pomoću RSM-a. Cilj je postići što niže vrijednosti TC-a i mutnoće, pri pH vrijednosti najbližoj neutralnoj te najmanjoj koncentraciji  $\text{FeCl}_3$ .

Tablica 4. Parametri preliminarnih ispitivanja potrebni za optimizaciju koagulacije pomoću RSM-a.

pH prije koagulacije	$\gamma (\text{Fe}^{3+})$ , $\text{mg L}^{-1}$	TC, $\text{mg L}^{-1}$	IC, $\text{mg L}^{-1}$	DOC, $\text{mg L}^{-1}$	Mutnoća, NTU	pH nakon koagulacije	$\kappa$ , $\mu\text{S cm}^{-1}$
7,22	1,50	79,93	37,53	42,40	7,10	7,38	630,00
7,22	4,50	73,72	35,22	38,50	5,73	7,10	637,00
7,22	9,00	68,41	27,94	40,47	3,00	6,91	647,00
7,22	18,00	50,01	26,88	23,13	2,17	6,62	671,00
7,22	45,00	20,75	11,03	9,72	2,33	5,52	743,00
7,22	75,00	22,09	13,21	8,88	2,37	3,14	1142,00
3,50	1,50	28,33	6,22	22,11	3,20	3,52	849,00
3,50	4,50	13,42	2,14	11,28	0,21	3,41	902,00
3,50	9,00	19,68	6,15	13,54	1,60	2,36	949,00
3,50	18,00	11,53	2,97	8,56	0,80	2,93	1149,00
3,50	45,00	12,09	3,64	8,45	0,03	2,80	1585,00
3,50	75,00	13,59	4,69	8,91	0,17	3,67	1965,00
8,50	1,50	82,36	40,10	42,26	7,44	8,10	652,00
8,50	4,50	80,91	38,67	42,24	7,61	7,72	661,00
8,50	9,00	70,44	35,85	34,59	6,17	7,35	672,00
8,50	18,00	52,80	29,82	22,98	4,32	6,88	694,00
8,50	45,00	19,63	10,86	8,77	1,03	5,79	765,00
8,50	75,00	16,55	7,18	9,37	0,67	3,30	1037,00
4,50	45,00	8,25	1,02	7,23	0,16	2,88	1455,00
4,50	18,00	9,71	0,97	8,73	0,57	3,32	1001,00
4,50	9,00	11,13	1,99	9,15	0,28	3,54	864,00
5,50	45,00	8,39	1,27	7,12	0,07	2,92	1352,00
5,50	18,00	8,22	0,74	7,48	0,15	3,46	874,00
5,50	9,00	13,68	2,69	10,99	0,89	4,83	707,00

Za opis odzivnih površina analiziranih parametara (Slika 4), korišten je kubični model, sa zadovoljavajućim vrijednostima  $R^2$ , kao i ostalih pokazatelja prikladnosti modela. (Prilog 1).



Slika 4. Odzivne površine za TC, IC, DOC, mutnoću, pH nakon koagulacije i električnu provodnost.

Iz Slike 4. može se zaključiti da do uspješnog uklanjanja ugljika (TC, IC i DOC) dolazi kod koncentracija  $\text{Fe}^{3+}$ -iona nižih od  $40 \text{ mg L}^{-1}$  u rasponu pH od 4,0 do 5,5. Prilikom uklanjanja ugljika dolazi i do smanjenja mutnoće, koje je najveće u rasponu koncentracija  $\text{Fe}^{3+}$  iona od 10 do  $50 \text{ mg L}^{-1}$  i pH vrijednosti od 3,5 do 5,0. Pri višim vrijednostima koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  iona i pH mutnoća se povećava, zbog otopljenog  $\text{FeCl}_3$  koji daje vodi žuto

do smeđe obojenja. pH nakon koagulacije opada zbog kiselosti koagulantata te ga je važno provjeriti, kako ne bi došlo do uništenja membrane uslijed rada van dopuštenog raspona pH. Što se tiče električne provodnosti, ona raste porastom koncentracije koagulantata i smanjenjem vrijednosti pH, jer je pri nižem pH željezo topljivije.

#### 4.1.1. Izbor optimalnih uvjeta

Optimalni uvjeti dobiveni RSM-om su: pH = 5,52 i koncentracija  $\gamma(\text{Fe}^{3+}) = 18,54 \text{ mg L}^{-1}$ , što je u rasponu literaturno očekivanih vrijednosti za željezove soli.<sup>23</sup> Prilikom odabira navedenih uvjeta, kao što je već rečeno, najveći je naglasak stavljen na TC i mutnoću, kojima je dodijeljena važnost 5, dok pH što bliži neutralnom ima važnost 1, a minimalna koncentracija  $\text{Fe}^{3+}$ -iona 4 (Tablica 5).

Tablica 5. Ciljevi optimizacije, ograničenja optimizacije i optimizirani uvjeti.

Parametar	Ciljana vrijednost	Donja granica	Gornja granica	Donja težina	Gornja težina	Važnost
pH	7,00	4	8	1	1	1
$\gamma(\text{Fe}^{3+}), \text{mg L}^{-1}$	Minimalna	1,5	75	1	1	4
TC, $\text{mg L}^{-1}$	Minimalan	8,22	82,36	1	1	5
Mutnoća, NTU	Minimalna	0	7	1	2	5
pH nakon koagulacije	7,00	3,5	8	1	1	1
<b>Optimizirani uvjeti</b>	<b>pH</b>	<b><math>\gamma(\text{Fe}^{3+}), \text{mg L}^{-1}</math></b>	<b>TC, <math>\text{mg L}^{-1}</math></b>	<b>Mutnoća, NTU</b>	<b>pH nakon koagulacije</b>	
	5,52	18,54	15,39	0,33	4,07	

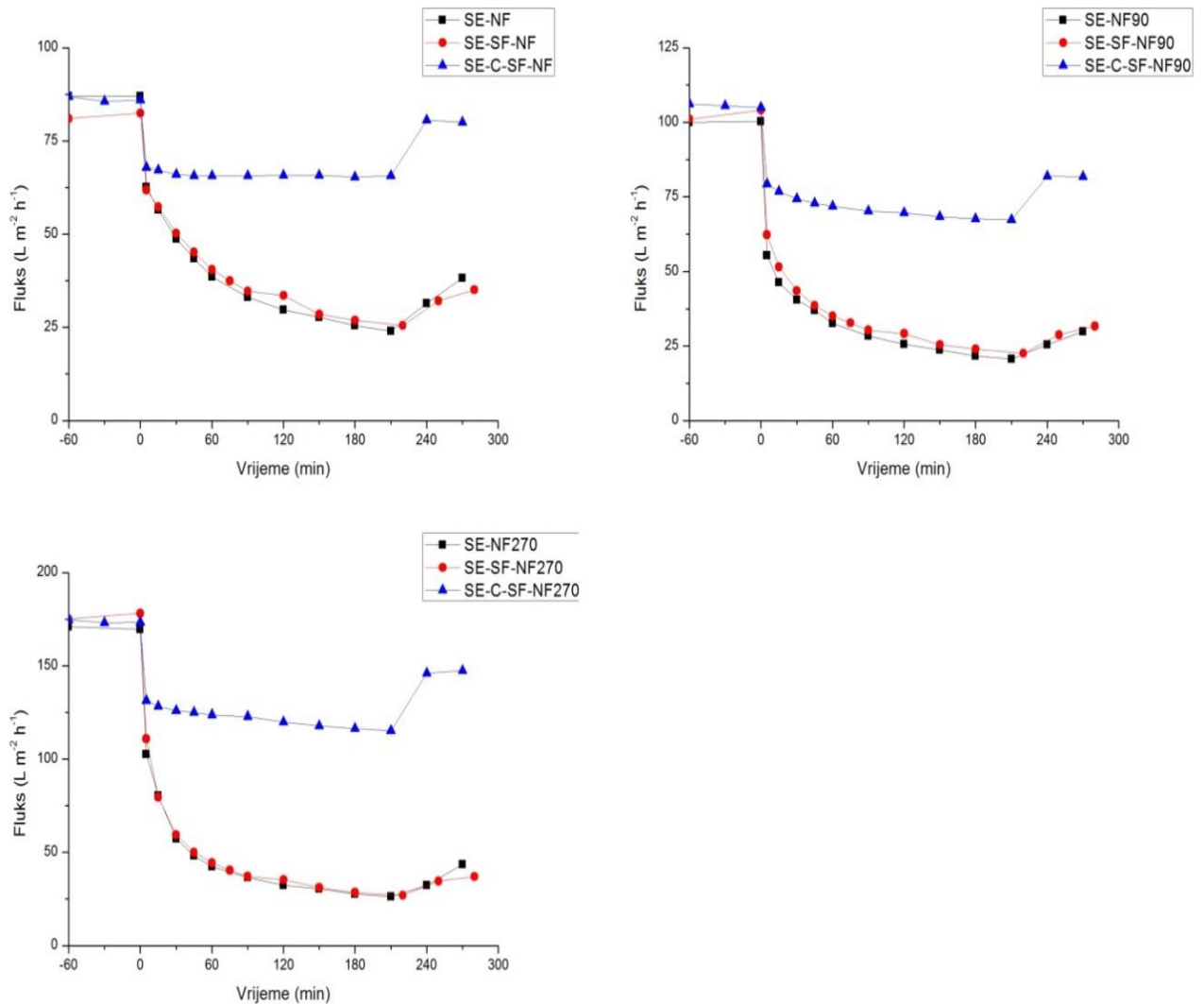
## **4.2. Efikasnost optimizacije**

Usporedbom dobivenih vrijednosti parametara prije i nakon korištenja pojedinih metoda predobrade u optimalnim uvjetima, kao i njihove kombinacije, može se utvrditi efikasnost pojedinog procesa predobrade.

### **4.2.1. Nanofiltracija**

Postignuti fluksevi SE kroz pojedine membrane u ovisnosti o vremenu bez obrade (SE-NF), uz pješčanu filtraciju (SE-SF-NF) te uz pješčanu filtraciju i koagulaciju (SE-C-SF-NF) nakon optimizacije prikazani su na Slici 5. (Period do 0 min se odnosi na stabilizaciju protoka nakon ispiranja, vrijeme od 60 do 210 min na nanofiltraciju SE, dok se preostalo vrijeme odnosi na ponovno ispiranje membrana).

Iz priloženih grafova na Slici 5, primjećuje se da prolaskom otopine SE kroz sustav dolazi do pada fluksa (35-54%) uslijed blokiranja pora membrana i adsorpcije na njihovu površinu, a moguće je i blokiranje osmotskim tlakom. Nadalje, utvrđeno je da SF nema utjecaj na promjenu fluksa u usporedbi s neobrađenim SE, dok kod NF-a nakon koagulacije, cirkulacijom SE već u prvim minutama dolazi do znatno manjeg pada fluksa u usporedbi s preostala dva postupka, točnije, od 74,4% do 12,3% kod NF270, od 61,8% do 3,2% kod NF, i od 62,5% do 15,0% kod NF90 membrane.



Slika 5. Fluks permeata kroz NF (lijevo gore), NF90 (desno gore) i NF270 (lijevo dolje) membranu bez predobrade, uz SF te uz SF i koagulaciju nakon optimizacije u ovisnosti o vremenu.

#### 4.2.2. FTIR analiza membrana

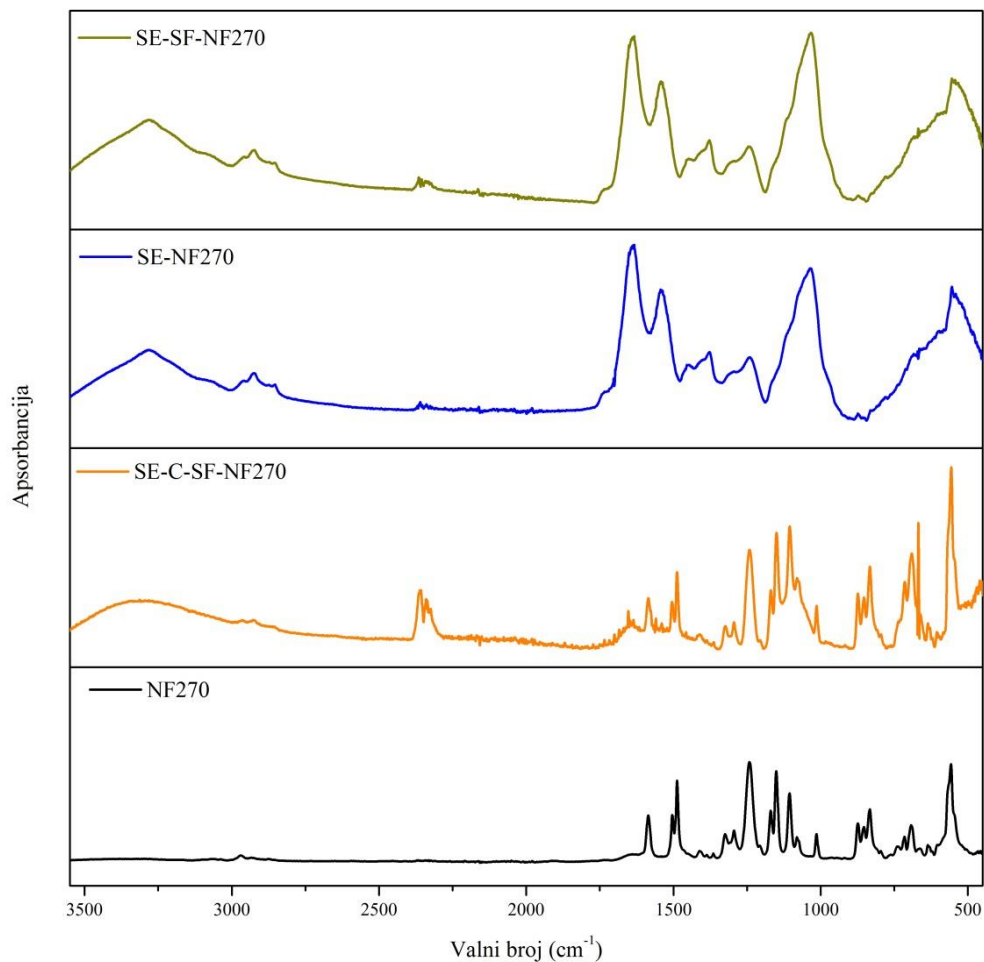
Efikasnost pojedinog procesa predobrade utvrđena je i FTIR analizom, i to na primjeru NF270 membrane (Slika 6).

Već na prvi pogled, primjećuje se visoka podudarnost zadnjih dvaju spektara. Na posljednjem se spektru, koji se odnosi na čistu NF270 membranu, uočavaju pikovi karakteristični za njenu prirodu (polipiperazin amid), pa se tako C-N vibracije aromatskih

primarnih amida uočavaju u području 1200 do 1350  $\text{cm}^{-1}$ , dok signali od 1000 do 1250  $\text{cm}^{-1}$  pripadaju alifatskom primarnom amidu. Signali na 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$ , potvrda su prisutnosti C=C vibracija rastezanja aromatskog prstena, a vrpce u području 685-720  $\text{cm}^{-1}$  i 820-900  $\text{cm}^{-1}$  potvrda su prisutnosti 1,3,5-trisupstituiranog benzena u strukturi piperazin amida. Različitoš signala u području od 4000 do 2600  $\text{cm}^{-1}$ , posljedica je veće površinske osjetljivosti ATR-FTIR-a. Takvo podudaranje opisanih spektara, govori u prilog uspješnosti koagulacije kao predtretmana za NF. Nadalje, usporedbom prvih dvaju spektara sa spektrom čiste NF270 membrane može se vidjeti da su signali za čistu NF membranu, preklapljeni širokim signalima prva dva spektra, a s obzirom na to da je, prema Lambert-Beerovom zakonu, apsorbancija proporcionalna koncentraciji, molarnom apsorpcijskom koeficijentu i duljini puta svjetlosti kroz uzorak<sup>33</sup> (u ovom slučaju to je debljina membrane), preklapanje signala je uzrokovano signalima veza organskih molekula SE, čija je koncentracija veća od onih u čistoj membrani, kao i prisutnošću novih veza koje nisu prisutne u strukturi membrane.<sup>34-39</sup>

Tako široki i intenzivni pikovi koji se pojavljuju u prva 2 spektra u području oko 1640  $\text{cm}^{-1}$  i 1537  $\text{cm}^{-1}$  upućuju na prisutnost vibracija C=O skupine primarnih i sekundarnih amida, odnosno proteina, što govori u prilog životinjskom podrijetlu SE. Pik na 1382  $\text{cm}^{-1}$  pripada  $\text{CH}_3=\text{O}$  vezama iz aminošećera, dok bi se pik na 1240  $\text{cm}^{-1}$  mogao odnositi na vibracije fosfatnih skupina, P=O, a pik na 1040  $\text{cm}^{-1}$  pripada C-O vibracijama svijanja polisaharida. Iz toga slijedi da SF kao postupak predobrade ne utječe bitno na uspješnost NF-a, jer nema značajne razlike u dobivenim spektrima.





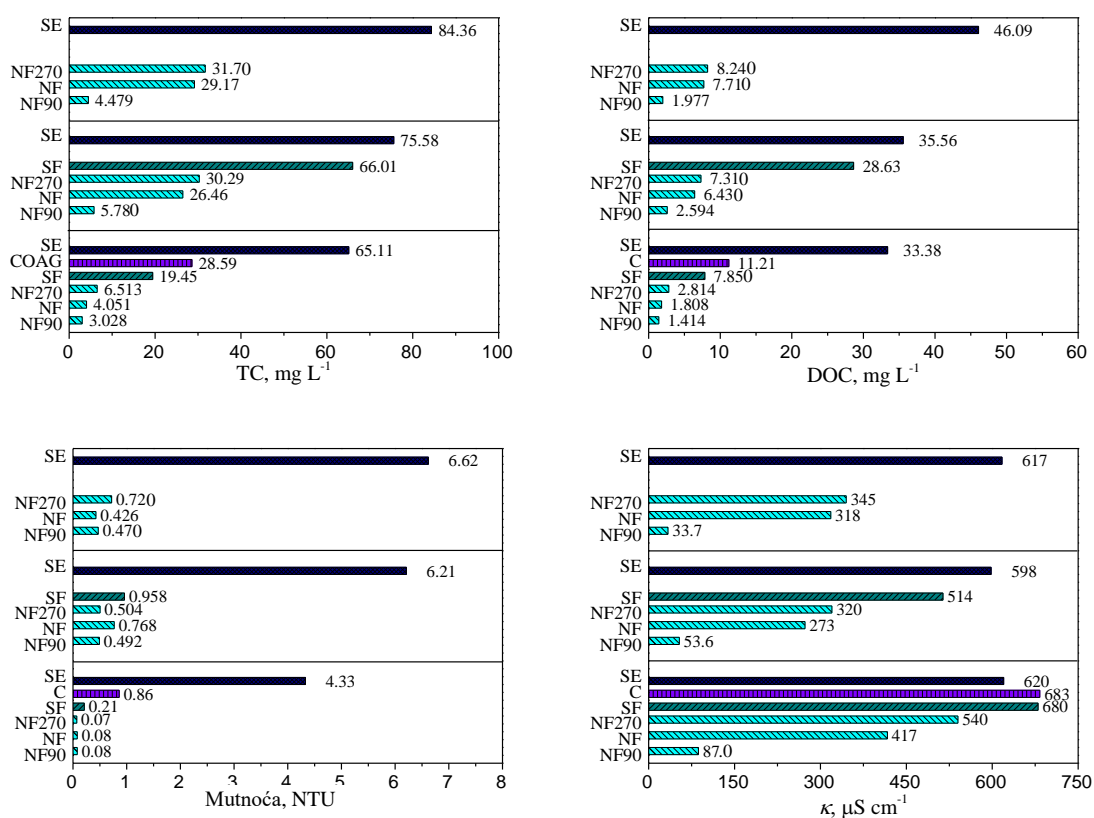
Slika 6. FTIR spektri NF270 membrane bez predobrade, uz SF te uz SF i koagulaciju nakon optimizacije.

#### 4.2.3. Analiza fizikalno-kemijskih parametara vode

Osim već opisanih pokazatelja efikasnosti NF-a, učinjena je i usporedba fizikalno-kemijskih parametara SE bez predobrade, te nakon optimizirane koagulacije i/ili SF-a. (Slika 7). NF bez predobrade kod svih membrana pokazala se uspješnom u smanjenju mutnoće bez predobrade, te je ona smanjena između 89,1 i 93,6%. S druge strane, na uklanjanje TC-a i smanjenje  $\kappa$  utjecale su karakteristike membrana. Deblja NF90 membrana uklonila je TC za 94,7%, DOC za 95,7% i  $\kappa$  za 94,5%, dok je tanka NF270 uklonila TC za 62,4%, DOC za

82,1% i  $\kappa$  za 44,1%, a kod NF membrane je došlo do smanjenja TC-a za 65,4%, DOC-a za 83,3%, i  $\kappa$  za 48,5%. Za razliku od rada kojeg su objavili Racar i sur.<sup>26</sup>, u ovom radu, SF nije utjecao na smanjenje TOC-a, već samo mutnoće.

Kvaliteta permeata bitno je poboljšana nakon koagulacije u optimalnim uvjetima, gdje je došlo do smanjenja sadržaja ugljika na vrijednost manju od polovice početne vrijednosti, konkretno, TC je uklonjen za 56,1%, a DOC za 66,4%, dok je mutnoća smanjena za 80,1 %. Jedini porast u odnosu na početne vrijednosti bio je onaj električne provodnosti (za 10,2%), iz prethodno već objašnjenih razloga.



Slika 7. TC, DOC, mutnoća i  $\kappa$  nakon svakog stupnja obrade.

## 5. ZAKLJUČAK

Nanofiltracija ne može biti samostalno primijenjena za obradu SE, zbog drastičnog pada fluksa do kojeg dolazi uslijed visokog sadržaja organskih tvari. Stoga je potrebno umanjiti mogućnost blokiranja koristeći se valjanom predobradom NF-a. Predobrada SE korištenjem samo SF-a ne utječe mnogo na NF, obzirom da se SF-om uklanjaju većinom suspendirane čestice i koloidi. Međutim, koagulacija u optimiziranim uvjetima ( $\text{pH} = 5,52$  i  $\gamma(\text{Fe}^{3+}) = 18,54 \text{ mg L}^{-1}$ ) daje vrlo zadovoljavajuće rezultate, s visokom kvalitetom permeata, a korištenje u kombinaciji sa SF-om može samo doprinijeti sveukupnom rezultatu.

## 6. POPIS SIMBOLA

$A$  – radna površina membrane, [ $\text{m}^2$ ]

ANOVA – analiza varijance, engl. *Analysis of variance*

ATR-FTIR – Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala i prigušenom unutarnjom refleksijom

BPK – biokemijska potrošnja kisika, [ $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ]

BPK<sub>5</sub> – biokemijska potrošnja kisika unutar 5 dana, [ $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ]

DOC – otopljeni organski ugljik, engl. *Dissolved organic carbon*, [ $\text{mg C L}^{-1}$ ]

EfOM – organski sadržaj efluenta, engl. *Effluent organic matter*

IC – anorganski ugljik, engl. *Inorganic carbon*, [ $\text{mg C L}^{-1}$ ]

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

$J_i$  – molarni fluks komponente  $i$ , [ $\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ]

$k$  – korekcijski faktor viskoznost i gustoće na 25 °C

KOV – kafilerijska otpadna voda

KPK – kemijska potrošnja kisika, [ $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ]

$m$  – masa permeata, [g]

MF – mikrofiltracija

MIR – srednji infracrveni spektar, engl. *Middle-Infrared*

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

$n_f$  - ukupna množina pojne smjese, [mol]

$n_p$  - ukupna množina permeata, [mol]

$n_r$  – ukupna množina retentata, [mol]

NF – nanofiltracija

NOM - organski sadržaj prirodne vode, engl. *Natural organic matter*

$PR$  – protok, [ $\text{g h}^{-1}$ ]

$R^2$  – korelacijski koeficijent

RO – reverzna osmoza

RSM – metoda odzivne površina, engl. *Response surface methodology*

SBR – sekvencijalni šaržni reaktor, engl. *Sequencing batch reactor*

SE – sekundarni efluent

SMPs - toplivi mikrobnii produkti, engl. *Soluble microbial products*

$T$  – temperatura, [ $^{\circ}\text{C}$ ]

$t$  – vrijeme sakupljanja permeata, [h]

TC – ukupni ugljik, engl. *Total carbon*, [ $\text{mg C L}^{-1}$ ]

UF – ultrafiltracija

WWTP - postrojenje za pročišćavanje otpadnih voda, engl. *Wastewater treatment plant*

$x_i$  – molarni udio komponente  $i$ , [%]

$\gamma$  – masena koncentracija, [ $\text{mg L}^{-1}$ ]

$\kappa$  – električna provodnost, [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]

$\rho$  – gustoća, [ $\text{kg m}^{-3}$ ]

## 7. LITERATURA

- 1 Nelson, M. J., Nakhla, G., Zhu, J., Fluidized-Bed Bioreactor Applications for Biological Wastewater Treatment: A Review of Research and Developments, *Engineering*, 3 (2017), 330-42.
- 2 Mahvi, A. H., Sequence Batch Reactor, a Promising Technology in Wastewater Treatment, 5 (2008), 79-90.
- 3 Shon, H. K., Phuntsho, S., Chaudhary, D. S., Vigneswaran, S., Cho, J., Nanofiltration for Water and Wastewater Treatment – A Mini Review, *Drink. Water Eng. Sci.*, 6, 47-53.
- 4 Košutić, K., Membranske tehnologije obrade vode, zbirka nastavnih tekstova, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.
- 5 Clark, M. M., Howe, K. J., Coagulation Pretreatment for Membrane Filtration, AWWA Research Foundation and American Water Works Association, 2002.
- 6 <http://www.iwapublishing.com/news/coagulation-and-flocculation-water-and-wastewater-treatment> (pristup 26. lipnja 2017.)
- 7 Khannous, L., Abid, D., Gharsallah, N., Kechaou, N., Boudhrioua Mihoubi, N., Optimization of coagulation-flocculation process for pastas industry effluent using response surface methodology, *African Journal of Biotechnology*, 63 (2011).
- 8 Pravilnik o nusproizvodima životinjskog podrijetla koji nisu za prehranu ljudi, NN 87/09.
- 9 Barbut, S., Waste Treatment and by-Products, u *The Science Of. Poultry and Meat Processing*, University of Guelph, 2015, 14-31.
- 10 Sindt, G. L., Environmental Issues in the Rendering Industry, u *Essential Rendering*, National Renderers Association, 2006.
- 11 Steinfeld, H., Blackburn, H., De Haan, C., Beyond Production System, u *Livestock & the Environment: Finding a Balance*, Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1997.
- 12 Zakon o vodama, NN 153/2009.
- 13 Vigneswaran, S., Kandasamy J., Shon, H. K., Characteristics of Effluent Organic Matter in Wastewater, u *Water And Wastewater Treatment Technologies*, Encyclopedia of Life Support Systems, 2007, 52-101.
- 14 <http://www.iwapublishing.com/news/sequencing-batch-reactor> (pristup: 27. lipnja 2017.)

- 15 <http://www.interplan.hr/biotip-kompakt/> (pristup: 3. srpnja 2017.)
- 16 Singh, D., Pipraiya, A., Patidar, S. K. Sequence Batch Reactor – a New Technology in Waste Water Treatment, u Strategic Technologies of Complex Environmental Issues - a Sustainable Approach, Excellent Publishing House, 2014, 17-22.
- 17 <http://www.sswm.info/category/implementation-tools/wastewater-treatment/hardware/semi-centralised-wastewater-treatments-3> (pristup: 3. srpnja 2017.)
- 18 Gazzani, M., Mazzotti, M., Milella, F., Gabrielli, P., Membrane Separations - Rate Controlled Separation Processes, ETH Zürich, 2016.
- 19 Scholz, M., Wetlands for Water Pollution Control, Elsevier, 2016.
- 20 Vujević, D. Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, Doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2007.
- 21 Freitas, T. K. F. S., Oliveira, V. M., De Souza, M. T. F., Geraldino, H. C. L., Almeida, V. C., Fávaro, S. L., Garcia, J. C., Optimization of Coagulation-Flocculation Process for Treatment of Industrial Textile Wastewater Using Okra (*A. Esculentus*) Mucilage as Natural Coagulant, Industrial Crops and Products, 76 (2015), 538-44.
- 22 Abu Bakar, A. F., Halim, A. A., Treatment of automotive wastewater by coagulation-flocculation using poly-aluminum chloride (PAC), ferric chloride ( $\text{FeCl}_3$ ) and aluminum sulfate (alum), u AIP Conference Proceedings, 1571 (2013), 524-529.
- 23 <https://iaspub.epa.gov/tdb/pages/treatment/treatmentOverview.do> (pristup: 5. srpnja 2017.)
- 24 Oros, D., Bujan, F., Rezić, T., Primjena metode odzivnih površina u optimizaciji parametara procesa biološke obrade otpadnih voda u bioreaktoru s mikrobnim biofilmom, International Interdisciplinary Journal of Young Scientists from the Faculty of Textile Technology, 6 (2016), 50.
- 25 <http://www.wikiwater.fr/a23-sand-filtration-for-raw-water.html> (pristup: 8. kolovoza 2017.)
- 26 Racar, M., Dolar, D., Špehar, A., Košutić, K., Application of Uf/Nf/Ro Membranes for Treatment and Reuse of Rendering Plant Wastewater, Process Safety and Environmental Protection, 105 (2017), 386-92.
- 27 Zahrim, A.Y., Hilal, N., Treatment of Highly Concentrated Dye Solution by Coagulation/Flocculation–Sand Filtration and Nanofiltration, Water Resources and Industry, 3 (2013), 23-34.

- 28 Chowdhury, M., Mostafa, M. G., Biswas, T. K., Kumar Saha, A., Treatment of Leather Industrial Effluents by Filtration and Coagulation Processes, *Water Resources and Industry*, 3 (2013), 11-22.
- 29 Davood Abadi Farahani, M. H., Mehdi Borghei, S., Vatanpour, V., Recovery of Cooling Tower Blowdown Water for Reuse: The Investigation of Different Types of Pretreatment Prior Nanofiltration and Reverse Osmosis, *Journal of Water Process Engineering*, 10 (2016), 188-99.
- 30 Dolar, D., Košutić, K., Strmecky, T., Hybrid Processes for Treatment of Landfill Leachate: Coagulation/UF/NF-RO and Adsorption/UF/NF-RO, 168, 2016.
- 31 Hrvatski centar za čistiju proizvodnju, Tehničko – tehnološko rješenje postojećeg postrojenja Agroproteinka d.d., Zagreb, 2013, 14-15.
- 32 Satterfield, Z., Jar Testing, *Tech Brief*, 5 (2005), 1.
- 33 <http://life.nthu.edu.tw/~labcyjw/BioPhyChem/Spectroscopy/beerslaw.htm> (pristup: 25. kolovoza 2017.)
- 34 Tang, C. Y., Kwon, Y. N., Leckie, J. O., Effect of Membrane Chemistry and Coating Layer on Physiochemical Properties of Thin Film Composite Polyamide RO and NF Membranes, *Desalination*, 242 (2009), 149-67.
- 35 Jarusutthirak, C., Amy, G., Croué, J-P., Fouling Characteristics of Wastewater Effluent Organic Matter (EfOM) Isolates on NF and UF Membranes, *Desalination*, 145 (2002), 247-55.
- 36 Zheng, X., Khan, M. T., Croué, J-P., Contribution of Effluent Organic Matter (EfOM) to Ultrafiltration (UF) Membrane Fouling: Isolation, Characterization, and Fouling Effect of EfOM Fractions, *Water Research*, 65 (2014), 414-24.
- 37 Misdan, N., Lau, W. J., Ismail, A. F., Matsuura, T., Rana, D., Study on the Thin Film Composite Poly(Piperazine-Amide) Nanofiltration Membrane: Impacts of Physicochemical Properties of Substrate on Interfacial Polymerization Formation, *Desalination*, 344 (2014), 198-205.
- 38 Jahanshahi, M., Rahimpour, A., Peyravi, M., Developing Thin Film Composite Poly(Piperazine-Amide) and Poly(Vinyl-Alcohol) Nanofiltration Membranes, *Desalination*, 257 (2010), 129-36.
- 39 [http://www.ochemonline.com/Infrared\\_spectroscopy\\_absorption\\_table](http://www.ochemonline.com/Infrared_spectroscopy_absorption_table) (pristup: 27. kolovoza 2017.)



## 8. PRILOZI

Prilog 1. ANOVA odzivnih površina kubičnog modela.

Tablica 1. ANOVA kubičnog modela za TC.

	Suma kvadrata	Srednja kvadratna vrijednost	F-vrijednost	p-vrijednost
<b>Model</b>	17201,76939	1911,30771	50,52142565	< 0.0001
<b>A-pH</b>	1508,162425	1508,162425	39,86512241	< 0.0001
<b>B-<math>\gamma(\text{Fe}^{3+})</math></b>	72,6626905	72,6626905	1,920686395	0.1875
<b>AB</b>	1830,113238	1830,113238	48,37521943	< 0.0001
<b>A<sup>2</sup></b>	97,34988393	97,34988393	2,57324077	0.1310
<b>B<sup>2</sup></b>	576,1962325	576,1962325	15,23054345	0.0016
<b>A<sup>2</sup>B</b>	6,2592587	6,2592587	0,165450425	0.6903
<b>AB<sup>2</sup></b>	239,2072935	239,2072935	6,322944983	0.0248
<b>A<sup>3</sup></b>	1009,916051	1009,916051	26,6950206	0.0001
<b>B<sup>3</sup></b>	53,426241	53,426241	1,412211047	0.2545
<b>Rezidual</b>	529,6427723	37,83162659		
<b>Standardno odstupanje</b>	6,150741954	<b>Prilagođeni R<sup>2</sup></b>	0,950927348	
<b>Srednja vrijednost</b>	33,1505	<b>Predviđeni R<sup>2</sup></b>	0,896567263	
<b>R<sup>2</sup></b>	0,97012969	<b>Adekvatna preciznost</b>	22,36563158	

Jednadžba modela s realnim članovima za TC:

$$\text{TC, mg L}^{-1} = 382,8475531 - 212,3514157 \times \text{pH} + 0,426728408 \times \gamma(\text{Fe}^{3+}) - 0,332933597 \times \text{pH} \times \gamma(\text{Fe}^{3+}) + 38,53891843 \times \text{pH}^2 + 0,011174906 \times \gamma^2(\text{Fe}^{3+}) - 0,009335883 \times \text{pH}^2 \times \gamma(\text{Fe}^{3+}) + 0,003442392 \times \text{pH} \times \gamma^2(\text{Fe}^{3+}) - 2,065703266 \times \text{pH}^3 - 0,00017935 \times \gamma^3(\text{Fe}^{3+})$$

Tablica 2. ANOVA kubičnog modela za IC.

	Suma kvadrata	Srednja kvadratna vrijednost	F-vrijednost	p-vrijednost
<b>Model</b>	4836,336817	537,3707574	57,21734437	< 0.0001
<b>A-pH</b>	557,1656973	557,1656973	59,3250398	< 0.0001
<b>B-<math>\gamma(\text{Fe}^{3+})</math></b>	24,08291093	24,08291093	2,564263479	0.1316
<b>AB</b>	550,3402144	550,3402144	58,59828643	< 0.0001
<b>A<sup>2</sup></b>	32,16888903	32,16888903	3,425229929	0.0854
<b>B<sup>2</sup></b>	76,39303964	76,39303964	8,134061625	0.0128
<b>A<sup>2</sup>B</b>	14,41824917	14,41824917	1,535204357	0.2357
<b>AB<sup>2</sup></b>	49,08870478	49,08870478	5,226792279	0.0383
<b>A<sup>3</sup></b>	317,0341	317,0341	33,75667363	< 0.0001
<b>B<sup>3</sup></b>	0,016346783	0,016346783	0,001740548	0.9673
<b>Rezidual</b>	131,4844421	9,391745866		
<b>Standardno odstupanje</b>	3,064595547	<b>Prilagođeni R<sup>2</sup></b>	0,956518131	
<b>Srednja vrijednost</b>	14,5317	<b>Predviđeni R<sup>2</sup></b>	0,887314429	
<b>R<sup>2</sup></b>	0,973532775	<b>Adekvatna preciznost</b>	23,17322854	

Jednadžba modela s realnim članovima za IC:

$$\text{IC, mg L}^{-1} = 216,4929205 - 123,1635406 \times \text{pH} + 0,326911642 \times \gamma(\text{Fe}^{3+}) - 0,048859832 \times \text{pH} \times \gamma(\text{Fe}^{3+}) + 21,94929176 \times \text{pH}^2 - 0,004900649 \times \gamma^2(\text{Fe}^{3+}) - 0,01416936 \times \text{pH}^2 \times \gamma(\text{Fe}^{3+}) + 0,001559423 \times \text{pH} \times \gamma^2(\text{Fe}^{3+}) - 1,157386167 \times \text{pH}^3 - 3,13719 \times 10^6 \times \gamma^3(\text{Fe}^{3+})$$

Tablica 3. ANOVA kubičnog modela za DOC.

	<b>Suma kvadrata</b>	<b>Srednja kvadratna vrijednost</b>	<b>F-vrijednost</b>	<b>p-vrijednost</b>
<b>Model</b>	4008,98836	445,4431511	28,3935219	< 0.0001
<b>A-pH</b>	231,9745075	231,9745075	14,78656309	0.0018
<b>B-<math>\gamma(\text{Fe}^{3+})</math></b>	13,08129355	13,08129355	0,833830297	0.3766
<b>AB</b>	373,2814001	373,2814001	23,79377387	0.0002
<b>A<sup>2</sup></b>	17,59669984	17,59669984	1,121652181	0.3075
<b>B<sup>2</sup></b>	232,9828774	232,9828774	14,8508388	0.0018
<b>A<sup>2</sup>B</b>	1,677765603	1,677765603	0,106944454	0.7485
<b>AB<sup>2</sup></b>	71,57150766	71,57150766	4,562124628	0.0508
<b>A<sup>3</sup></b>	195,2649894	195,2649894	12,44661802	0.0033
<b>B<sup>3</sup></b>	51,5735269	51,5735269	3,287409542	0.0913
<b>Rezidual</b>	219,6347511	15,68819651		
<b>Standardno odstupanje</b>	3,960832805	<b>Prilagođeni R<sup>2</sup></b>	0,914669974	
<b>Srednja vrijednost</b>	18,6188	<b>Predviđeni R<sup>2</sup></b>	0,83497498	
<b>R<sup>2</sup></b>	0,948059984	<b>Adekvatna preciznost</b>	16,80168258	

Jednadžba modela s realnim članovima za DOC:

$$\text{DOC, mg L}^{-1} = 166,3546326 - 89,18787503 \times \text{pH} + 0,099816766 \times \gamma(\text{Fe}^{3+}) - 0,284073765 \times \text{pH} \times \gamma(\text{Fe}^{3+}) + 16,58962666 \times \text{pH}^2 + 0,016075555 \times \gamma^2(\text{Fe}^{3+}) + 0,004833476 \times \text{pH}^2 \times \gamma(\text{Fe}^{3+}) + 0,001882969 \times \text{pH} \times \gamma^2(\text{Fe}^{3+}) - 0,908317099 \times \text{pH}^3 - 0,000176213 \times \gamma^3(\text{Fe}^{3+})$$

Tablica 4. ANOVA kubičnog modela za mutnoću.

	Suma kvadrata	Srednja kvadratna vrijednost	F-vrijednost	p-vrijednost
<b>Model</b>	144,0515314	16,00572571	23,02192336	< 0.0001
<b>A-pH</b>	6,276457285	6,276457285	9,027776758	0.0095
<b>B-<math>\gamma(\text{Fe}^{3+})</math></b>	0,97798634	0,97798634	1,406692015	0.2553
<b>AB</b>	11,9791828	11,9791828	17,23032327	0.0010
<b>A<sup>2</sup></b>	0,117081832	0,117081832	0,168405295	0.6877
<b>B<sup>2</sup></b>	10,1540146	10,1540146	14,60508258	0.0019
<b>A<sup>2</sup>B</b>	3,824988973	3,824988973	5,501693867	0.0343
<b>AB<sup>2</sup></b>	1,717772894	1,717772894	2,470768064	0.1383
<b>A<sup>3</sup></b>	3,009211896	3,009211896	4,328316434	0.0563
<b>B<sup>3</sup></b>	2,416404217	2,416404217	3,475648258	0.0834
<b>Rezidual</b>	9,733337935	0,695238424		
<b>Standardno odstupanje</b>	0,833809585	<b>Prilagođeni R<sup>2</sup></b>	0,896020435	
<b>Srednja vrijednost</b>	2,419333333	<b>Predviđeni R<sup>2</sup></b>	0,830566964	
<b>R<sup>2</sup></b>	0,936708091	<b>Aдекватna preciznost</b>	16,09981458	

Jednadžba modela s realnim članovima za mutnoću:

$$\begin{aligned} \text{Mutnoća, NTU} = & 27,7217125 - 13,98477551 \times \text{pH} - 0,292246936 \times \gamma(\text{Fe}^{3+}) + 0,050566955 \times \\ & \text{pH} \times \gamma(\text{Fe}^{3+}) + 2,343466807 \times \text{pH}^2 + 0,004119853 \times \gamma^2(\text{Fe}^{3+}) - 0,007298087 \times \text{pH}^2 \times \gamma(\text{Fe}^{3+}) \\ & + 0,000291713 \times \text{pH} \times \gamma^2(\text{Fe}^{3+}) - 0,112759122 \times \text{pH}^3 - 3,81425 \times 10^5 \times \gamma^3(\text{Fe}^{3+}) \end{aligned}$$

Tablica 5. ANOVA kubičnog modela za pH nakon koagulacije.

	Suma kvadrata	Srednja kvadratna vrijednost	F-vrijednost	p-vrijednost
<b>Model</b>	86,01101665	9,556779628	86,8866312	< 0.0001
<b>A-pH</b>	10,21782327	10,21782327	92,89659035	< 0.0001
<b>B-<math>\gamma(\text{Fe}^{3+})</math></b>	0,792279645	0,792279645	7,203107322	0.0178
<b>AB</b>	9,420561752	9,420561752	85,64818972	< 0.0001
<b>A<sup>2</sup></b>	0,397159519	0,397159519	3,610824355	0.0782
<b>B<sup>2</sup></b>	0,055946129	0,055946129	0,508641081	0.4874
<b>A<sup>2</sup>B</b>	0,552290914	0,552290914	5,021220418	0.0418
<b>AB<sup>2</sup></b>	0,823039057	0,823039057	7,482760283	0.0161
<b>A<sup>3</sup></b>	1,849410492	1,849410492	16,81414175	0.0011
<b>B<sup>3</sup></b>	0,380592617	0,380592617	3,460204337	0.0840
<b>Rezidual</b>	1,539879184	0,10999137		
<b>Standardno odstupanje</b>	0,331649469	<b>Prilagođeni R<sup>2</sup></b>	0,97110479	
<b>Srednja vrijednost</b>	4,810416667	<b>Predviđeni R<sup>2</sup></b>	0,959406729	
<b>R<sup>2</sup></b>	0,982411611	<b>Adekvatna preciznost</b>	24,73379141	

Jednadžba modela s realnim članovima za pH nakon koagulacije:

$$\begin{aligned} \text{pH nakon koagulacije} = & 15,02122322 - 7,599278152 \times \text{pH} - 0,016653266 \times \gamma (\text{Fe}^{3+}) - \\ & 0,030861773 \times \text{pH} \times \gamma (\text{Fe}^{3+}) + 1,548907241 \times \text{pH}^2 + 0,003059404 \times \gamma^2 (\text{Fe}^{3+}) + 0,002773179 \\ & \times \text{pH}^2 \times \gamma (\text{Fe}^{3+}) - 0,000201922 \times \text{pH} \times \gamma^2 (\text{Fe}^{3+}) - 0,088397902 \times \text{pH}^3 - 1,51375 \times 10^5 \times \gamma^3 \\ & (\text{Fe}^{3+}) \end{aligned}$$

Tablica 6. ANOVA kubičnog modela za električnu provodnost.

	<b>Suma kvadrata</b>	<b>Srednja kvadratna vrijednost</b>	<b>F-vrijednost</b>	<b>p-vrijednost</b>
<b>Model</b>	2732347,12	303594,1245	85,49394712	< 0.0001
<b>A-pH</b>	302461,4478	302461,4478	85,1749785	< 0.0001
<b>B-<math>\gamma(\text{Fe}^{3+})</math></b>	154712,7388	154712,7388	43,56804578	< 0.0001
<b>AB</b>	281955,592	281955,592	79,40040512	< 0.0001
<b>A<sup>2</sup></b>	16662,90912	16662,90912	4,69237629	0.0480
<b>B<sup>2</sup></b>	821,0593485	821,0593485	0,231215293	0.6381
<b>A<sup>2</sup>B</b>	644,6155992	644,6155992	0,181527663	0.6765
<b>AB<sup>2</sup></b>	25751,59254	25751,59254	7,251804675	0.0175
<b>A<sup>3</sup></b>	19357,16051	19357,16051	5,451093824	0.0350
<b>B<sup>3</sup></b>	1916,134722	1916,134722	0,539595161	0.4747
<b>Rezidual</b>	49714,83813	3551,059867		
<b>Standardno odstupanje</b>	59,59076998	<b>Prilagođeni R<sup>2</sup></b>	0,970642503	
<b>Srednja vrijednost</b>	941,7916667	<b>Predviđeni R<sup>2</sup></b>	0,936940783	
<b>R<sup>2</sup></b>	0,982130219	<b>Adekvatna preciznost</b>	35,58624034	

Jednadžba modela s realnim članovima za električnu provodnost:

$$\begin{aligned} \kappa, \mu\text{S cm}^{-1} = & - 256,3979982 + 701,916564 \times \text{pH} + 32,72939758 \times \gamma(\text{Fe}^{3+}) - 3,849775214 \times \\ & \text{pH} \times \gamma(\text{Fe}^{3+}) - 146,0906462 \times \text{pH}^2 - 0,077623241 \times \gamma(\text{Fe}^{3+})^2 - 0,094742397 \times \text{pH}^2 \times \gamma(\text{Fe}^{3+}) \\ & + 0,035717016 \times \text{pH} \times \gamma(\text{Fe}^{3+})^2 + 9,043699519 \times \text{pH}^3 - 0,001074082 \times \gamma(\text{Fe}^{3+})^3 \end{aligned}$$

## 9. ŽIVOTOPIS

Ana Kraš [REDACTED] Osnovnoškolsko obrazovanje završava u Drugoj osnovnoj školi Varaždin, a srednjoškolsko u Prvoj gimnaziji Varaždin, smjer - Opća gimnazija. 2014. godine upisuje preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Od akademske godine 2015./2016. odrađuje demonstrature na Zavodu za opću i anorgansku kemiju, te od iste godine prima stipendiju Grada Varaždina. Stručnu praksu odradila je u Plivi, u Kontrolni kvalitete. 2016. godine sudjelovala je na Međunarodnom simpoziju o upravljanju okolišem (SEM2016) kao koautorica na radu „*Coagulation and sand filtration as pretreatments for nanofiltration of rendering plant secondary effluent*“, te 2017. godine kao koautorica na znanstvenom radu objavljenom u časopisu citiranom u tercijarnim publikacijama „M. Racar, D. Dolar, A. Špehar, **A. Kraš**, K. Košutić, *Optimization of coagulation with ferric chloride as a pretreatment for fouling during nanofiltration of rendering plant secondary effluent*, Chemosphere 181 (2017) 485-491“.