

Membranska obrada otopine hrastovog tanina

Čutura, Iva

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:020547>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-08**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Iva Čutura

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Iva Čutura

MEMBRANSKA OBRADA OTOPINE HRASTOVOG TANINA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Krešimir Košutić

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Krešimir Košutić

doc. dr. sc. Davor Dolar

prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović

Zagreb, rujan 2019.

SAŽETAK

Industriju tanina karakterizira velika količina nastale otpadne vode za čiju obradu su se pogodnima pokazale membranske separacijske tehnologije. U ovome radu testirane su različite vrste ultrafiltracijskih i nanofiltracijskih membrana sa svrhom utvrđivanja njihove primjenjivosti u obradi voda. Cilj rada je odrediti učinkovitost različitih membrana za obradu otpadne vode tanina kao i mogućnost uklanjanja željeza iz otopine tanina.

Membrane su testirane pri različitim tlakovima i na dvije vrste membranskih uređaja. Promatrani parametri su ukupan organski ugljik, električna vodljivost i mutnoća na temelju čega se prema faktoru zadržavanja utvrđuje djelotvornost membrana. Najveći problem membranske separacije je blokiranje membrana. Pad fluksa membrana svjedoči o postojanju blokiranja membrana.

Nanofiltracijske membrane su po svim promatranim parametrima djelotvornije u obradi otopine tanina u odnosu na ultrafiltracijske membrane. Rezultati djeluju obećavajuće te je moguća primjena membranskih separacijskih procesa za uklanjanje onečišćujućih tvari iz voda industrije tanina.

Ključne riječi: ultrafiltracija, nanofiltracija, tanin, otpadna voda, blokiranje membrana, faktor zadržavanja

ABSTRACT

The tannin industry is characterized by the large amount of wastewater and membrane separation have proven suitable for wastewater treatment. In this paper different types of ultrafiltration and nanofiltration membranes have been tested in order to determine their applicability in water treatment. The aim of this study is to determine the efficiency of different membranes for tannin wastewater treatment and the possibility of removing iron from tannin solution.

The membranes are tested at different pressures in two types of membrane devices. The observed parameters are total organic carbon, electrical conductivity and turbidity. Based on that parameters efficiency of the membranes is determined by the retention factor. The biggest membrane separation problem is membrane fouling and the membrane flux decline testifies the existence of membrane fouling.

By all observed parameters nanofiltration membranes are shown to be more effective in the tannin solution treatment compared to ultrafiltration membranes. The results are promising and it is possible to apply membrane separation processes for the removal of pollutants from the wastewater of tannin industry.

Keywords: ultrafiltration, nanofiltration, tannin, wastewater, membrane fouling, retention factor

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Voda i uporaba vode.....	2
2.2. Hrastov tanin.....	5
2.3. Membranski separacijski procesi.....	9
2.3.1. Tlačni membranski procesi	11
2.3.1.1. Mikrofiltracija (MF).....	12
2.3.1.2. Ultrafiltracija (UF)	13
2.3.1.3. Nanofiltracija (NF) i reverzna osmoza (RO).....	15
2.4. Blokiranje membrana	18
2.4.1. Uzročnici blokiranja membrana i kontrola blokiranja	19
2.4.2. Mehanizmi blokiranja membrana	21
2.4.3. Modeliranje blokiranja.....	22
3. EKSPERIMENTALNI DIO	25
3.1. Materijali	25
3.1.1. NF i UF membrane	25
3.1.2. Otopina hrastovog tanina	26
3.1.3. Simulirana otpadna voda.....	26
3.1.4. Vodene otopine NaCl i CaCl ₂	26
3.2. Uređaji i instrumenti za mjerenje	26
3.2.1. Laboratorijski uređaji.....	26
3.2.2. Analizator ugljika	28
3.2.3. Konduktometar i pH metar.....	28
3.2.4. Turbidimetar.....	28
3.2.5. UV-VIS Spektrofotometar	29
3.3. Postupak i uvjeti rada pri obradi otopine tanina	29
3.3.1. Predobrada i karakterizacija membrana.....	29
3.3.2. Obrada otopine tanina	29
3.4. Postupak i uvjeti rada pri obradi simulirane otpadne vode	30
3.4.1. Predobrada i karakterizacija membrana.....	30
3.4.2. Obrada simulirane otpadne vode.....	30
4. REZULTATI I RASPRAVA	32
4.1. Karakterizacija membrana	32
4.2. NF i UF obrada otopine tanina	34

4.2.1. Analiza otopine tanina nakon filtracije	39
4.3. Karakterizacija membrana pri obradi simulirane otpadne vode	39
4.4. NF i UF obrada simulirane otpadne vode.....	41
4.4.1. Karakterizacija NF90 membrane pri obradi simulirane otpadne vode	44
4.4.2. Procjena modela blokiranja pora UF i NF membrana.....	45
5. ZAKLJUČAK	47
6. POPIS SIMBOLA I KRATICA.....	48
7. POPIS LITERATURE	50

1. UVOD

Spojevi tanina široko su rasprostranjeni u mnogim biljnim vrstama, prisutni su u hrani i piću te se koriste u mnogim industrijama. U vodu dospijevaju razgradnjom vegetacije ili putem otpadnih voda industrija koje sadrže tanine pa se tako tanini mogu pronaći u površinskim vodama. Poznato je da iz štavionica kože nastaju najveće količine otpadnih voda s taninom. Glavni onečišćivači u tekstilnoj industriji uz tanin su druge organske tvari, boje, soli te toksične tvari. Sam tanin nije opasan za ljudsko zdravlje, ali utječe na fizikalna svojstva vode, odnosno može uzrokovati promjenu boje, okusa i mirisa.

Opskrba pitkom vodom danas predstavlja globalni problem. Sve je veći udio stanovništva kojemu kvalitetna pitka voda nije dostupna. Jedno od rješenja problema opskrbe vode je ponovna upotreba vode, odnosno oporaba. S obzirom da se u industrijskim procesima koriste velike količine vode, tada dolazi i do nastajanja velikih količina otpadnih voda. Onečišćena voda mora se obraditi prije ponovnog ispuštanja u okoliš. Uz konvencionalne metode obrade vode, kao dobar proces obrade pokazala se i filtracija. Membranska filtracija javlja se kao potencijalna alternativa klasičnoj obradi otpadnih voda, prije svega jer je riječ o čistim zelenih tehnologijama.

Membranski procesi uključuju tlačne membranske procese mikrofiltraciju, ultrafiltraciju, nanofiltraciju i reverznu osmozu. Ovi procesi razlikuju se s obzirom na veličinu pora. Mikrofiltracija je pogodna za uklanjanje koloidnih bojila, dok se ultrafiltracija može koristiti kao samostalni sekundarni korak obrade otpadnih voda. Nanofiltracija i reverzna osmoza omogućavaju separaciju manjih organskih tvari i soli, a dobiveni permeat je bezbojan i s malim udjelom soli. Zbog velike gustoće pora nanofiltracije i reverzne osmoze, direktnom obradom otpadne vode može doći do blokiranja membrana što predstavlja veliki problem. S obzirom na moguće probleme zbog pojave blokiranja membrana, posebice reverzno osmotskih, za ispitivanje u ovome radu odabrane su ultrafiltracijske i nanofiltracijske membrane.

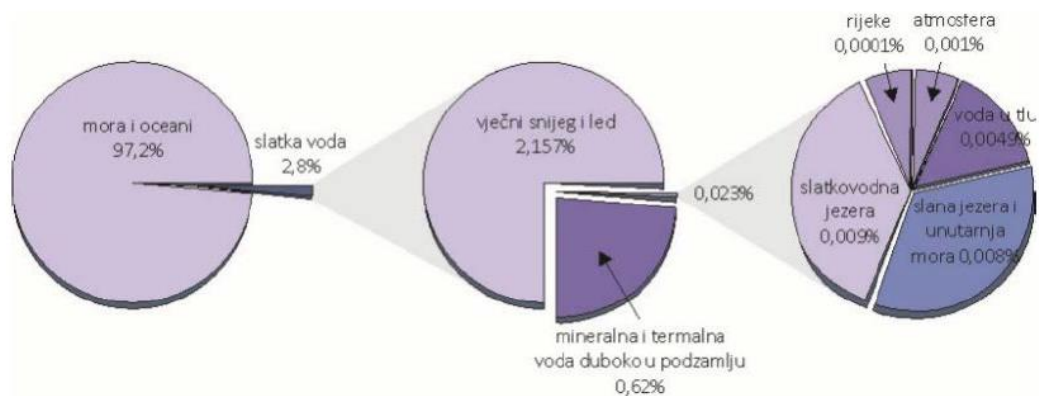
Cilj ovoga rada je odrediti djelotvornost membrana pri obradi otopine tanina kako bi se utvrdila mogućnost primjene membranskih procesa u obradi otpadnih voda. Potrebno je ispitati djelotvornost ultrafiltracijskih i nanofiltracijskih membrana. Uspoređuje se djelotvornost uklanjanja organske tvari i drugih parametara ultrafiltracijskih i nanofiltracijskih membrana.

2. OPĆI DIO

2.1. Voda i uporaba vode

Glavna preokupacija velikoga broja zemalja današnjice je opskrba pitkom vodom. S nedostatkom pitke vode posebice se susreću zemlje u razvoju. Opskrba svježom slatkovodnom vodom neophodna je za život, za dobrobit čovječanstva te za održiv gospodarski razvoj. Od samih početaka ljudska civilizacija razvijala se na područjima gdje je čista voda bila dostupna. Voda je potrebna za obavljanje većine aktivnosti, kako u našem svakodnevnom životu, tako i u svim gospodarskim aktivnostima.¹

Od ukupne količine vode na Zemlji, 97 % otpada na slanu vodu koja nije primjenjiva za ljudsku upotrebu. Od preostala 3 % slatkovodne vode, samo je jedna trećina kvalitetna pitka voda.¹ Oko 68,7 % slatke vode se nalazi u obliku leda na Antartici ili Grenlandu, nešto manje od 30 % je slatka podzemna voda. Samo 0,26 % ukupne količine slatke vode za Zemlji koncentrirano je u potocima, jezerima i rijekama kao što je prikazano na slici 2.1. Te vode su najpristupačnije za korištenje.² Voda je vrlo važan obnovljiv izvor energije koji održava ljudski život i ekonomske aktivnosti. Stoga je onečišćenje površinskih i podzemnih voda postalo glavna briga na globalnoj razini, posebice iz razloga što je podzemna voda glavni izvor pitke vode.³



Slika 2.1. Raspored ukupne količine vode na Zemlji

Porast broja stanovnika i urbanizacija glavni su razlozi onečišćenja i nedostatka vode. Od 1950.-ih godina svjetska populacija se udvostručila, a potrošnja vode je porasla čak za šest puta. Globalni rast stanovništva uzrokovao je neočekivano povećanje potrebe za pitkom vodom.⁴ Prema izvješću UN-a o vodi, do godine 2025. dvije trećine svjetske populacije suočit će se sa ozbiljnim nedostatkom pitke vode. Smatra se da je čak 80 – 90 % bolesti i 30 % smrti uzrokovano korištenjem onečišćene vode. To se posebno odnosi na zemlje u razvoju, kao što

su Kina, Indija i afričke zemlje.^{5,6} Problem nestašice vode nije uzrokovan samo rastućom potražnjom za slatkom vodom, nego i lošim gospodarenjem vodom i prirodnim resursima. Otpadne vode nastale iz ljudskih aktivnosti također pridonose problematici opskrbe vodom. U mnogim zemljama otpadna voda se kao takva direktno ispušta u okoliš te uzrokuje dodatno onečišćenje okoliša. Dolazi do kontaminacije podzemnih voda, rijeka i drugih izvora. Onečišćenje nastalo zbog akumulacije otpadnih voda koje se ispuštaju bez prethodne obrade, smatra se jednim od najvažnijih globalnih problema koji utječu na zdravlje ljudi i sigurnost čovječanstva.⁷

Voda se smatra onečišćenom kada su u njoj prisutni onečišćivači poput olova, nitrata, pesticida i drugih. Do onečišćenja može doći na samom izvoru ili putu vode od industrija, kućanstava, poljoprivrede te drugih djelatnosti. Otpadna voda se definira kao kombinacija odbačenog tekućeg otpada nastalog iz ljudskih aktivnosti. Tipovi onečišćivala u otpadnoj vodi ovise o prirodi industrije, poljoprivrede i komunalnih djelatnosti. Otpadne vode potrebno je propisno obraditi i zbrinuti uzevši u obzir prirodu otpadnih voda.⁷

Pročišćavanje otpadnih voda je proces koji je iznimno bitan za zaštitu ljudskog zdravlja te uključuje uklanjanje otpadnih voda dalje od naseljenih područja i prevođenje otpadne vode u bezopasni oblik koji je spreman za ispuštanje u okoliš. Na taj način voda se reciklira i ponovno vraća u prirodni ciklus. Također, može se ponovno uporabiti u industrijske ili druge svrhe. Time se pridonosi smanjenju potrebe za slatkom vodom. Međutim, recikliranje vode i ponovna uporaba ovisi i o razvoju i pouzdanosti tehnologija. Zahtjeva se njihova visoka učinkovitost pretvorbe otpadnih voda u vode spremne za ponovnu uporabu.⁷

Tipična obrada otpadnih voda zahtjeva tri stupnja obrade, to su primarni, sekundarni i tercijarni. Primjena procesa obrade ovisi o stupnju onečišćenja otpadne vode, vrsti prisutnih onečišćujućih tvari te namjeni pročišćene vode. Proces obrade otpadne vode počinje sa primarnim mehaničkim procesom, odnosno preliminarnim prosijavanjem uklanjaju se veliki komadi smeća koji se nalaze u otpadnoj vodi. Tako se uklanjaju komadi drva, grana, papir, boce, tkanine i slični predmeti. Glavni cilj prve faze procesa je uklanjanje grubih organskih i anorganskih krutina kako bi se lakše provela druga faza obrade te zaštitila oprema postrojenja. Djelomično obrađena otpadna voda dalje se tretira sekundarnim postupcima obrade, odnosno biološkim. U drugoj fazi obrade uklanjaju se organske i anorganske tvari biološkim procesima uz pomoć mikroorganizama, pretežito bakterija. Glavni je cilj smanjiti ukupno opterećenje kisikom, BPK i KPK, uklanjanjem otopljene i fino suspendirane biorazgradive tvari iz otpadnih

voda. Zatim slijedi tercijarni stupanj koji se još naziva i napredni stupanj. Vrlo je važan jer osigurava kvalitetu pitke vode za ljudsku uporabu. Nakon što su otpadne vode prošle kroz primarni i sekundarni stupanj obrade, i dalje mogu bit štetne za ljudsko zdravlje i okoliš ako se takve ispuštaju u prijemnike. Stoga je potreban tercijarni stupanj obrade kojim se poboljšava kvaliteta vode koja bi sada trebala biti sigurna za ponovnu uporabu.⁸

Primarni proces podrazumijeva i obradu filtracijom za koju se mogu koristiti različiti oblici membrana za omekšavanje, dezinfekciju, uklanjanje organskih tvari i desalinizaciju otpadnih voda. Trenutno se koriste četiri procesa, ultrafiltracija (UF), reverzna osmoza (RO), nanofiltracija (NF) i mikrofiltracija (MF). Membrane se također primjenjuju u tercijarnom stupnju obrade, gdje se procesom reverzne osmoze membranama sa malim porama može ukloniti čak 99 % onečišćujućih tvari. Ova metoda obično se koristi u industrijskim procesima za obradu otpadnih voda određene industrije ili za smanjenje količine otpadne vode koja se odlaže. Primjenjuje se i nanofiltracija kojom se uklanjaju dvovalentni i veći ioni. Obično se koristi za uklanjanje tvrdoće, pesticida i bojila. Mikrofiltracijom i ultrafiltracijom uklanjaju se ulja, metalni hidroksidi, emulzije, suspendirane čestice velike molekulske mase iz otpadnih voda.⁸

Uz obradu otpadne vode i njezinu uporabu, proces desalinizacije je još jedan način dobivanja pitke vode. Pod pojmom desalinizacije podrazumijeva se svaki proces kojim se iz vodene otopine soli dobiva voda pri čemu produkt ne mora biti potpuno čista voda, može biti i pitka voda sa relativno niskom koncentracijom soli. Kombinacija povećanja svjetske populacije, promjene životnoga stila i ograničenih prirodnih izvora vode učinila je industrijsku desalinizaciju morske vode važnim čimbenikom u opskrbljivanju suhih područja pitkom vodom. Desalinizaciji kao načinu dobivanja pitke vode ide u korist to što više od 70 % svjetske populacije živi u krugu od 70 kilometara od obale. Tijekom druge polovine dvadesetog stoljeća desalinizacija morske vode pokazala se kao najbolja opcija za dobivanje pitke vode u velikom broju zemalja.⁶

Ponovno korištenje otpadnih voda postala je ekološki i ekonomski održiva opcija za industrije zbog restriktivnih parametara koji se zahtijevaju za ispuštanje voda u prijemnike. Kako bi se postigli određeni standardi, membranske tehnologije pružaju važno rješenje za regeneraciju i ponovno korištenje otpadnih voda. Kombinirani membranski sustavi predstavljaju obećavajući sustav uporabe voda. Ako se uspoređuju sa konvencionalnim načinima obrade otpadnih voda, imaju mnoge prednosti kao što su bolja kvaliteta obrađene

vode, smanjeni negativni utjecaj na okoliš, smanjena količina nastalog mulja, jednostavnija izvedba i održavanje.⁹

2.2. Hrastov tanin

Biljke sintetiziraju širok raspon organskih spojeva koji se tradicionalno klasificiraju kao primarni i sekundarni metaboliti, iako su točne granice između njih u nekim slučajevima pomalo nejasne. Primarni metaboliti su spojevi koji imaju važnu ulogu u procesima fotosinteze, disanja, rasta i razvoja. Ostale fotokemikalije se nazivaju sekundarnim metabolitima. Ti spojevi su strukturno raznoliki i raspoređeni su među vrlo ograničenom broju vrsta unutar biljnog svijeta. S obzirom na porijeklo sekundarni metaboliti biljaka mogu se podijeliti u tri glavne skupine: flavonoidi i srodni fenoli i polifenoli među koje spada i tanin, terpenoidi te dušikovi spojevi koji sadrže alkohole i sumpor.

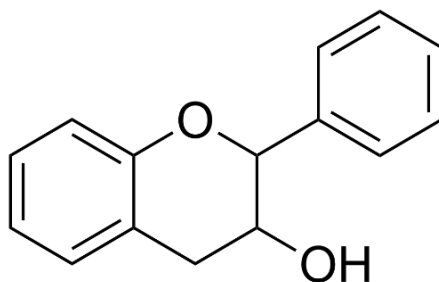
Fenole karakterizira posjedovanje najmanje jednog aromatskog prstena s jednom ili više hidroksilnih grupa. Poznato je više od 8.000 fenolnih struktura i one su široko rasprostranjene po cijelom biljnom svijetu. Fenoli mogu varirati od molekula male molekulske mase kao pojedinačni aromatski prsteni do kompleksnih tanina i derivata polifenola. Mogu se klasificirati na temelju broja i rasporeda njihovih ugljikovih atoma. Dije se na flavonoide sa karakterističnim C₆-C₃-C₆ kosturom i neflavonoide.¹⁰

Fenoli imaju važnu ulogu u rastu i razmnožavanju biljaka, pružajući im zaštitu od biotičkog i abiotičkog stresa kojeg uzrokuju patogeni, insekti i UV zračenje. Polifenoli su široko rasprostranjeni u ljudskoj prehrani, i to se uglavnom nalaze u hrani i piću dobivenoj iz biljaka (voće, povrće, orašasti plodovi, sjemenke, bilje, začini, čaj i crno vino). Također mogu utjecati na višestruka osjetilna svojstva, uzrokuju obojenja pića, pridonose aromama i okusima gorčinom i trpkosti. Trpkost od tanina je ono što uzrokuje osjećaj suhog i nabranog u ustima nakon konzumiranja nezrelog voća, crnog vina ili čaja.¹¹

Naziv za spoj tanin potječe od drevnog keltskog korijena riječi „tan-“, što znači hrast i prvi puta se upotrebljava 1976. godine u kožarama. Riječ tanin se također odnosila i na tvar biljnoga porijekla koje imaju sposobnost pretvaranja svježe kože u industrijsku komercijalnu kožu. Bate-Smith i Swain tanine su definirali kao spojeve bogate fenolnim skupinama koji su topljivi u vodi i imaju molekulsku masu između 500 i 3000 Da. Osim što daju uobičajene fenolne reakcije, imaju posebna svojstva kao što su sposobnost precipitacije alkaloida, želatine i drugih proteina. Definiciju je kasnije proširio Haslam na molekularnoj razini dodavanjem strukturnog i fenolnog karaktera. Osim već definiranih svojstava topljivosti u vodi i molekulske

mase, tanine također karakterizira posjedovanje 12-16 skupina fenola i 5-7 aromatskih prstena. Baza tanina mora biti jako hidroksilirana i polimerizirana kako bi se dobio polifenol visoke molekulske mase koji je karakterističan za tanine.^{12,13} Tanini se povijesno klasificiraju u dvije grupe: tanine koji hidroliziraju i tanine koji ne hidroliziraju (kondenzirani). No, ovisno o strukturi monomera preferira se klasična podijela tanina četiri skupine: kondenzirani tanini ili proantocianidi (polimeri flavonolne jedinice), hidrolizirani tanini (galotanini i elagitanini), kompleksni tanini (tanini nastali iz jedinica elagitanina i flavan-3-ol jedinica) te florotanini iz algi (oligomeri od jedinica floroglucinola).^{12,13,14}

Kondenzirani taninski spojevi dobiveni su oligomerizacijom flavan-3-ol jedinica (slika 2.2.). Uz lignin predstavljaju najzastupljeniju skupinu prirodnih fenola i najčešću skupinu flavonoida. Kondenzirani tanini čine čak 90 % ukupne svjetske proizvodnje komercijalnog tanina. Potrebno je od tri do osam ponavljajućih monomera flavonoida da bi spoj tanina mogao biti kondenziran.^{15,16} Zajednička im je jezgra koja se sastoji od petnaest ugljikovih atoma s dva aromatska prstena, povezana sa tri ugljikova atoma koji formiraju oksidirane heterociklične prstene.¹⁴

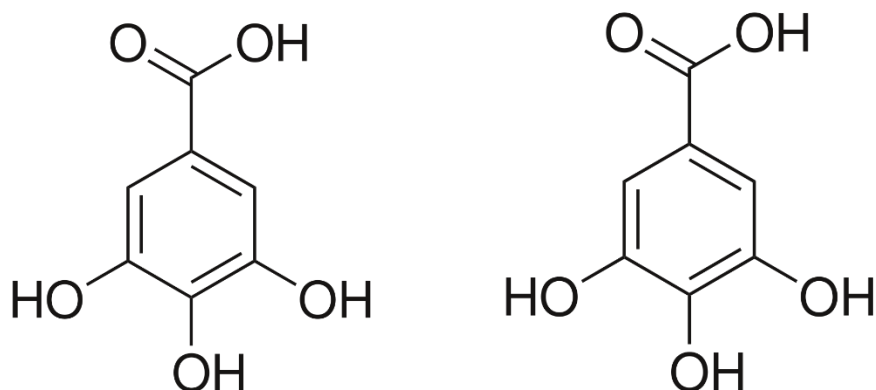


Slika 2.2. Monomer flavan-3-ol

Ovi tanini općenito su kompleksirani s proteinima i njihova se sposobnost kompleksiranja mijenja s obzirom na njihovu kemijsku prirodu. Svaki flavonoid sastoji se od dva fenolna prstena koji imaju različite reaktivnosti.¹⁶

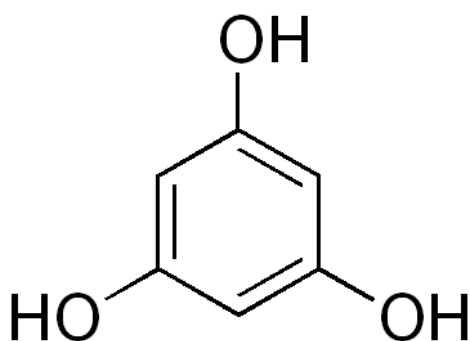
Hidrolizirani tanini su mješavina fenola poput egalne i galne kiseline (slika 2.3.) odnosno to su esteri šećera i fenolnih kiselina. S obzirom da je riječ o derivatima galne i egalne kiseline, na osnovu toga se dijele na galotanine koji proizvode galnu kiselinu i njene derivate hidrolizom te elagitanine koji nakon hidrolize proizvode elagičnu kiselinu. Elagitanini su najpoznatiji razred tanina sa više od 500 identificiranih prirodno nastalih vrsta. Ova skupina tanina najvećim dijelom se koristi u industriji štavljenja. Najčešće se upotrebljavaju tanini iz

kestena i tare koji su slabo dostupni. Čine manje od 10 % ukupne proizvodnje komercijalnog tanina i drže visoku cijenu što ih čini manje poželjnima u odnosu na kondenzirane tanine.



Slika 2.3. Galna i egalna kiselina

Uz kompleksne tanine koji nastaju iz jedinica elagitanina i flavan-3-ol jedinica (slika 2.4.), postoje još florotanini koji su prisutni u nevaskularnim biljkama. Nastaju polimerizacijom floroglucinola (1,3,5-trihidroksibenzena) te imaju velik raspon molarnih masa. Florotanini slični su kondenziranim taninima, imaju relativno slične uloge i kemijsku reaktivnost. Međutim, florotanini se ne proizvode istom metodom biosinteze poput drugih konvencionalnih tanina.



Slika 2.4. Struktura fluoroglucinola

Na sastav ekstrakta tanina veliki utjecaj imaju procesi pripreme i ekstrakcije biljaka. Fenolni spojevi mogu biti izvađeni iz svježe, smrznute ili osušene biljke. Nakon procesa sušenja, biljke se melju i homogeniziraju, a sam proces sušenja ima veliki utjecaj na konačni sastav ekstrakta tanina i njegova svojstva, kao što je povezivanje s drugim spojevima.

U anaerobnim uvjetima sadržaj slobodnog tanina raste s porastom temperature, dok u aerobnim uvjetima dolazi do naglog smanjenja sadržaja slobodnog tanina. U usporedbi s drugim metodama sušenja, sušenje smrzavanjem najbolji je način za očuvanje mase kondenziranog tanina, ekstrahiranje visokih razina fenola te očuvanje prirodne strukture.

Metode ekstrakcije obično se temelje na otapalima. Industrijska metoda ekstrakcije koja se tradicionalno koristi za oporavak tanina iz biljaka, bazira se na vreloj vodi. Odgovarajuća otopina koncentrira se isparavanjem. Drvene strugotine stavljaju se u autoklav koji se koristi za otapanje tanina sadržanih u strugotinama svježeg drva. Ovaj proces provodi se nekoliko sati (6-10 h) u vodi pri temperaturi od 50-110 °C i tlaku od maksimalno 0,8 bara. Omjer vode i drva jednak je 2:2,4. Nakon čišćenja dekantacijom, otopina tanina koncentrira se nekoliko puta pod vakuumom kako bi se ograničila oksidacija tanina do dobivanja željene koncentracije (40-50 % ukupne mase). U postupku se može koristiti samo voda, ali najčešće se koriste organska otapala kao što su etanol, metanol, aceton, etilacetat ili smjese ovih otapala sa ili bez vode. Dodatkom drugih otapala povećava se učinkovitost ekstrakcije. Iz tog razloga koriste se i alkalne otopine.

Kako bi se povećala uspješnost ekstrakcije, dodaje se i kiselo otapalo. Jake kiseline poput klorovodične kiseline ili slabe kiseline poput mravlje mogu se koristiti. Međutim za ovu metodu ekstrakcije potrebne su velike količine organskih otapala i vrijeme provedbe ekstrakcije je dugo. Zbog toga se u posljednje vrijeme razvijaju nove metode kao što je ekstrakcija pomoću mikrovalova, ekstrakcija pomoću ultrazvuka i tekuća ekstrakcija pod tlakom. Nove metode su uvelike doprinijele poboljšanju procesa ekstrakcije tanina.

Izbor kemikalija koje se koriste u ekstrakciji ovisi o potrebnim dijelovima biljke i vrsti same biljke. Ne postoje univerzalni uvjeti za ekstrakciju. Svaki uzorak biljke ima svoje optimalno otapalo i postupak ekstrakcije. Tanini se uglavnom vežu s drugim biljnim komponentama kao što su proteini ili ugljikohidrati pa se stoga ekstrakcijom mogu izdvojiti i druge biljne komponente poput šećera ili organskih kiselina. Da bi se dobili čisti tanini, potrebni su skupi dodatni tretmani pročišćavanja ekstrahirane smjese, tekuća ekstrakcija i ekstrakcija čvrste faze.¹⁴

Tanini u vodi zaostaju razgradnjom vegetacije ili dolaze iz otpadnih voda industrija koje upotrebljavaju tanine. Mogu se pronaći u površinskim vodama i plitkim bunarima. Iako tanini nisu opasni za zdravlje ljudi, estetski su neugodni. Mogu obojiti vodu u žutu do smeđu boju te utjecati na okus i miris vode. Iz vode se uklanjaju različitim metodama ovisno o vegetaciji na određenom području.¹⁷

Tanini su prisutni u hrani i piću te se koriste u mnogim industrijama. Osim za štavljenje kože, tanini se također koriste za bojanje, fotografiranje, u proizvodnji piva, vina i drugih

alkoholnih pića te se koriste kao adstringentni lijekovi. Nalaze se u čaju i kavi, karameli i sladoledu.

Poznato je da su uz štavionice kože, industrija papira, proizvodnja piva i vina industrije koje jako onečišćuju okoliš zbog stvaranja velikih količina otpadnih voda. U otpadnim vodama tih industrija nalaze se onečišćivači nastali zbog neučinkovitog korištenja kemikalija u procesu štavljenja te organske tvari prisutne u sirovoj koži. Uz visoke koncentracije organske tvari, prisutni su i tanini, sulfati te druge tvari. Bilo je potrebno pronaći odgovarajuće tehnologije za uklanjanje ili smanjenje štetnog utjecaja na okoliš uzrokovanog otpadom iz industrija, posebice kožarskih.¹⁷

Membranski procesi se pojavljuju kao nova alternativna tehnologija usmjerena na sanaciju ovoga problema. Membranski procesi smatraju se čistim tehnologijama za obradu otpadnih voda kako bi se reciklirale i kako bi se omogućila ponovna upotreba nekih kemikalija. Glavna prednost membranskih procesa je njihova jednostavnost, umjereni temperaturni uvjeti i zanemariva uporaba kemikalija.¹⁷

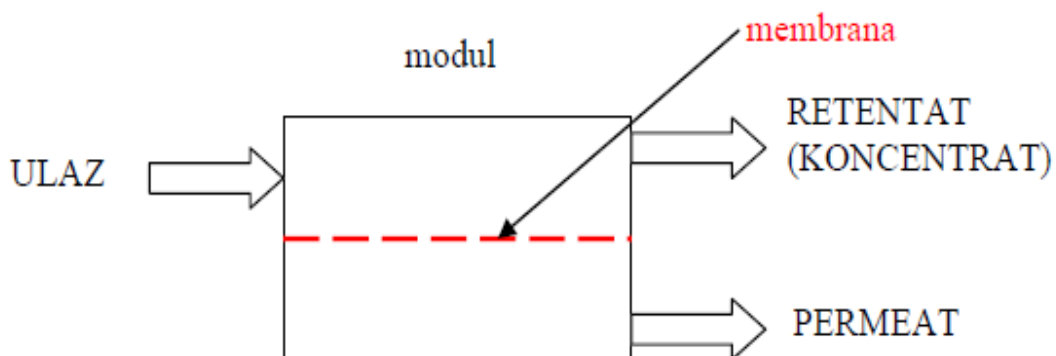
Prema literaturi, tlačni membranski procesi: mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza koriste se za obradu otpadnih voda kožne industrije za separaciju, pročišćavanje, oporabu i ponovnu upotrebu kemikalija i vode. Rezultati pokazuju da je to izvedivo za oporavak kemikalija, no učinkovitost postupka ovisi o vrsti korištene membrane i radnim uvjetima sustava. U nekim istraživanjima su se reverzna osmoza i nanofiltracijske membrane pokazale najučinkovitijima zbog visokog tlaka. Ipak, značajan pad protoka permeata pripisuje se fenomenu blokiranja membrana.¹⁷

2.3. Membranski separacijski procesi

Riječ membrana dolazi od latinske riječi „*membrana*“ što znači koža. Membrana je svojevrsna barijera koja razdvaja tvari i omogućava selektivno prenošenje materijala. Postoji nekoliko definicija koje objašnjavaju ulogu membrana. Membrana se najčešće definira kao tanki film, odnosno međufaza, koji dijeli dvije faze. Djeluje kao aktivna ili pasivna tanka fizikalna pregrada prijenosu tvari između dvije faze. Definicija se odnosi na permselektivne membrane i odnosi se na makroskopsku razinu. Potrebno je razmotriti i mikroskopsku razinu, prema kojoj je membranski proces kombinacija prijenosa mase i momenta. Dakle, da bi došlo do prijenosa tvari, mora postojati razlika kemijskog potencijala između dvije faze.¹⁸ Membrana ima sposobnost da prenese jednu komponentu kapljevine lakše od ostalih komponenata. Za membrane se kaže da su srce svake membranske operacije.⁹

Na temelju prvih istraživanja, koja datiraju još iz 18.-og stoljeća, u kojima su se koristile biološke membrane, došlo je do razvoja industrijske membranske separacije gdje su se počele primjenjivati sintetske membrane. Do snažnog razvoja sintetskih membrana dolazi 1960.-ih godina kada Sidney Loeb razvija funkcionalnu sintetsku membranu za proces reverzne osmoze. Prve membrane su načinjene od celuloznog acetatnog polimera. Membrana je bila sposobna zadržati sol i omogućiti prolazak vode pri umjerenim protocima i tlakovima. Utjecaj razvoja membrana bio je vidljiv diljem svijeta, od primjene u kućnim filter uređajima do primjene u velikim postrojenjima širom Bliskog Istoka i Sjeverne Afrike. Za svaku primjenu bio je potreban razvoj specifične membrane. Zbog sve veće potražnje došlo je i do bržeg razvoja membrana.^{19,20}

Srž svakog membranskog procesa je separacija otopljene tvari i otapala. Membranski procesi mogu se definirati kao procesi u kojima zbog prisutnosti membrane dolazi do dijeljenja ulazne, odnosno pojne kapljevine u dvije struje, struju permeata i struju retentata, odnosno koncentrata kao što je prikazano na slici 2.5. Permeat sadrži tvari koje prolaze kroz membranu, a retentat sadrži tvari koje membrana zadržava.²¹



Slika 2.5. Shematski prikaz membranskog separacijskog postupka

Konvencionalni procesi obrade vode nisu potpuno učinkoviti u uklanjanju pojedinih onečišćivala (npr. farmaceutika), te je poznato da prilikom dezinfekcije može doći do nastajanja novih štetnih produkata (npr. nastanak triklormetana u reakciji klora sa organskim tvarima). Membranski procesi bi mogli biti bolje rješenje kao napredni fizikalni procesi za oporabu vode. Brojne su prednosti membranskih procesa u odnosu na konvencionalne procese obrade vode.²² Neke od prednosti membranskih tehnologija su :^{20,21}

- dobra selektivnost i produktivnost,

- mehanička, kemijska i biološka otpornost,
- slaba podložnost taloženju koloidnih i suspendiranih tvari,
- kontinuirano zadržavanje,
- blagi uvjeti pri provođenju procesa,
- mogućnost kombiniranja sa drugim separacijskim procesima,
- stabilna separacijska svojstva pri dugotrajnoj primjeni,
- manji utrošak kemikalija i drugih aditiva,
- manji energetske i financijske troškovi.

Kao i svi drugi procesi, membranske tehnologije imaju i svoje nedostatke:^{20,21}

- sklonost membranskom blokiranju,
- koncentracijska polarizacija,
- kratki životni vijek membrana, uglavnom ispod 10 godina,
- potrebna obrada retentata i otpadnog mulja koje nastaje nakon pranja membrana.

Membranski procesi klasificiraju se prema pokretačkoj sili koja može biti:

- razlika tlakova (Δp),
- razlika temperature (ΔT),
- razlika koncentracije (Δc),
- razlika električnog potencijala (ΔE).

U industrijskoj praksi za obradu najčešće se primjenjuju procesi uzrokovani razlikom tlakova, odnosno tlačni separacijski procesi.²⁰

2.3.1. Tlačni membranski procesi

Tlačni membranski procesi uglavnom se kategoriziraju na temelju veličine pora membrana. Stoga se u tim procesima separacija odvija isključivo na temelju mehanizma isključivanje prema veličini. Razlikujemo četiri tlačna procesa s obzirom na veličinu pogonske sile i vrstu upotrijebljenih membrana. Riječ je o mikrofiltraciji (MF), ultrafiltraciji (UF), nanofiltraciji (NF) i reverznoj osmozi (RO).²⁰ Membranski procesi poredani su prema veličini pora, od većih prema manjima. Mikrofiltracija ima najveći raspon veličina pora, a reverzna osmoza najmanji.¹⁸

Osim membranskih tlačnih procesa, postoje još i procesi temeljeni na koncentracijskom gradijentu te gradijentu električnog potencijala kao što su dijaliza, elektrodijaliza, separacija

plina i pervaporacija. Ovi procesi su također učestali te se koriste u industrijskom mjerilu za različite primjene poput hemodijalize, desalinizacije slane vode ili pak za separaciju azeotropnih smjesa.²⁰

2.3.1.1. Mikrofiltracija (MF)

Tlačni membranski proces sa najvećim rasponom veličina pora je mikrofiltracija. Membrane mogu zadržati čestice veličine do 1000 nm i molekulske mase veće od 100 kDa. Budući da je veličina pora kod mikrofiltracije relativno velika, potreban tlak je nizak i kreće se od 0,1 do 2 bara. MF obično se koristi za separaciju suspenzija i emulzija, za odvajanje algi, protozoe i bakterija. Drugi spojevi koji su mikroskopskih razmjera ne mogu se odvojiti MF membranama. To se odnosi na monovalentne ione kao što su natrijevi ioni (Na⁺) ili kloridi (Cl⁻), otopljene organske tvari, koloidi i virusi. MF uglavnom se koristi u kombinaciji sa UF ili RO kao što se može vidjeti u procesima desalinizacije ili u postrojenjima za obradu otpadnih voda. Mikrofiltracija igra veliku ulogu u farmaceutskoj industriji, biotehnologiji i industriji mlijeka i pića.^{18,23}

Danas su dostupne različite tehnike za njihovu pripremu, kao što su fazna inverzija, sinteriranje, izvlačenje i jetkanje.²⁰

Prednosti MF su nizak radni tlak, niska potrošnja energije u usporedbi sa ostalim membranskim procesima, blokiranje nije veliki problem zbog veličine pora i niskih tlakova, jednostavne su za održavanje i troškovi nisu veliki. S druge strane pak, neke od poteškoća su uklanjanje suspendirane tvari i bakterija, osjetljivost na oksidirajuće tvari, mogućnost oštećenja membrana od strane teških i oštrih čestica.¹⁸

Protok mikrofiltracijske membrane može se prikazati sljedećim izrazom 2.1. :

$$J = \alpha \cdot \Delta P \quad 2.1.$$

gdje J predstavlja membranski fluks, α konstantu permeabilnosti sastavljenu od strukturalnih faktora kao što su poroznost i veličina pora, a ΔP razliku tlaka. Za MF membranski sustav u kojemu vlada laminarni protok mogu se primijeniti Hagan-Poiseuilleva i Kozeny-Carmenova jednadžba. Ako je riječ o dobro povezanim, simetričnim i jednakim cilindričnim porama, odnosno ako se membrana sastoji od ravnih kapilara primjenjuje se Hagan-Poiseuilleva jednadžba (2.2) u kojoj je α zamijenjena sa $\alpha \approx \epsilon r^2$:

$$J = \frac{\epsilon r^2}{8\eta\tau} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad 2.2.$$

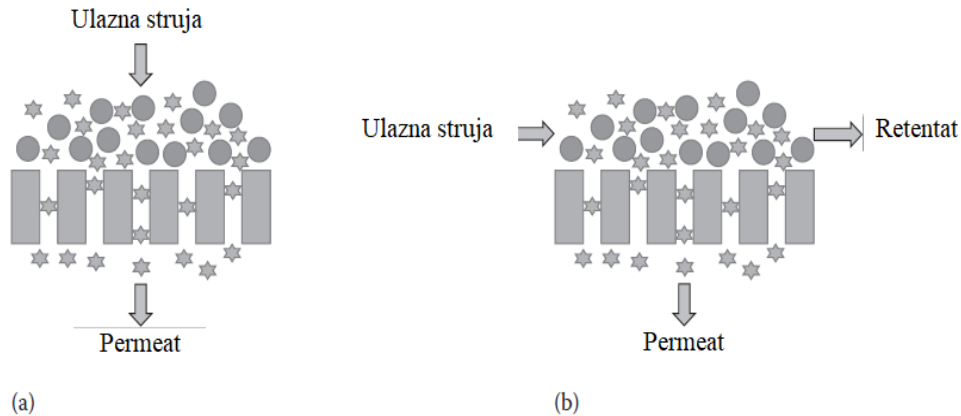
Kada sferične čestice aglomeriraju, Kozeny-Carmanova jednađba se može primijeniti za membranski sustav kao (2.3.):

$$J = \frac{\varepsilon^3}{K\eta S^2} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad 2.3.$$

U jednađbama (2.2. i 2.3.) r je radijus pore, τ je faktor zakrivljenosti, K bezdimenzijska konstanta ovisna o geometriji pora, S je površina sferične čestice po jedinici volumena i η je poroznost.¹⁰

S obzirom na ovisnost protoka o veličini pora (r) i poroznosti (η), važno je koristiti MF membrane sa uskom raspodjelom veličina pora i visokom poroznosti kako bi se postigla visoka djelotvornost protoka kod membrana.^{18,20}

Osnovna funkcija MF membrana je zadržavanje komponenta iz tekuće pojne struje, drugim riječima koristi se kao sito za prosijavanje. Postoji jednoizlazni (*eng.* dead end filtration) i ukriženi (*eng.* cross flow filtration) rad modula membrana, prikazano na slici 2.6. Jednoizlazni je najpoznatiji način rada modula, ali je zbog problema blokiranja u industrijskoj primjeni zamijenjen sa ukriženim radom.^{5,18}



Slika 2.6. Prikaz jednoizlaznog i ukriženog rada modula

2.3.1.2. Ultrafiltracija (UF)

Tlačni membranski proces koji ima manji raspon veličina pora, od 1 do 100 nm je ultrafiltracija. Separacija se također odvija na temelju mehanizma prosijavanja na bazi veličine, odnosno na temelju mehanizma isključenja prema veličini. Veće i šire komponente ulazne struje ne mogu proći kroz pore UF membrana. Radni tlak koji je potreban za odvijanje UF procesa niži je od tlaka potrebnog za provedbu ostalih membranskih procesa. Uglavnom se radi u uvjetima tlaka od 1 do 5 bara pri visokim protocima.¹⁸

U počecima razvoja ultrafiltracija se koristila kao laboratorijska tehnika za separaciju i pročišćavanje različitih tvari. Prve membrane nisu bila dovoljno dobro razvijene za industrijsku primjenu. Do napretka UF membrana koje su se mogle koristiti na komercijalnoj razini došlo je razvojem asimetrične membrane od strane Loeba i Sourirajana. Te membrane su bile i selektivne i permeabilne u isto vrijeme što je uvelike doprinijelo daljnjem napretku znanosti o membranama u svrhu njihove pripreve za široku industrijsku primjenu. Prve celulozne UF membrane imale su izvrsna svojstva propusnosti, ali nisu bile otporne na kemikalije. Danas su membrane obično asimetrične, što znači da imaju gusti (selektivni) gornji sloj i porozni (potporni) podsloj. Zbog velike gustoće gornjeg sloja, membrana pruža veliki otpor ulaznoj struji i njenim komponentama.^{18,24}

Uvjeti korištenja MF i UF membrana su jako slični, njihova glavna razlika je veličina pora. UF membrane su dobre za uklanjanje čestica manjih veličina iz ulazne struje zbog manje veličine svojih pora. Vrste poput koloida, krutina i organskih molekula većih molekulskih masa mogu se odvojiti pomoću UF membrana. Zbog nižeg osmotskog tlaka ove vrste membrana, radi se pri uvjetima nižeg tlaka. Učinkovitost rada također ovisi i o molekulskoj strukturi, veličini, obliku i fleksibilnosti vrste tvari koju treba odvojiti.

Prednost UF membrana je savršen raspored veličine pora što omogućava odvajanje većih komponenata ulazne struje. Također, niska je potrošnja energije jer pri separaciji ne dolazi do promjena faza. Radi se pri uvjetima niskoga tlaka te je rad jednostavan zahvaljujući jednostavnoj i kompaktnoj prirodi membrana. UF procesi su najbolji raspoloživi membranski separacijski procesi kad su u pitanju materijali osjetljivi na visoke temperature. To se odnosi na biološke materijala, hranu i lijekove.¹⁸

Ono što UF membranske procese čini nepoželjnima je nemogućnost separacije molekula niske molekulske mase i otopljenih soli. Stoga njihova primjena za proces desalinizacije morske vode nije moguća.¹⁸

Ultrafiltracijski membranski fluks sličan je mikrofiltracijskome pa se također može opisati izrazim 2.4.:

$$J = \alpha \cdot \Delta P \quad 2.4.$$

Najpopularnija metoda za pripremu UF membrana je fazna inverzija pri čemu se koriste polimerni materijali kao što su celuloza, polisulfon, poliviniliden fluorid, poliakrilonitril, alifatski poliamid i drugi. Također se pripremaju keramičke i polimerne keramičke kompozitne

UF membrane. Za pripremu keramičkih membrana koristi se tehnika sol-gel sinteza, dok se za pripremu njihovih nosivih slojeva koristi metoda sinteriranja.²⁴

Tehnike karakterizacije UF membrana jednake su onima za NF membrane. Ono što im je još jednako je problem blokiranja membrana. Komponente ulazne struje blokiraju površinu membrana i njene pore zbog čega dolazi do pada selektivnosti membrana i protoka. Na blokiranje, odnosno onečišćenje membrana utječu intrinzična svojstva membrana, uglavnom tip membrana (hidrofilni ili hidrofobni). Utvrđeno je da su membrane pripravljene od hidrofobnih materijala više sklone blokiranju zbog hidrofobne prirode čestica ulazne struje, usporedno sa membranama od hidrofilnih materijala. Stoga je važno voditi brigu o vrsti membrana zbog kemijskog i mehaničkog otpora koji se javlja, u svrhu smanjenja onečišćenja membrana.^{18,25}

2.3.1.3. Nanofiltracija (NF) i reverzna osmoza (RO)

Najnoviji tlačni membranski proces je nanofiltracija. Nanofiltracija je u većem broju slučajeva bolja opcija od reverzne osmoze zbog manje potrošnje energije i većih protoka. S obzirom na svoja svojstva, mehanizam nanofiltracije nalazi se između isključenja prema veličini u nekim nabijenim membranama i mehanizma interakcija membrana-otopina. Veličina pora NF membrana kreće se od 0,5 do 5 nm. Zbog tako male veličine pora, u procesima NF mogu se odbaciti male, nenabijene čestice i viševalentni ioni, za razliku od monovalentnih iona koji lagano prolaze zbog površinskih elektrostatskih svojstava. Ova svojstva čine NF membrane prihvatljivima za frakcioniranje i selektivno uklanjanje otapala iz složenih procesnih struja. Budući da nanofiltracija ima svojstva i ultrafiltracije i reverzne osmoze, uz veličinu čestica važnu ulogu u procesu ima i naboj. Nanofiltracija ima niži tlak od RO i veće odbijanje organske materije od UF. Dakle, za koloide i veće čestice prosijavanje je dominantan mehanizam separacije, a za ione i manje čestice to je odvajanje na temelju naboja i difuzije. Proces NF zastupljen je u preradi papira i pulpe, tekstilnoj, mliječnoj i farmaceutskoj industriji, te za uklanjanje virusa i uporabu metala.¹⁸

Prednosti NF u usporedbi sa RO je niži radni tlak, a zbog niskog tlaka i rada pri sobnoj temperaturi niži su i troškovi rada. Moguće je kontinuirano provoditi obradu velikih volumena te nema potrebe za dodavanjem dodatnih iona za omekšavanje vode kao što je slučaj kod ionskih izmjenjivača.

Kao što je već navedeno, NF membrane su gušće, što uzrokuje vrlo visoku hidrodinamičku otpornost u odnosu na MF i UF membrane. Zbog visoke hidrodinamičke otpornosti potreban je veći tlak za prolazak ulazne struje kroz membrane.^{18,25}

Protok vode kroz NF membrane može se opisati sljedećim izrazom 2.5. uz pretpostavku da otopljena tvar ne prolazi kroz membranu:

$$J = \alpha(\Delta P - \Delta\pi) \quad 2.5.$$

gdje J predstavlja membranski fluks, α je koeficijent permeabilnosti, ΔP razlika tlaka i $\Delta\pi$ transmembranski osmotski tlak.

Ipak u praksi dolazi do prolaska dijela otopljenih tvari kroz membranu jer je ona malo propusna za niskomolekularne tvari. Stoga, razlika stvarnog osmotskog tlaka s obje strane membrane nije samo $\Delta\pi$ nego je $\sigma \cdot \Delta\pi$, gdje je σ koeficijent odbijanja membrane prema određenoj otopljenoj tvari. Kada je $R < 100$ %, onda je $\sigma < 1$ pa gornja jednadžba 2.5. poprima oblik 2.6.:

$$J = \alpha(\Delta P - \sigma \cdot \Delta\pi) \quad 2.6.$$

Uz membranski protok, određuje se i protok otopljene tvari (2.7.):

$$J_s = \beta \cdot \Delta c_s \quad 2.7.$$

gdje je β koeficijent permeabilnosti otopljene tvari, a Δc_s koncentracijska razlika otopljene tvari s obje strane membrana, odnosno $\Delta c_s = c_{\text{ulaz}} - c_{\text{permeat}}$.

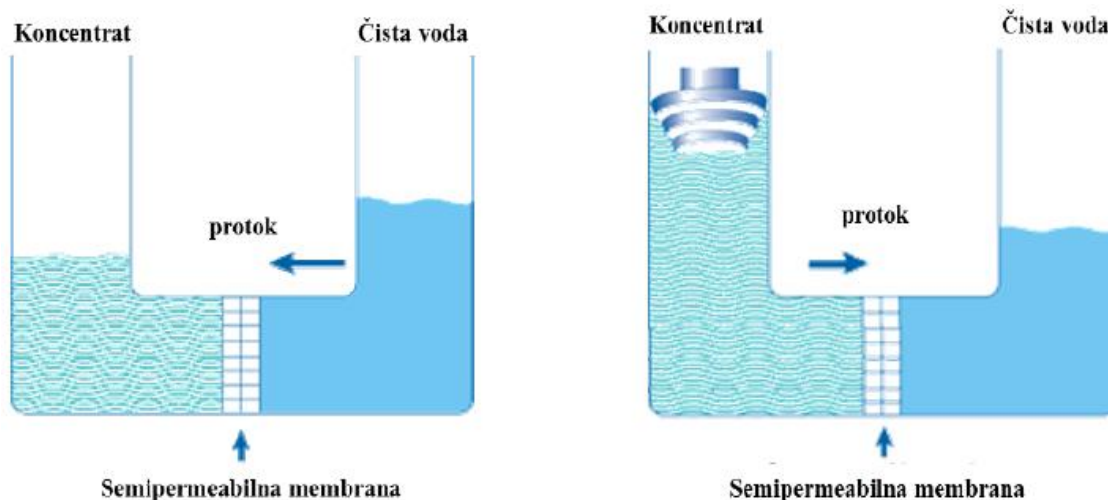
Iz jednadžbe protoka (2.5.) može se vidjeti da tok čiste vode kroz membrane linearno raste sa porastom tlaka. S druge strane, tok otopljene tvari neovisan je o primijenjenom tlaku i jedva je primjetan bilo kakav učinak tlaka na tok otopljene tvari. Ono o čemu ovisi permeabilnost otopljene tvari je razlika koncentracije otopine i obje strane membrane. Kao što je već rečeno, kod NF membrana se koristi veći tlak od onoga kod UF i MF membrana. Primjenjuje se tlak u rasponu od 5 do 20 bara.¹⁸

Ukupnu učinkovitost određuje membranska selektivnost kao i protok. Ako su njihove vrijednosti visoke, radi se o dobrim membranama. Budući da protok NF membrana ovisi o njihovim intrinzičnim svojstvima, može se poboljšati ili odabirom nekog boljeg materijala membrana ili smanjenjem debljine membrana. Protok i debljina membrana su obrnuto proporcionalni i stoga su asimetrične ili kompozitne membrane bolje za nanofiltraciju zbog tankog gornjeg sloja koji definira ukupan protok membrana. Za gornji i potporni sloj

asimetričnih membrana koristi se isti materijal, dok su slojevi kompozitnih membrana izrađeni od različitih materijala. Kod tih membrana, porozni podsloj funkcionira kao podloga za takni gornji sloj. Također, ove membrane mogu se pripremiti od bilo kojeg materijala zbog vrste tehnike pripreme, a to je fazna inverzija. No, prije odabira materijala treba razmotriti o kakvoj je vrsti ulazne struje riječ. Za hidrofobnu ulaznu struju trebali bi se odabrati hidrofobni materijala, i obrnuto. Materijali kao što su celuloza, poliamini, poliviniliden fluoridi koriste se za pripremu i hidrofobnih i hidrofilnih membrana, kao i za membrane sa oba svojstva.^{18,25}

Nanofiltracijske membrane primjenjuju se u brojne svrhe. Njima se odvajaju ioni, i monovalentni (Na^+ ili Cl^-) i dvovalentni (Ca^{2+}), uklanjaju se mikroonečišćiva, boje, šećeri, herbicidi, pesticidi i insekticidi. NF membrane mogu se naći u prehrambenoj, zdravstvenoj i farmaceutskoj industriji kao i u biotehnologiji.¹⁸

Općenito, proces reverzne osmoze obrnut je od procesa osmoze. Osmoza je proces difuzije gdje dolazi do izjednačavanja koncentracije u otopini i otapalu, odnosno koncentracije dviju otopina različitih koncentracija koje su međusobno odijeljene polupropusnom membranom koja propušta otapalo, a zaustavlja otoplenu tvar.¹⁵ U osmozi čestice otapala putuju iz područja niže koncentracije u područje više koncentracije ako je primijenjen tlak manji od osmotskog tlaka. S druge strane, ako otapalo putuje u obrnutom smjeru pod utjecajem vanjske sile, odnosno iz područja više koncentracije u područje niže koncentracije, riječ je o obrnutom procesu reverzne osmoze kako je prikazano na slici 2.7. Primijenjeni tlak veći je od osmotskog tlaka. Kod procesa osmoze pokretačka sila je smanjenje slobodne energije sustava koja se smanjuje radi postizanja ravnoteže sustava. Kada sustav postigne ravnotežu, tada dolazi do zaustavljanja procesa osmoze. Pak, u slučaju reverzne osmoze, pokretačka sila odgovorna za proces je vanjska sila veća od osmotskog tlaka sustava. Reverzna osmoza slična je drugim tlačnim membranskim procesima. Međutim, drugi procesi rade na temelju isključenja prema veličini, dok reverzna osmoza koristi mehanizam difuzije.^{18,20}



Slika 2.7. Shematski prikaz procesa osmoze i reverzne osmoze

Reverzno osmotske membrane obično su guste i imaju veličinu pora manju od 1 nm. RO membrane su sposobne odbaciti i najmanje komponente ulazne struje. To uključuje monovalentne ione, otopljene organske tvari, viruse, dakle gotovo sve što ostale membrane ne mogu zadržati. Mogu raditi i jednoizlazno i ukriženo, no uobičajen im je ukriženi način rad zbog manje potrošnje energije i manjeg blokiranja.¹⁸

Za razliku od drugih tlačnih membranskim procesa, reverzna osmoza se može koristiti za desalinizaciju morske i slatke vode. U odnosu na ostale sustave za uklanjanje soli, zauzima puno manje prostora. Reverzna osmoza jednostavna je za održavanje te se lako može uvećati ovisno u potrebama sustava.

Reverzna osmoza zahtjeva predobradu ulazne struje i visoki radni tlak, zbog čega se u nekim slučajima preferira nanofiltracija. Česta je koncentracijska polarizacija i blokiranje membrana pa su i troškovi održavanja i čišćenja visoki. To sve skraćuje životni vijek RO membrana.¹⁸

2.4. Blokiranje membrana

Koncentracijska polarizacija i blokiranje su dva najvažnija nedostatka membranskih procesa. Radi se na savladavanju tih problema čišćenjem membrana, praćenjem veličina čestica i pora, a u zadnje vrijeme se daje veći naglasak na hidrofilnoj prirodi membrana. Drugi čimbenici kao što su temperatura, tlak i pH vrijednost mogu se kontrolirati izvana. Izvana se mora rukovati i urođenim svojstvima membrana, kao što je sklonost blokiranju zbog hidrofobnosti. Stoga se hidrofilni dodaci, poput hidrofilnih polimera, sufraktanata, nanočestica i nanokompozita koriste za dobivanje hidrofilnosti membranama. Ovi materijali se umiješavaju

ili ucjepljuju u membrane. Tako se smanjuje mogućnost blokiranja membrana.¹⁸ Poželjno je da otopljena tvar i membrana imaju jednaki naboj da bi došlo do odbijanja otopljene tvari.²⁶

Kada ulazna otopina prolazi kroz membranu, neke od njenih komponenata prođu, dok se neke komponente zadrže. S vremenom to rezultira visokom koncentracijom zadržane struje na i u blizini površine membrana u usporedbi sa koncentracijom u raspršenom stanju. Dolazi do akumuliranja otopljene tvari i postepenog povećavanja koncentracije. Takvo stvaranje koncentracije uzrokovat će povratni protok nazad u masu otopine, a nakon nekog vremena dolazi do uspostavljanja stacionarnog stanja. Pri tome dolazi do formiranja želatinoznog sloja preko površine membrane. Taj fenomen poznat je kao koncentracijska polarizacija. Formirani sloj sada se ponaša kao barijera i značajno smanjuje selektivnost i učinkovitost membranskog procesa. Često se javlja u serijski spojenim membranama.^{18,20}

Zbog pojave koncentracijske polarizacije osmotski tlak uz membransku površinu je povećan u odnosu na osmotski tlak u masi otopine te je smanjen čisti pogonski tlak s obje strane membrane. Smanjen je i protok fluksa kroz membranu te je smanjeno zadržavanje otopljenih tvari, odnosno povećan je protok otopljenih tvari kroz membranu u slučaju kada su otopljene tvari niskomolekularne vrijednosti (soli). Kada je riječ o makromolekularnim tvarima, dolazi do njihovog povećanog zadržavanja i tada koncentracijska polarizacija ima jak utjecaj na selektivnost. Tada makromolekularne otopljene tvari formiraju drugu ili dinamičku membranu koja dobro zadržava niskomolekularne tvari. Postoji i mogućnost blokiranja membrana taloženjem kamenca zbog mogućeg prelaženja granice topljivosti umjereno topljivih soli na površini membrane što izaziva precipitaciju soli.²⁰

Blokiranje membrana može se podijeliti na dvije vrste blokiranja. Jedna vrsta je vanjsko blokiranje površine pri čemu dolazi do stvaranja gela (kolača) na uzvodnoj strani membrane, a druga vrsta je onečišćenje blokiranjem pora.¹⁰

2.4.1. Uzročnici blokiranja membrana i kontrola blokiranja

Tri su vrste uzročnika blokiranja membrana s obzirom na materijal koji uzrokuje blokiranje, no u praksi se mogu javiti sve vrste blokiranja u isto vrijeme:¹⁰

1. anorganske tvari – dolazi do njihova taloženja na površinu membrana
2. organske tvari- organska tvar (huminske kiseline, proteini, ugljikohidrati) prisutna je u ulaznoj struji
3. biološke tvari- mikroorganizmi su prisutni u ulaznoj struji te dolazi do njihovog rasta na površini membrana zbog prisutnosti hranjivih tvari.

Kako bi se smanjilo ili uklonilo blokiranje membrana potrebno je identificirati vrstu blokirajuće tvari. To se postiže karakterizacijom onečišćene membrane. Jednom kada se utvrdi vrsta blokirajuće tvari, mogu se prilagoditi odgovarajuće strategije kontrole blokiranja membrana. Strategije kontrole blokiranja su obuhvaćene u kategorijama :^{18,26}

- predobrada ulazne struje,
- selekcija membrana (materijali koji se ne blokiraju/ premazi, prikladan površinski naboj, poroznost, hidrofilnost, hrapavost površine)
- dizajn modula i način rada,
- čišćenje.

Kada se primijeti značajan pad protoka permeata ili zadržavanja soli potrebno je provesti postupak čišćenja membrana. Čišćenje može biti fizikalno i fizikalno kemijsko. Fizikalno čišćenje membrana može se provesti postupkom obrnutog ispiranja permeatom, čišćenjem zrakom i automatskim čišćenjem mekanom spužvom. Pod fizikalno kemijske metode spadaju mehaničko čišćenje s dodatkom kemijskih sredstava koji služe za poboljšavanje učinkovitosti čišćenja. Odabir sredstva za čišćenje ovisi o onečišćivalu i o materijalu od kojeg je napravljena membrana. Prije postupka čišćenja važno je utvrditi kako sredstvo za čišćenje djeluje na membranu i postoji li mogućnost promjene strukture površine membrane. Stoga su sredstva za čišćenje svrstana u šest kategorija:

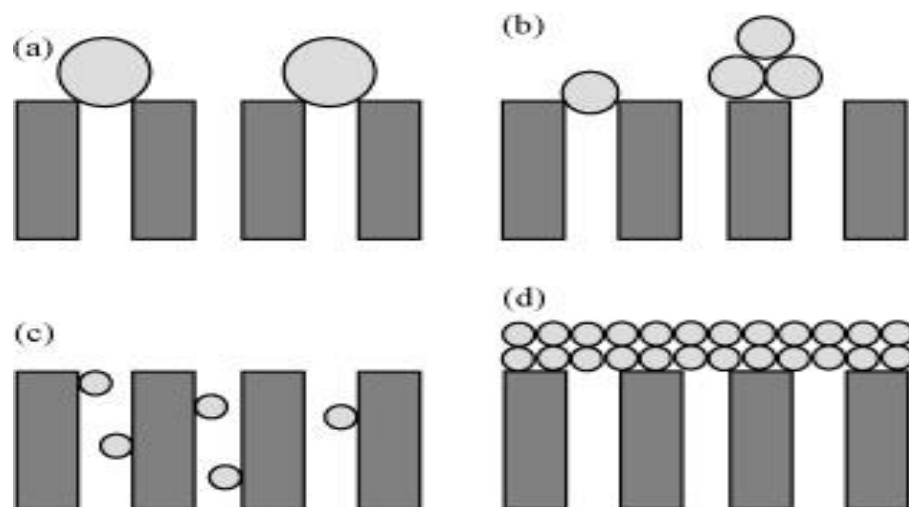
- alkalne otopine,
- kiseline,
- metalna kelatna sredstva,
- površinski aktivne tvari,
- oksidirajuća sredstva i
- enzimi.

Sredstva koja se najčešće koriste uglavnom su smjesa komponenti iz postojećih kategorija. Koja će se sredstva odabrati ovisi o ulaznoj otopini. Pod pojmom čišćenja membrana smatra se otapanje materijala s površine membrane pri čemu faktori temperatura, pH, koncentracija sredstva za čišćenje, kontaktno vrijeme otopine za čišćenje i membrane mogu utjecati na proces kemijskog čišćenja.²⁰

2.4.2. Mehanizmi blokiranja membrana

Prema Hermiji, postoje četiri empirijska modela koja odgovaraju četirima osnovnim mehanizmima blokiranja membrana. To su modeli prikazani na slici 2.8., odnosno potpuno blokiranje (engl. *complete pore blocking*), standardno blokiranje (engl. *internal pore blocking*), umjereno blokiranje (engl. *partial pore blocking*) i blokiranje uslijed formiranja kolača (engl. *cake filtration*).

Ovi modeli su razvijeni za jednoizlaznu filtraciju i temelje se na uvjetima rada pri konstantnom tlaku. Kod jednoizlazne filtracije ulazna struja teče okomito prema površini membrane te se cijela otopina propušta kroz površinu membrane, osim onih molekula koje se zadrže na površini. Molekule zadržane na površini lako se komprimiraju pri čemu dolazi do stvaranja kolača preko površine membrana. To dovodi do blokade filtracije. Ovi problemi vezani za jednoizlaznu filtraciju mogu se umanjiti korištenjem ukrižene filtracije. Otopina tada struji paralelno s površinom membrane pri visokom tangencijalnom protoku koji sprječava blokiranje membrana i kontrolira debljinu kolača. Samo jedan dio ulazne struje prolazi kroz membranu, dok ostatak otopine izlazi iz modula kao koncentrirani tok, odnosno retentat.²⁷



Slika 2.8. Shematski prikaz mehanizama blokiranja pora: a) potpuno blokiranje, b) umjereno blokiranje, c) standardno blokiranje i d) blokiranje uslijed formiranja kolača

Kod modela potpunog blokiranja svaka molekula koja doseže do površine membrana, potpuno blokira ulaz u pore membrana. Štoviše, druga molekula se nikada ne taloži na prethodno postavljenu molekulu na površini membrane. Ova vrsta blokiranja nastaje kada je veličina molekula otopljene tvari veća od veličine membranskih pora. Stoga se blokiranje odvija na površini membrana, a ne unutar membranskih pora.

Kao i kod modela potpunog blokiranja, tako i kod modela umjerenog blokiranja, smatra se da molekula koja se približi površini membrane blokira ulaz u poru membrane. Umjereni model ipak je manje restriktivan, te se prema teoriji neke molekule mogu taložiti na već prethodno smještene molekule na površini membrane. To znači da nije nužno da svaka molekula na površini blokira pore. Do umjerenog blokiranja dolazi u slučaju kada je veličina otopljene tvari slična veličini pora membrana.

Model standardnog blokiranja uzima u obzir taloženje molekula otopljene tvari na stijenke pora membrana. Kao rezultat toga, volumen pora membrane smanjuje se proporcionalno filtriranim volumenom permeata. Stoga se presjek pora membrana smanjuje s vremenom. Smatra se da pore membrana imaju konstantnu duljinu i promjer duž cijele membrane. Ovaj tip blokiranja uzrokovan je molekulama otopljene tvari manjima od veličine pora membrane te dolazi do blokiranja unutar membrane.

U slučaju četvrtog modela blokiranja, dolazi do blokiranja na površini membrana uslijed formiranja sloja kolača. Kao kod modela potpunog blokiranja, u ovome modelu su molekule otopljene tvari veće od pora membrana i te molekule ne prodiru u njih. Međutim, koncentracija molekula otopljene tvari je visoka i mogu taložiti na površinu membrana kao i na prethodno istaloženi sloj molekula na površini.²⁷

2.4.3. Modeliranje blokiranja

Razvijena su četiri empirijska modela koja odgovaraju četiri osnovna tipa blokiranja membrana, odnosno potpunom blokiranju, umjerenom blokiranju, standardnom blokiranju te blokiranju uslijed nastajanja kolača. Parametri modela koji se razmatraju imaju fizikalno značenje i pridonose razvoju i razumijevanju mehanizama blokiranja membrana. Ti modeli su razvijeni za jednoizlaznu filtraciju pri konstantnom tlaku (2.8.).

$$\frac{d^2t}{dV^2} = K \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \quad 2.8.$$

gdje je t [s] vrijeme, V [m³] volumen permeata, K je konstanta koja ovisi o parametru n , a n je konstanta koja ovisi o vrsti blokiranja.

Prema modelu potpunog blokiranja, svaka molekula koja dolazi do površine membrane blokira ulaz u pore membrane. Kao što je već rečeno, u ovom slučaju molekula nikada ne sjeda na drugu molekulu na površinu membrane. S obzirom na ove dvije hipoteze, n je u ovome slučaju jednak vrijednosti 2.

Za $n = 2$ gornja jednačba je linearizirana (2.9.) :

$$\ln J_P = \ln J_0 - K_C t \quad 2.9.$$

gdje je J_P fluks permeata, J_0 početni fluks permeata, a K_C parametar modela potpunog blokiranja pora. K_C se može izraziti kao umnožak blokirane membranske površine po jedinici ukupnog volumena permeata koji prođe kroz membranu, K_A i početnog fluksa permeata (2.10):

$$K_C = K_A \cdot J_0 \quad 2.10.$$

U slučaju modela umjerenog blokiranja, kao i kod potpunog blokiranja, molekula koja se približi površini blokira ulaz u pore. No, ne blokira svaka molekula ulaz u pore.

Kod umjerenog blokiranja $n = 1$, te je jednačba linearizirana i izražena je kao ovisnost fluksa permeata o funkciji vremena (2.11.):

$$\frac{1}{J_P} = \frac{1}{J_0} + K_i t \quad 2.11.$$

gdje je K_i parametar umjerenog blokiranja membrana, koji se može izraziti kao funkcija blokirane površine membrane po jedinici ukupnog volumena permeata kroz membranu, K_A . Površina membrane koja se ne blokira smanjuje se s vremenom. Prema tome, vjerojatnost da molekula blokira pore membrane konstantno se smanjuje s vremenom (2.12.):

$$K_i = K_A \quad 2.12.$$

Model standardnog blokiranja uzima u obzir taloženje molekula preko stijenki pora. Kao rezultat toga, volumen membranskih pora smanjuje se proporcionalno vremenu filtracije permeata. Presjek pora membrane se smanjuje s vremenom.

Standardno blokiranje opisuje se izrazom 2.13. u kojem vrijedni da je $n = 3/2$:

$$\frac{1}{J_P^2} = \frac{1}{J_0^2} + K_S t \quad 2.13.$$

gdje je K_S [$m^{-1/2} s^{-1/2}$] parametar standardnog blokiranja pora i može se izraziti kao (2.14.):

$$K_S = 2 \frac{K_B}{A_0} A J_0^{\frac{1}{2}} \quad 2.14.$$

gdje je K_B parametar koji se odnosi na suženje poprečnog presjeka pora po jedinici ukupnog volumena permeata koji je prošao kroz membranu [m^{-1}], A_0 [m^2] površina pora membrane, A površina membrane [m^2], a J_0 je početni fluks permeata.

U slučaju modela blokiranja uslijed formiranja kolača na površini membrane nastaje sloj kolača zbog velike koncentracije molekula. Molekule otopljene tvari su veće od pora membrana i ne prodiru unutar njih.

Za $n = 0$ vrijedi izraz (2.15.):

$$\frac{1}{J_P^2} = \frac{1}{J_0^2} + K_{gl}t \quad 2.15.$$

gdje je K_{gl} [$s\ m^{-2}$] parametar blokiranja pora uslijed formiranja kolača. K_{gl} može se izraziti kao (2.16.):

$$K_{gl} = \frac{2R_gK_D}{J_0R_m} \quad 2.16.$$

gdje je R_g [m^{-1}] otpor formiranog kolača, K_D [m^{-1}] površina kolača po jedinici ukupnog volumena permeata koji je prošao kroz membranu, R_m [m^{-1}] otpor membrane i J_0 [$m\ s^{-1}$] početni fluks permeata.^{27,28,29}

Ponekad se analiza jednoizlazne filtracije neprimjereno primjenjivala za opis načina rada ukriženog protoka. Jednadžbe koje proizlaze iz četiri osnovna modela blokiranja membrana izvornu su se odnosila samo na jednoizlazni fluks. S vremenom su dorađene i za ukriženi protok.

Modificirani izraz za ukriženu filtraciju glasi (2.17.):

$$-\frac{dJ}{dt} = k_n(J - J^*)J^{2-n} \quad 2.17.$$

gdje se sada konstanta k_n mijenja prijašnju konstantu K i ovisi o parametru n , a n ovisi o vrsti blokiranja. J^* [$m^3\ m^{-2}\ s^{-1}$] predstavlja fluks permeata u stacionarnom stanju.²⁹

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. NF i UF membrane

U ovome je radu za ispitivanje učinkovitosti membranske obrade otopine hrastovog tanina korišteno šest vrsta nanofiltracijskih membrana i dvije vrste ultrafiltracijskih membrana. Nanofiltracijske membrane su HL, DK, DL, KH, NF270 i NF90, dok se GK i PT ubrajaju u ultrafiltracijske membrane. Komercijalno dostupne membrane na bazi poliamida dobavljene su od proizvođača Dow-Filmtec-a (SAD) i GE Water & Process Technologies (Nizozemska). Korištene membrane imaju različita karakteristična svojstva zadana od strane proizvođača prikazana u tablicama 3.1. i 3.2. Podaci za fluks u navedenim tablicama dobiveni su u ovom istraživanju.

Tablica 3.1. Svojstva ispitanih NF membrana

Membrana	Tip membrane	Maksimalna radna temperatura, T (°C)	Maksimalni radni tlak, p (bar)	Dozvoljena pH vrijednost	MWCO (Da)	Fluks permeata, ($L m^{-2} h^{-1}$)
HL	poliamidni sloj	50	40	3-9	150-300	149,11
DK	poliamidni sloj	80	40	2-10	150-300	45,81
DL	poliamidni sloj	80	40	2-10	~200	81,84
KH	poliamidni sloj	70	40	0-10	-	16,84
NF270	poliamidni sloj	45	41	2-11	150-300	162,52
NF90	poliamidni sloj	45	41	2-11	100-200	100,0

Tablica 3.2. Svojstva ispitanih UF membrana

Membrana	Tip membrane	Maksimalna radna temperatura, T (°C)	Maksimalni radni tlak, p (bar)	Dozvoljena pH vrijednost	MWCO (Da)	Fluks permeata, (L m ⁻² h ⁻¹)
GK	poliamidni sloj	70	27	1-11	3000	71,74
PT	PES/PSf	70	10	1-11	5000	56,00

3.1.2. Otopina hrastovog tanina

Ispitivana je učinkovitost uklanjanja kompleksa željeza iz koncentrirane otopine tanina membranskom separacijom. U prvom dijelu se ispituje otopina tanina CasTan (Tanin Sevnica, Slovenija) masene koncentracije $\gamma = 10 \text{ g L}^{-1}$. Riječ je o finom smeđem prahu koji ima gorak okus i topljiv je u vodi ili etanolu pri čijem otapanju nastaje smeđe obojena otopina. Taninski ekstrakt sadrži približno 70 % tvari koja štovi kožu, odnosno veže bjelančevine, a ostalo su različite lakše hlapive tvari koje imaju utjecaj na senzorička svojstva vina te oligomeri i monomeri ugljikovodika. U ovome radu korišteno je 5 L otopine tanina.

3.1.3. Simulirana otpadna voda

U drugom dijelu rada ispitivana je učinkovitost membrana za pročišćavanje simulirane otpadne vode iz industrija koje sadrže tanin. Simulirana otpadna voda masene je koncentracije $\gamma = 250 \text{ mg L}^{-1}$. Eksperimenti sa simuliranom otpadnom vodom volumena 5 L provedeni su u oba laboratorijska uređaja.

3.1.4. Vodene otopine NaCl i CaCl₂

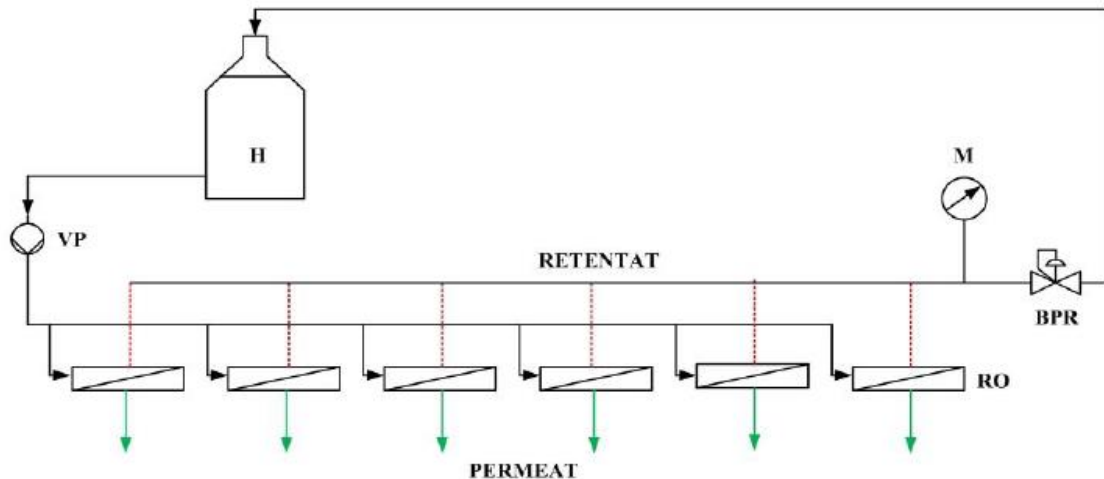
Modelne vodene otopine NaCl i CaCl₂ masene koncentracije $\gamma = 500 \text{ mg L}^{-1}$ korištene su za karakterizaciju NF i UF membrana. Utvrđuje se separacijski faktor i protok kroz membrane.

3.2. Uređaji i instrumenti za mjerenje

3.2.1 Laboratorijski uređaji

U prvom dijelu membranske obrade koncentrirane otopine hrastovog tanina i simulirane otpadne vode korišten je laboratorijski uređaj sa šest paralelno spojenih membranskih jedinica koje rade na principu filter preše. Okvir membranskih jedinica načinjen je od nehrđajućeg

čelika, a unutar jedinice smještena je i pričvršćena ravna membrana. U jedinice se kontinuirano uvodi pojna smjesa iz spremnika koja se potiskuje visokotlačnom pumpom aksijalno preko površine membrane. Selektivno propusne membrane dijele ulaznu pojnu smjesu na dvije struje: permeat, odnosno gotovo čistu otopinu i retentat ili koncentrat, odnosno koncentriranu otopinu koja se ponovno vraća u sustav. Na slici 3.1. prikazan je shematski prikaz laboratorijske RO aparature.



Slika 3.1. Shematski prikaz laboratorijskog uređaja

Uz visoko tlačnu pumpu (VP), ostali dijelovi uređaja su: spremnik za otopinu (H), manometar (M), membranske jedinice (RO) te regulator tlaka (ventil).

Najučinkovitije NF i UF membrane testirane su na drugom membranskom uređaju u kojem se koristi veća površina membrane. Riječ je o membranskoj jedinici SEPA CF II, Sterlitech Corporation (SAD) koja također funkcionira na principu filter preše sa ukriženim protokom ulazne i izlazne struje. Laboratorijski membranski uređaj (slika 3.2.) načinjen je od okvira nosača od nehrđajućeg čelika koji sprječava curenje otopine izvan uređaja. Unutar okvira smješta se ravna membrana pravokutnog oblika, a ispod i iznad membrane nalaze se promotori gibanja radi boljih uvjeta strujanja. Aparatura obuhvaća i spremnik za pojnu otopinu, izmjenjivač topline (Danfoss District Heating, Rumunjska), frekvencijski pretvarač (Allen Bradley PowerFlex4M, ACP&D Limited, Engleska), povratni tlačni ventil za regulaciju radnog tlaka te pumpu (Hydra-Cell, Wanner Engineering Inc., SAD) koja osigurava protok pojne otopine. Ulazna struja dijeli se na struju permeata i retentata. Retentat se ponovno vraća u otopinu, a permeat se skuplja u čaši postavljenoj na vagi koja je spojena na računalo čime je omogućeno trenutno mjerenje mase permeata.



Slika 3.2. Laboratorijski membranski uređaj

3.2.2. Analizator ugljika

Analizator ugljika marke Shimadzu TOC-Vws (Japan) korišten je za određivanje masene koncentracije organske tvari (engl. Total Organic Carbon, TOC, mg C L^{-1}) u ulaznoj otopini i u permeatu na temelju čega se računa faktor zadržavanja. Prema faktoru zadržavanja odabiru se najučinkovitije NF i UF membrane. Za određivanje TOC-a korištene su baždarne krivulje TC u rasponu $0\text{-}15 \text{ mg C L}^{-1}$, $5\text{-}75 \text{ mg C L}^{-1}$ za permeate, te $50\text{-}250 \text{ mg C L}^{-1}$ i $200\text{-}1000 \text{ mg C L}^{-1}$ za ulazne otopine.

3.2.3. Konduktometar i pH metar

Za određivanje vodljivosti, odnosno električne provodnosti ulazne otopine, permeata, NaCl i CaCl₂ te za određivanje pH vrijednosti korišten je multimetar HandyLab 680 (SI Analytics, Njemačka).

3.2.4. Turbidimetar

Mutnoća ulazne otopine i permeata određena je u NTU jedinicama pomoću turbidimetra Turb 430 IR/ Set (WTW, Njemačka).

3.2.5. UV-VIS Spektrofotometar

Za određivanje spektra i apsorbancije korišten je spektrofotometar DR 3900 (Nach Lange).

3.3. Postupak i uvjeti rada pri obradi otopine tanina

Prije početka provedbe eksperimenata pripremljeno je 5 L otopine tanina CasTan masene koncentracije $\gamma = 10 \text{ g L}^{-1}$. Otopina je postavljena na magnetsko miješalo sve dok nije postignuta temperatura otopine od $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.1 Predobrada i karakterizacija membrana

Prije provedbe membranske obrade, izrezuje se šest NF i dvije UF membrana površine 11 cm^2 . Membrane se smještaju u membranske jedinice te se moče kako bi bolje prijanjale uz nosač membrane. Prvo se provodi tlačna predobrada demineraliziranom vodom u sustavu sa šest membrana s ciljem stabilizacije protoka pri tlaku od 15 bara u trajanju od 30 min. Slijedi daljnja recirkulacija demineralizirane vode pri tlaku od 10 bara u trajanju od 1 h. Svakih pola sata određuje se maseni protok membrana hvatanjem permeata u staklene posudice poznate mase. Maseni protok izražen je masom permeata po jedinici vremena i površini membrane, a dobiveni rezultati korigirani su s obzirom na temperaturu otopine.

Slijedi karakterizacija membrana s otopinom CaCl_2 i otopinom NaCl , svaka masene koncentracije $\gamma = 500 \text{ mg L}^{-1}$ u trajanju od 30 minuta pri tlaku od 10 bara. Otopine se kontinuirano uvode u sustav, permeat se skuplja u posudice te se određuje njihov protok, kao i električna provodnost ulaznih otopina i permeata. Računa se faktor separacije (R_f) koji izražava sposobnost zadržavanja membrane, odnosno zadržavanje otopljene tvari prema jednadžbi:

$$R_f = \frac{\gamma_{\text{ulaz}} - \gamma_{\text{permeat}}}{\gamma_{\text{ul}}} \quad 4.1.$$

gdje je γ_{ulaz} masena koncentracija tvari ulazne otopine, a γ_{permeat} masena koncentracija tvari permeata.

Nakon provedene karakterizacije membrana sustav se ispiri sa demineraliziranom vodom 30 minuta.

3.3.2. Obrada otopine tanina

Pripravljena otopina tanina filtrira se u Büchnerovom lijevku nakon čega slijedi njena membranska obrada. Mjeri se pH vrijednost i električna provodnost ulazne otopine. Ispitivanje

NF membrana provodi se pri tlakovima od 10 bara i 18 bara. Prvi eksperiment pri tlaku od 10 bara traje 1 h, a unutar tih sat vremena važe se masa permeata na početnu, odnosno u nultoj minuti, nakon 10 min, 20 min, 40 min te nakon 60 min rada membrana. Trajanje eksperimenta svake membrana, odnosno vrijeme u kojem se skupljao permeat je 5 min. Na temelju izvagane mase određuje se protok permeata. Drugi eksperiment provodi se pri tlaku od 18 bara u trajanju od od 4 h tijekom kojih se određuje protok u određenom vremenu trajanja eksperimenta.

Testirane su i dvije UF membrane pri tlaku od 5 bara u trajanju od 2 h unutar kojih se određuje protok u određenom vremenu. Tijekom ispitivanja kontinuirano se mjerila temperatura otopine, kao i električna provodnost i pH vrijednost permeata te se snimao spektar uzoraka. Također određuje se ukupan ugljik ulazne otopine i permeata pomoću analizatora ugljika.

3.4 Postupak i uvjeti rada pri obradi simulirane otpadne vode

3.4.1. Predobrada i karakterizacija membrana

Pripremljena je nova otopina tanina manje masene koncentracije $\gamma = 250 \text{ mg L}^{-1}$. Na isti način kao u prvom dijelu rada, prvo se provodi predobrada s demineraliziranom vodom pri tlaku od 15 bara. Tlak se spušta na 10 bara dok demineralizirana voda još cirkulira sustavom u trajanju od 30 minuta. Zatim se kontinuirano uvode otopine CaCl_2 i NaCl , obje masene koncentracije $\gamma = 500 \text{ mg L}^{-1}$. Svaka otopina se u sustavu zadržala 30 min. Mjeri se pH i električna provodnost te se određuje protok.

3.4.2. Obrada simulirane otpadne vode

Prvo se vrši obrada simulirane otpadne vode sa šest NF i dvije UF membrane u laboratorijskom uređaju sa šest paralelno spojenih membranskih jedinica. Pri testiranju NF membrana tlak iznos 10 bara. Ispitivanje traje 2 h unutar kojih se određuje protok i ukupan ugljik. Pri tlaku od 5 bara ispituju se dvije UF membrane u trajanju od 2 h te se kao i u prethodnom slučaju određuju isti parametri. Odabiru se najučinkovitije NF i UF membrane koje se dalje ispituju u drugom RO uređaju sa većom površinom.

Membranska obrada NF membrane veće površine provodi se 2 h pri tlaku od 10 bara. Prije samo obrade, prethodi predobrada pri tlaku od 12 bara 30 min, nakon čega se tlak spušta na radni tlak od 10 bara također 30 min. Zatim se provodi karakterizacija membrane sa otopinama NaCl i CaCl_2 na isti način kao što je opisano. Unutar 2 h trajanja eksperimenta mjeri se promjena masa permeata pomoću vage spojene sa računalom. UF membrana ispituje se pri tlaku od 5 bara unutar 2 h. U ovome se slučaju provodi predobrada pri tlaku od 7 bara 30 min,

te pri tlaku od 5 bara 30 min. Temperatura sustava održava se na 25 °C. Za permeat obje membrane određena je mutnoća turbidimetrom kao i ukupan ugljik.

Nakon provedenih eksperimenata potrebno je očistiti sustav demineraliziranom vodom te slijedi obrada dobivenih podataka te prikaz rezultata.

4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovome radu ispitivana je učinkovitost obrade otopine hrastovog tanina kao i simulirane otpadne vode industrije koja koristi tanine pomoću membranske separacije. Testirano je šest vrsta komercijalnih NF membrana i dvije vrste UF membrana na dva laboratorijska membranska sustava pri različitim tlakovima. Potrebno je odrediti i mogućnost uklanjanja željeza membranskom separacijom iz otopine tanina CasTan. Parametri koji su praćeni u ovom ispitivanju su električna vodljivost (κ), pH vrijednost, mutnoća, protok i ukupan ugljik s ciljem određivanja faktora zadržavanja membrana te utvrđivanja učinkovitosti različitih membrana s obzirom na njihova karakteristična svojstva kao što su veličina pora, MWCO, hidrofilni karakter i površinski naboj.

Prvi dio ispitivanja sa otopinom tanina veće koncentracije provodi se u laboratorijskom sustavu sa šest paralelno spojenim membranskih jedinica, dok se drugi dio ispitivanja provodi sa simuliranom otpadnom vodom, odnosno otopinom tanina manje koncentracije. U drugom dijelu otopina se prvo obrađuje u istom laboratorijskom sustavu kako bi se odabrale najučinkovitije NF i UF membrane koje se dalje testiraju u drugom laboratorijskom membranskom sustavu sa većom površinom membrane.

4.1. Karakterizacija membrana

Prije provedbe samih pokusa sa otopinom hrastovog tanina prethodi predobrada sa demineraliziranom vodom pri tlaku od 15 bara u trajanju od 30 min te pri radnom tlaku od 10 bara (NF) i 5 bara (UF) radi stabilizacije membrana. Srednje vrijednosti protoka vode za NF i UF membrane prikazane su u tablici 4.1.

Tablica 4.1. Potok vode za NF i UF membrane

Vrsta membrana	NF						UF	
	HL	DK	DL	KH	NF270	NF90	GK	PT
J [$L m^{-2} h^{-1}$]	149,81	45,81	81,84	16,84	162,52	100,70	71,74	56,00

Izmjereni su različiti protoci demineralizirane vode kroz NF membrane što upućuje na različitu strukturu i poroznost membrana. Najveći protok izmjeren je pri radu sa NF270 ($162,52 L m^{-2} h^{-1}$) i HL ($149,81 L m^{-2} h^{-1}$) membranama. Slijede gusta NF90 membrana ($100,70 L m^{-2} h^{-1}$), DL ($81,84 L m^{-2} h^{-1}$) i DK ($45,81 L m^{-2} h^{-1}$) te KH ($16,84 L m^{-2} h^{-1}$) kao membrana s

najnižim protokom. S obzirom da je prema literaturi veličina pora NF90 i njihov efektivni broj manja nego kod NF270, podrazumijeva se da je i protok membrane NF90 manji.³⁰ Generalno je protok veći uz veći efektivni broj pora i veću površinu pora. Rahla membrana HL karakterizirana je velikim protokom na što utječe veličina pora koja iznosi 1,0 nm. Iako su pore membrane DK slične veličine (1,1 nm), protok DK je nešto manji zbog manjeg efektivnog broja pora te membrane. U usporedbi sa ostalim NF membranama, daleko najmanji protok pokazuje KH membrana pa se da pretpostaviti da je riječ o izrazito gustoj membrani.

Pri radu sa UF membranama pokazalo se da GK membrana ima veći protok od PT membrane.

Slijedi karakterizacija membranske poroznosti sa otopinama NaCl ($\gamma = 500 \text{ mg L}^{-1}$) i CaCl₂ ($\gamma = 500 \text{ mg L}^{-1}$). Mjeri se električna vodljivost ulazna otopine i permeata na temelju čega se računa faktor zadržavanja. U tablicama 4.2. i 4.3. su prikazani električna provodnost, faktor zadržavanja i protok za ispitane NF membrane.

Tablica 4.2. Protok i faktori zadržavanja NaCl za ispitane NF membrane pri tlaku od 10 bara.

Membrane	HL	DK	DL	KH	NF270	NF90
$J [\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}]$	140,22	44,22	78,45	17,20	140,46	85,70
κ (ulazna otopina) [$\mu\text{S cm}^{-1}$]	1037					
κ (permeat) [$\mu\text{S cm}^{-1}$]	607	419	827	215	938	204
R_f [%]	41,47	50,60	20,25	79,27	9,55	80,33

Tablica 4.3. Protok i faktori zadržavanja CaCl₂ za ispitane NF membrane pri tlaku od 10 bara.

Membrane	HL	DK	DL	KH	NF270	NF90
$J [\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}]$	127,24	41,17	73,00	16,27	138,10	87,17
κ (ulazna otopina) [$\mu\text{S cm}^{-1}$]	893					
κ (permeat) [$\mu\text{S cm}^{-1}$]	163,3	94,7	560,0	77,5	795,0	45,2
R_f [%]	81,71	89,40	37,29	91,32	10,97	94,94

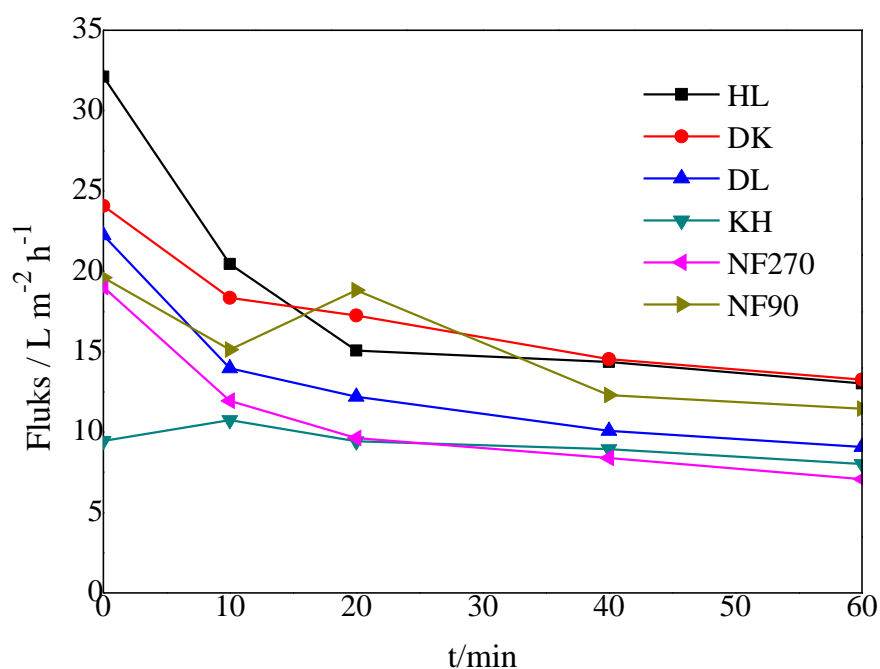
Protok membrana pri karakterizaciji s otopinama NaCl i CaCl₂ nešto je manji nego pri obradi s demineraliziranom vodom zbog prisutnosti iona u otopini i njihovog zadržavanja. Poredak veličine protoka isti je kao u prethodnom slučaju. U oba slučaja, faktor zadržavanja najveći je u radu sa membranom NF90 koja je gusta membrana sa malom veličinom pora (0,81 nm)³⁰ pa uspije zadržati veliki postotak otopljenih tvari. Ovaj rezultat možemo povezati i sa vrijednosti MWCO iz tablice 3.1. koji je u usporedbi sa ostalim membranama najmanji. Veliki faktor zadržavanja pokazuje i KH membrana što nam potvrđuje da je riječ i izrazito gustoj NF membrani. Membranu NF270 u ovome ispitivanju karakterizira najmanji faktor zadržavanja zbog otvorenosti pora i njihovog većeg efektivnog broja. Dobiveni rezultati za guste NF membrane slažu se s danim podacima proizvođača NF270 i NF90 koji kažu da membrana NF90 ima veliku sposobnost uklanjanja soli (oko 90 %), a NF270 ima puno manju mogućnost zadržavanja soli (40-60 %)³¹. Također eksperimentalno dobivene vrijednosti R_f za membrane NF90, DK i HL slične su vrijednostima iz literature³⁰ te su dobivene veličine rahlih membrana karakteristične. Međutim zadržavanje NF270 u ovome radu puno je manje od vrijednosti iz drugih istraživanja.

Vrijednosti faktora zadržavanja CaCl₂ su veće u odnosu na NaCl za sve vrste membrana. Dolazi do većeg zadržavanja zbog dodatnog mehanizma uklanjanja isključenjem naboja. NF membrane su negativno nabijene te dolazi do odbijanja negativnih iona i adsorpcije pozitivnih. Što je veći broj isto nabijenih iona kao iona membrane, to je veće i zadržavanje membrane. Za NF membrane karakteristično je uklanjanje monovalentnih iona od 50 do 90 % te preko 90 % za dvovalentne ione.³²

4.2. NF i UF obrada otopine tanina

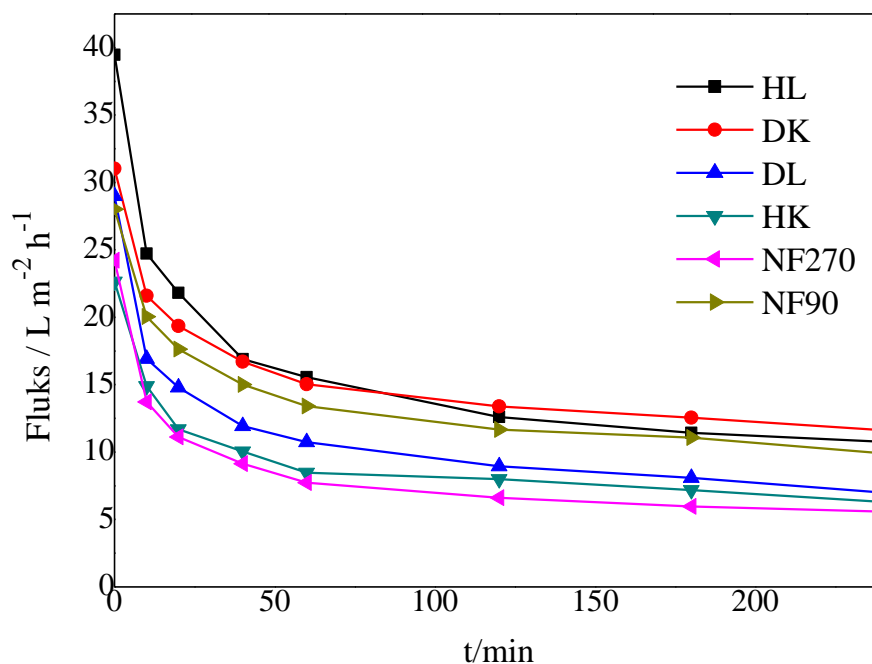
Otopina tanina masene koncentracije $\gamma = 10 \text{ g L}^{-1}$ podvrgnuta je membranskoj obradi pri tlaku od 18 bara te pri tlaku od 10 bara za NF membrane, dok tlak prilikom obrade UF membranama iznosi 5 bara. Mjeri se TOC, električna provodnost i pH vrijednost za ulaznu otopinu te permeate te se određuje faktor separacije na temelju kojega se biraju najbolje NF i UF membrane za daljnju obradu. Uzorci permeata skupljaju se za proizvođača tanina iz Slovenije kako bi se utvrdilo je li membranska obrada otopine tanina povoljna za upotrebu u proizvodnji konjaka.

Slika 4.1. prikazuje utjecaj vremena na protok NF membrana u prvom eksperimentu u trajanju od 1 h pri tlaku od 10 bara, dok slika 4.2. prikazuje promjenu protoka pri tlaku od 18 bara.



Slika 4.1. Prikaz ovisnosti protoka NF membrana o vremenu pri tlaku od 10 bara

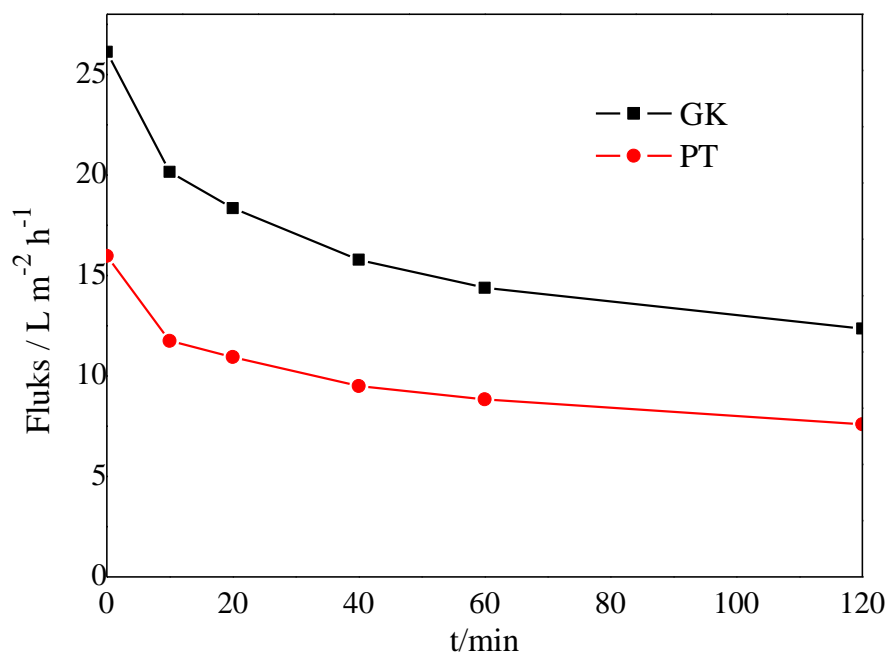
Na prikazanom grafu vidi se da kod svih NF membrana dolazi do pada protoka s vremenom što ukazuje na pojavu blokiranja membrana. Kod većine membrana postoji nagli pad protoka u prvih 10 minuta mjerenja, a zatim on polako opada. Najmanji pad protoka za 15,33 % ima membrana KH, koja je vrlo prema svim dobivenim rezultatima gusta membrana sa malim protokom i visokim faktorom zadržavanja. Najveći pad protoka ima NF270 membrana za 62,78 %, HL za 59,43 % te i DL za 59,19%. Dolazi do taloženja tvari na površinu membrana te moguće i njihove apsorpcije u pore uz stvaranja kolača što uzrokuje pad protoka. Tanini su hidrofobni pa imaju tendenciju taloženja na površini membrana.^{33,34} Kod membrane NF90 vidi se odstupanje jer je do desete do dvadesete minute protok porastao, a nakon toga slijedi pad. Moguće da je došlo do eksperimentalne pogreške.



Slika 4.2. Prikaz ovisnosti protoka NF membrana o vremenu pri tlaku od 18 bara

Ispitivanje ovisnosti protoka NF membrana o vremenu pri tlaku od 18 bara traje 4 h zbog potrebe što veće količine uzorka za testiranje. Opet je prisutan pad protoka s vremenom kod svih membrana, pri čemu je taj pad najizraženiji u prvih 10 min eksperimenta. Nakon sat vremena trajanja pokusa, protok postaje relativno konstantan, odnosno promjena protoka u vremenu je mala. Dolazi do blokiranja svih membrana što uzrokuje blago smanjenje protoka nakon drastičnog pada što je zabilježeno i u literaturi¹⁷ Najveći pad protoka opet je zabilježen kod NF270 membrane sa padom protoka za 76,93 %. Zbog dužeg trajanja pokusa i višeg tlaka kod svih membrana protok opada podjednako. Pad protoka za sve membrane puno je veći pri većem tlaku.

Sljedeći graf prikazan na slici 4.3. daje uvid u promjenu protoka UF membrana s vremenom pri tlaku od 5 bara. Kako UF membrane karakteriziraju veće pore i puno veći MWCO, stoga rad pri visokim tlakovima nije potreban. Protok GK membrane veći je od protoka PT membrane, a pad protoka s vremenom je gotovo je pa jednak u oba slučaja (52,70 % za GK i 52,50 % za PT). Tanini se lako zadržavaju u porama UF membrana te ih čine manjima, a kao posljedica toga javlja se pad protoka s vremenom.³³



Slika 4.3. Prikaz ovisnosti protoka UF membrana o vremenu pri tlaku od 5 bara

U tablici 4.4. nalaze se vrijednosti dobivene obradom otopine tanina NF membranama pri tlaku od 10 bara. Određuje se faktor zadržavanja na temelju izmjerenih podataka za električnu provodnost te ukupnog ugljika ulazne otopine i permeata.

Tablica 4.4. Električna provodnost, TOC i faktor zadržavanja za NF membrane pri tlaku od 10 bara

Membrane	HL	DK	DL	KH	NF270	NF90	Ulazna otopina
κ (permeat) [$\mu\text{S cm}^{-1}$]	79,6	64,3	87,6	48,8	104,3	50,6	355,0
R_f [%]	77,58	81,89	75,32	86,25	70,62	85,75	-
TOC [mg L^{-1}]	107,3	80,11	123,7	36,76	137,9	32,02	5428,8
R_f [%]	98,02	98,52	97,72	99,34	97,46	99,42	-

Iz prikazanih rezultata vidljivo je da je stupanj uklanjanja električne vodljivosti kod svih membrana relativno visok, dok je faktor zadržavanja za TOC, odnosno uklanjanje ugljika NF

membranama izrazito visoko. Vrijednosti R_f za provodnost kreće se od 70 do 86 %, a odnose se na membrane NF270 i KH. Membrana KH do sada pokazuje sva svojstva gustih membrana.

Kao što je i očekivano, sve NF membrane imaju visok faktor zadržavanja. S obzirom na to da se radi o membranama sa malim MWCO, a otopina tanina sadrži velike molekule veličine i do 20.000 Da za pretpostaviti je da će uklanjanje organske tvari biti uspješno. Najveći R_f od 99,42 % ima membrana NF90, a slijedi ju KH sa 99,34 %. I ostale ispitane membrana izvrsno uklanjaju organske tvari. Najmanji R_f ima NF270, kao membrana koja ima najveći protok. Dobiveni rezultati o vrijednostima faktora zadržavanja u radu sa otopinom tanina slažu se s podacima za karakterizaciju membrana sa otopinama soli. NF90 i pri karakterizaciji pokazuje manji protok, a najveći faktor zadržavanja zbog malih i gustih pora, dok za razliku od nje, NF270 ima najveći protok, a najmanji faktor zadržavanja.

Vrijednost pH ulazne otopine za vrijeme membranske NF obrade iznosi 3,72. U uzorcima permeata odstupanje nije veliko, te se pH kreću od 3,81 do 4,44 što je u skladu s literaturom i drugim istraživanjima.³⁵

Ista mjerenja provode se i za UF membrane, te se podaci mjerenja nalaze u tablici 4.5.

Tablica 4.5. Električna provodnost, TOC i faktor zadržavanja za UF membrane pri tlaku od 5 bara

Membrane	GK	PT	Ulazna otopina
κ (permeat) [$\mu\text{S cm}^{-1}$]	119,9	98,6	277,0
R_f [%]	56,71	64,40	-
TOC [mg L^{-1}]	702,0	341,1	4154,7
R_f [%]	83,10	91,79	-

U usporedbi sa NF membranama, UF membrane imaju lošije rezultate što je bilo i za očekivati s obzirom na veće vrijednosti MWCO. No, dobiveni R_f za UF membrane veći je od očekivanog. R_f za membranu PT iznosi 91,79 %, dok je za GK 83,10 % što je u skladu sa njihovim teorijskim zadržavanjem velikih molekula. Do visokog uklanjanja organskih tvari dolazi zbog taloženja velikih molekula prisutnih u otopini na površini membrana te unutar pora. Dolazi do tvorbe kolača koji sada služi kao membrana te zadržava tvari s obzirom na veličinu.¹⁷ U obradi sa UF membrana dolazi i do opadanja električne vodljivosti, no u manjoj mjeri nego pri obradi sa NF membrana. pH vrijednost ulazne otopine je 3,36, a permeata oko 4.

4.2.1. Analiza otopine tanina nakon filtracije

Nakon završetka prvog dijela ispitivanja, skupljeni uzorci permeata nakon obrade otopine tanina NF i UF membranama poslani su na analizu gdje se određivao sadržaj željeza za potrebe proizvođača. Tekući uzorci najprije se suše i koncentriraju dok se ne dobije prah te se iz praha određuje sadržaj željeza u enološkim taninima. Željezo se određuje i izravno iz uzoraka s KSCN te metodom s fenantrolina koja se koristi za određivanje Fe u vodenim uzorcima.

Metodom određivanja Fe u enološkim proizvodima utvrđen je sadržaj Fe u uzorku i iznosi 171 ppm/ass. Zbog velikog razrjeđenja uzorka pogreška mjerenja Fe je velika. Pri provedbi metode za određivanje Fe iz vodenih uzoraka dolazi do laganog obojenja. Neke otopine su već obojene što treba uzeti u obzir prilikom izračuna. U uzorku nije moguće odrediti sadržaj Fe metodom fenantrolina zbog obojenja uzorka prisustvom tanina. Korištene metode nisu prikladne da bi se odredilo željezo u takvom razrijeđenom uzorku kao koncentrat zbog prevelike pogreške u analizi. Sadržaj željeza u perematima prikazan u tablici 4.6. jako je nizak jer dolazi do njegovog zaostajanja u kompleksima. Sadržaj Fe u permeatu NF90 ispod je razine mjerenja.

Tablica 4.6. Sadržaj Fe u permeatima određen metodom fenantrolina

Membrana	HL	DK	DL	KH	NF270	NF90	GK	PT
Fe [mg L ⁻¹]	0,07	0,01	0,13	0,09	0,24	-	0,02	0,10

Uklanjanje željeza NF i UF membranama nije moguće, odnosno ne može se razdvojiti željezo iz otopine taninskog ekstrakta. Željeza nema u uzorcima permeata, a i dalje je postojan u uzorku ulazne otopine. Željezo ima tendenciju stvaranja kompleksa s taninom, u ovom slučaju je kompleksiranje snažno.

4.3. Karakterizacija membrana pri obradi simulirane otpadne vode

U drugom dijelu provedbe eksperimenta membranski se obrađuje simulirana otpadna voda manje masene koncentracije tanina $\gamma = 250 \text{ mg L}^{-1}$. Ispitivanje se provodi na dva membranska sustava, prvo na laboratorijskom uređaju sa šest paralelno spojenih membrana, a zatim se najučinkovitije membrane testiraju na drugom uređaju sa većom površinom membrana. Kao i u prvom dijelu rada sa koncentriranom otopinom tanina, provodi se predobrada pri tlaku od 15 bara u trajanju od 30 min, a zatim pri radnom tlaku od 10 bara. Membrane se karakteriziraju otopinama soli NaCl i CaCl₂.

Tablice 4.7. i 4.8. prikazuju vrijednosti protoka i faktora zadržavanja obradom otopina NaCl i CaCl₂ u svrhu karakterizacije membrana.

Tablica 4.7. Protok i faktori zadržavanja NaCl za ispitane NF membrane pri tlaku od 10 bara.

Membrane	HL	DK	DL	KH	NF270	NF90
J [L m ⁻² h ⁻¹]	131,90	36,21	90,18	14,25	160,90	84,05
κ (ulazna otopina) [μ S cm ⁻¹]	1018,0					
κ (permeat) [μ S cm ⁻¹]	832,0	450,0	845,0	327,0	970,0	163,1
R_f [%]	18,27	55,80	16,99	67,88	4,71	83,98

Tablica 4.8. Protok i faktori zadržavanja CaCl₂ za ispitane NF membrane pri tlaku od 10 bara.

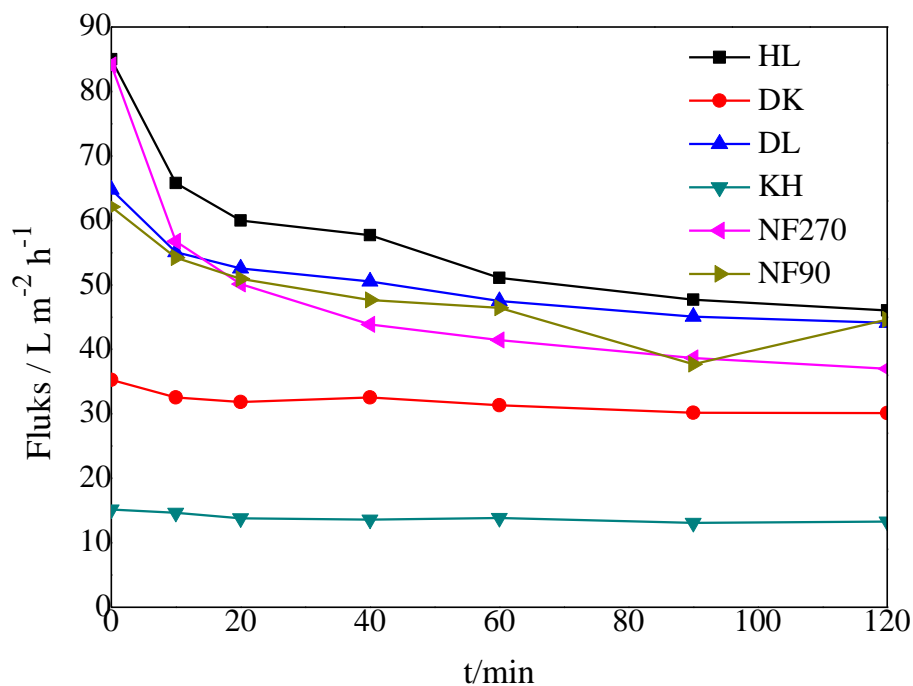
Membrane	HL	DK	DL	KH	NF270	NF90
J [L m ⁻² h ⁻¹]	117,71	34,68	85,77	14,17	162,87	65,95
κ (ulazna otopina) [μ S cm ⁻¹]	815,0					
κ (permeat) [μ S cm ⁻¹]	415,0	195,5	504	80,9	778,0	44,4
R_f [%]	49,08	76,01	38,16	90,07	4,54	94,55

Uspoređujući faktore zadržavanja NF membrana vidi se da je retencija opet veća u radu sa CaCl₂ u odnosu na NaCl. Poredak membrana prema faktoru zadržavanja u oba slučaja je jednak te se slaže sa poretkom dobivenim u prvom dijelu rada. Najveći faktor zadržavanja ima membrana NF90, a redom je slijede KH,DK,HL,DL te NF270 kao membrana sa najmanjim faktorom zadržavanja, a najvećim protokom.

4.4. NF i UF obrada simulirane otpadne vode

Membranska obrada simulirane otpadne vode iz industrija koje sadrže tanine masene koncentracije $\gamma = 250 \text{ mg L}^{-1}$ provodi se na isti način kao i obrada otopine tanina u prvom dijelu rada. Otopina se obrađuje u laboratorijskom uređaju sa šest paralelno spojenih NF membrana pri tlaku od 10 bara te sa dvije UF membrane pri tlaku od 5 bara. Promatra se promjena protoka membrana s vremenom kako bi se dobila saznanja o mogućem blokiranju membrana. Mjeri se ukupan ugljik uzorka i peremeata, mutnoća te električna vodljivost.

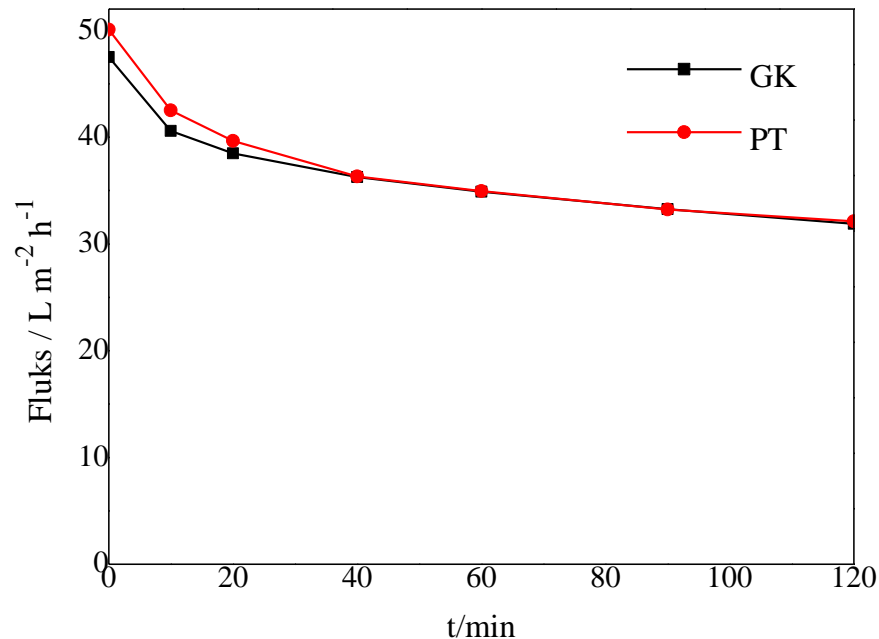
Slika 4.4. prikazuje pad tlaka s vremenom pri NF membranskoj obradi simulirane otpadne vode pri radnom tlaku od 10 bara u trajanju eksperimenta od 2 h.



Slika 4.4. Prikaz ovisnosti protoka NF membrana o vremenu pri tlaku od 10 bara

Na prikazanome grafu može se vidjeti da je pad protoka s vremenom pri obradi otopine tanina manje koncentracije puno manji u usporedbi sa koncentriranijom otopinom tanina. S obzirom da je riječ o puno manjoj koncentraciji tanina ovakav ishod je očekivan jer ne dolazi do taloženja velike količine tvari na površinu membrana i u pore kao u prvom dijelu rada. Najmanji pad protoka za 12,45 % ponovno je zabilježen kod KH membrane. Protok KH i DK membrana gotovo je pa konstantan, odnosno došlo je do pseudo stabilnog stanja.¹⁷ Riječ je o gustim membranama sa malim protocima pa ne dolazi do naglog taloženja tvari na površinu i

blokiranja membrana pa se tako održava konstantan protok. Membrane NF270 i HL imaju nagli pad protoka prvih 10 min jer dolazi do blokiranja membrana, a zatim se taj protok polako smanjuje s vremenom. Najveći pad protoka ima NF270 za 56,02 %.



Slika 4.5. Prikaz ovisnosti protoka UF membrana o vremenu pri tlaku od 5 bara

Razlika u promjeni protoka s vremenom za GK i PT membrane gotov je neznatna. Pad protoka za GK membranu iznosi 32,87 %, a za PT membranu 35,86 %, što je manje nego pri NF membranskoj obradi. Pore UF membrana veće su od pora NF membrana pa može doći do apsorpcije otopljene tvari u pore pri čemu se smanjuje njihova površina i volumen permeata koji prolazi. Sužavanjem pora dolazi do stalnog pada protoka kao što je slučaj na slici 4.5. dok se kod NF membrana naglo stvara kolač u prvim minutama, a dalje se odvija filtracija.

U sljedećim tablicama prikazani su dobiveni podaci analizom permeata i ulazne simulirane otpadne vode.

Tablica 4.9. Mutnoća, TOC i faktor zadržavanja za NF membrane pri tlaku od 10 bara

Membrane	HL	DK	DL	KH	NF270	NF90	Ulazna otopina
TOC [mg L ⁻¹]	4,97	3,56	6,75	3,42	4,92	1,72	124,4
R_f [%]	96,00	97,12	94,57	97,25	96,05	98,62	-
Mutnoća [NTU]	0,23	0,77	0,40	0,84	0,55	0,29	7,36
R_f [%]	96,88	89,54	94,57	88,59	92,53	96,06	-

NF membrane opet pokazuju veliku sposobnost zadržavanja organske tvari, sve preko 94 %. Najveći R_f ima membrana NF90 (98,62 %) kao i u prvom dijelu ispitivanja, dok najmanji R_f karakterizira DL membranu (94,57 %) što je u skladu s očekivanjima jer se radi o rahloj membrani. Visok je stupanj uklanjanja mutnoće za sve membrane, posebice za HL i NF90 koje su uklonile najviše tvari. NF membrane sa svojim malim porama imaju mogućnost zadržavanja velikih tvari koje uzrokuju mutnoću. Iz tablice 4.11. može se vidjeti i da UF membrane imaju veliku sposobnost uklanjanja obojenja otopine, odnosno smanjenje mutnoće. Štoviše, UF membrane imaju veće smanjenje mutnoće od NF membrana sa 98,80 % učinkovitošću PT membrane i 97,83 % GK membrane.

Tablica 4.11. Mutnoća, TOC i faktor zadržavanja za UF membrane pri tlaku od 5 bara

Membrane	GK	PT	Ulazna otopina
TOC [mg L ⁻¹]	38,03	17,51	117,2
R_f [%]	67,55	85,06	-
Mutnoća [NTU]	0,27	0,15	12,47
R_f [%]	97,83	98,80	-

UF membrane u ovom slučaju uklanjaju puno manju količinu tvari i u usporedbi sa koncentriranom otopinom tanina i u usporedbi s NF membranama. Bolje uklanjanje omogućava PT membrana sa 85,06 %, dok R_f GK membrane iznosi 67,55. Lošije zadržavanje UF membrana je u skladu s teorijom zbog većih pora membrana.

Prema dobivenim rezultatima provedenog istraživanja utvrđeno je da je NF90 najučinkovitija ($R_f = 98,62$ %) NF membrana, a PT je UF membrana s najvećim faktorom zadržavanja ($R_f =$

85,06 %). Odabrane membrane dalje su testirane u drugom membranskom uređaju gdje je površina membrana 144 cm². Radni tlak pri obradi simulirane otpadne vode pomoću NF membrane iznosi 10 bara, dok radni tlak za UF membranu iznosi 5 bara. Mjerenjem se određuju isti parametri kao u prethodnim pokusima.

4.4.1. Karakterizacija NF90 membrane pri obradi simulirane otpadne vode

Karakterizacija membrane provodi s otopinama NaCl i CaCl₂ kao i u prethodnim pokusima. Prije same karakterizacije prethodi predobrada s demineraliziranom vodom pri tlakovima od 12 i 10 bara u trajanju od 30 min. Otopina se obrađuje membranom NF90 2 h.

U tablici 4.12. nalaze se podaci dobiveni za permeat i ulaznu otopinu dobiveni tijekom karakterizacije membrane.

Tablica 4.12. Električna provodnost i faktor zadržavanja za NF90 pri tlaku od 10 bara

	κ [$\mu\text{S cm}^{-1}$]	R_f [%]
NaCl	106,5	90,45
NaCl (ulaz)	1115,0	-
CaCl ₂	13,7	98,46
CaCl ₂ (ulaz)	890,0	-

Membrana NF90 već dokazano u ovome radu ima dobar stupanj zadržavanja NaCl i CaCl₂. Pri obradi na većoj površini membrane faktor zadržavanja je još veći. R_f za CaCl₂ iznosi 98,46 % i veći je od faktora zadržavanja NaCl koji iznosi 90,45 %.

Membranom NF90 dalje je obrađena otpadna voda tanina pri tlaku od 10 bara u trajanju od 2 h, dok se obrada sa PT membranom provodila pri 5 bara isto 2 h. U tablici 4.13. nalaze se usporedni rezultati TOC i mutnoće za obje membrane.

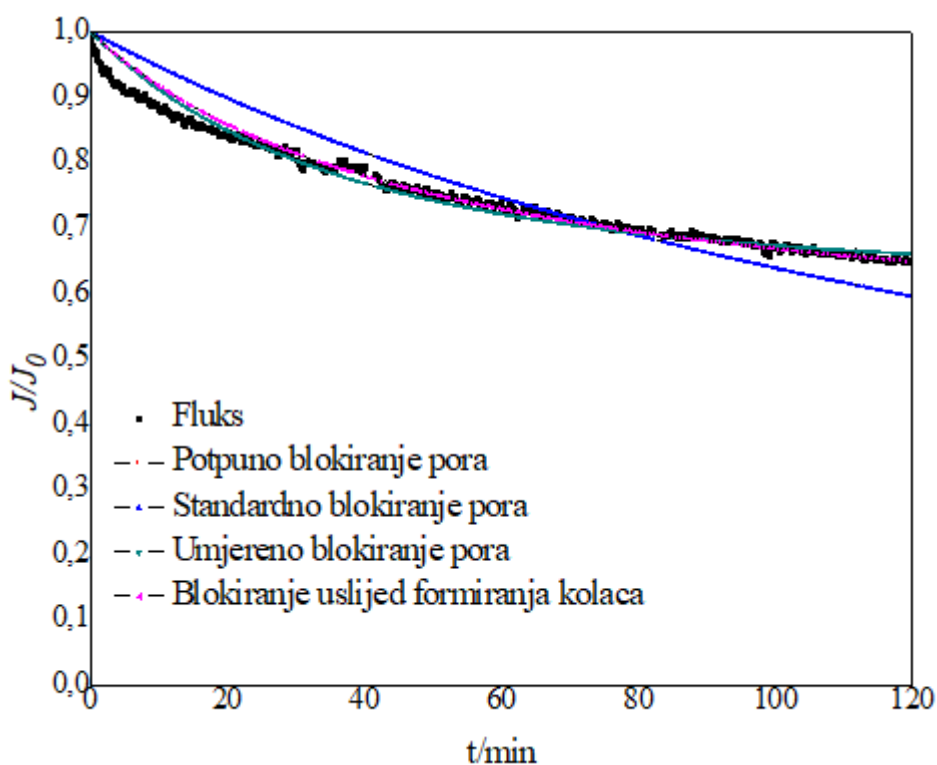
Tablica 4.13. Mutnoća, TOC i faktor zadržavanja za NF90 i PT membrane

Membrane	NF90	Ulazna otopina	PT	Ulazna otopina
TOC [mg L^{-1}]	1,16	124,9	0,15	124,9
R_f [%]	98,71	-	86,09	-
Mutnoća [NTU]	0,09	10,1	0,15	12,4
R_f [%]	99,44	-	98,80	-

Za obje membrane su dobiveni gotovo isti rezultati kao i u radu s drugim membranskim uređajem, što je očekivano jer je riječ o istim membranama. Membrana NF90 ima veći faktor zadržavanja od UF membrane zbog veće gustoće i manjih pora. Uklanjanje organske tvari u ovome ispitivanju veće je od eksperimentalnih 87,3 % uklonjenog tanina iz literature.³⁶ Objе membrane su uklonile visok postotak mutnoće, oko 99 %.

4.4.2. Procjena modela blokiranja pora UF i NF membrana

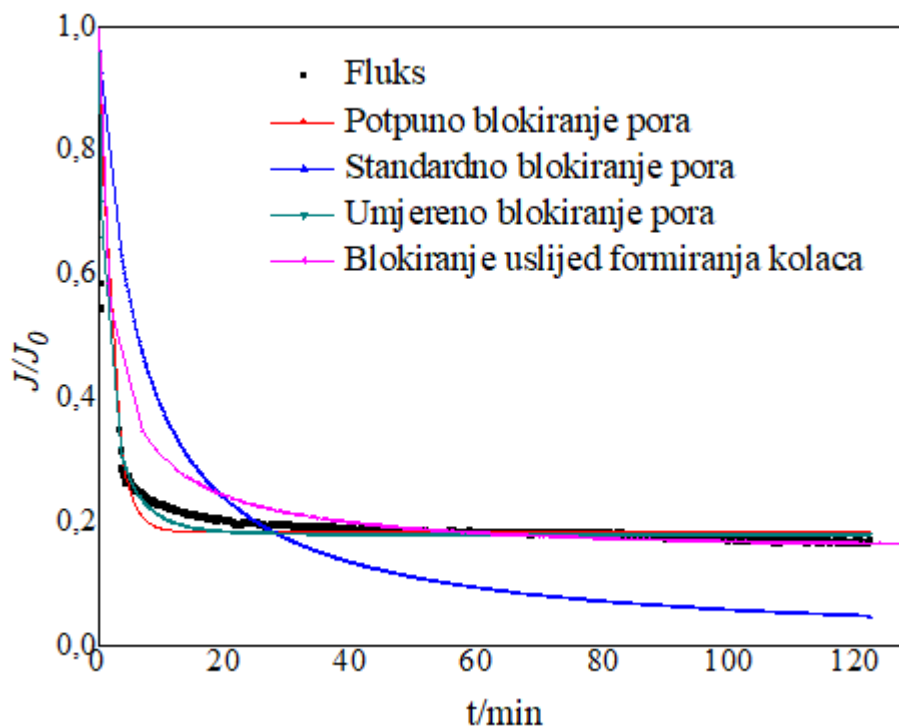
Provedena je procjena modela blokiranja membrana za eksperimentalni fluks najučinkovitijih NF i UF membrana. Prema rezultatima dobivenih modela može se procijeniti koji model blokiranja prati eksperimentalni fluks, odnosno do kakvog blokiranja na površini ili unutar pora membrana dolazi uslijed membranske separacije otopine tanina. Slika 4.6. prikazuje usporedbu eksperimentalnog fluksa sa modelima blokiranja NF membrane NF90, dok je graf na slici 4.7. prikaz usporedbe sa modelima blokiranja UF membrane PT. Četiri su osnovne vrste blokiranja; potpuno blokiranje pora, standardno blokiranje pora, umjereno blokiranje pora te blokiranje uslijed formiranja kolača. Oba grafa prikazuju promjenu normaliziranog protoka u vremenu.



Slika 4.6. Procjena modela blokiranja pora za membranu NF90

Eksperimentalne podatke koji prikazuju pad normaliziranog protoka s vremenom najbolje opisuju modeli potpunog blokiranja, umjerenog blokiranja membrana te model

blokiranja pora uslijed nastajanja kolača. Eksperimentalni podaci u zadnjem dijelu ispitivanja imaju najveće podudaranje s modelom blokiranja uslijed formiranja kolača. Dobiveni podaci u skladu su sa prethodnim rezultatima i teorijom, prema čemu može doći do taloženja tvari na površinu membrana ukoliko su molekule tvari veće od pora membrana ili se dio manjih tvari zadržava unutar pora. Kao posljedica nakon nekog vremena dolazi do formiranja gela na površini membrane pa se daljnja nanofiltracija odvija prema mehanizmu blokiranja uslijed nastajanja kolača. Dakle, riječ je o kombinaciji više vrsta mehanizama blokiranja koje je tipično za provedene procese.



Slika 4.7. Procjena modela blokiranja pora za membranu PT

Rezultati procjene modela blokiranja pora za UF membranu PT prikazani na slici 4.7. slični su prethodnim rezultatima za NF membranu NF90. U ranijoj fazi provedbe eksperimenta modeli koji upisuju eksperimentalne podatke su modeli potpunog i umjerenog blokiranja zbog taloženja većih molekula tvari na površinu membrane. S obzirom da su tanini hidrofobni, a UF i NF membrane hidrofilne, vrlo vjerojatno dolazi do njihovog taloženja. U završnoj fazi provedbe eksperimenta dolazi do formiranja kolača te je protok konstantan. Model koji najbolje opisuje eksperimentalne podatke u tom dijelu provedbe je model blokiranja pora uslijed formiranja kolača. U oba slučaja model standardnog blokiranja pora najviše odstupa od podataka.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovoga rada je odrediti učinkovitost UF i NF membrana pri obradi otopine hrastovog tanina. Ispitivana je učinkovitost šest NF i dvije UF membrane. Na temelju provedenog istraživanja i dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

1. Najveću sposobnost uklanjanja organskih tvari iz otopine tanina ima NF membrana NF90. Također, sve NF imaju puno veću sposobnost zadržavanja tvari u odnosu na UF membrana, dok UF membrane bolje uklanjaju velike čestice koje uzrokuju mutnoću otopine.
2. Tijekom ispitivanja UF i NF membrana s otopinom tanina dolazi do pada protoka s vremenom u svakom provedenom eksperimentu što ukazuje na prisutnost fenomena blokiranja membrana. Najveći pad protoka ima membrana NF270, a najmanji membrana KH. UF membrane GK i PT imaju približno jednak pad fluksa u vremenu.
3. Prema procjeni modela blokiranja kod membrana NF90 i PT u prvom dijelu eksperimenta dolazi do potpunog i umjerenog blokiranja membrana, a u kasnijoj fazi filtracija se odvija prema modelu blokiranja uslijed formiranja kolača.
4. Metodama UF i NF nije moguće ukloniti Fe zbog snažnog kompleksiranja s taninom.
5. NF membrane daju obećavajuće rezultate pri obradi simulirane otpadne vode te imaju potencijalnu primjenu pri obradi voda iz industrija koje sadrže tanine.

6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

A	fenomenološki koeficijent
A_0	površina pora membrane [m^2]
α	konstanta permeabilnosti vode
β	koeficijent permeabilnosti otopljene tvari
c_{ulaz}	koncentracija ulazne otopine
$c_{permeat}$	koncentracija permeata
γ	masena koncentracija [$mg L^{-1}$]
Δc_s	koncentracijska razlika otopljene tvari s obje strane membrana
ΔP	razlika tlakova s obje strane membrana [bar]
dX/dx	pokretačka sila izražena kao gradijent od X
J	fluks membrane [$L m^{-2} h^{-1}$]
J^*	fluks permeata u stacionarnom stanju [$L m^{-2} h^{-1}$]
J_0	početni fluks permeata [$L m^{-2} h^{-1}$]
J_C	kritičan fluks [$L m^{-2} s^{-1}$]
J_P	fluks permeata [$L m^{-2} s^{-1}$]
κ	električna provodnost [$\mu S cm^{-1}$]
K	bezdimenzijska konstanta ovisna o geometriji pora
K_B	parametar koji se odnosi na suženje poprečnog presjeka pora
K_C	parametar modela potpunog blokiranja pora
K_D	površina kolača po jedinici ukupnog volumena permeata kroz membranu
K_{gl}	parametar blokiranja pora uslijed formiranja kolača [$s m^{-2}$]
K_i	parametar umjerenog blokiranja membrana
K_S	parametar standardnog blokiranja pora [$m^{-1/2} s^{-1/2}$]

MF	mikofiltracija
MWCO	molecular weight cut-off, granična molekulska masa [Da]
μ	viskoznost kapljevine [Pa s]
η	poroznost
NF	nanofiltracija
NTU	jedinica za mutnoću
r	radijus pore [m]
R	otpor čiste membrane [m^{-1}]
R_{ads}	otpor zbog adsorpcije na površinu ili u pore membrane [m^{-1}]
R_f	faktor zadržavanja [%]
R_g	otpor formiranog kolača [m^{-1}]
R_{irev}	ireverzibilan otpor [m^{-1}]
R_m	hidraulički otpor čiste membrane [m^{-1}]
R_{rev}	reverzibilan otpor [m^{-1}]
RO	reverzna osmoza
S	površina sferične čestice po jedinici volumena [$m^2 L^{-1}$]
t	vrijeme [s]
τ	faktor zakrivljenosti
TOC	ukupan organski ugljik [mg C L ⁻¹]
UF	ultrafiltracija
V	volumen [m^3]
$\Delta\pi$	transmembranski osmotksi tlak [bar]

7. POPIS LITERATURE

1. Ranade, V. V., Bhandari, V.M., Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse, Amsterdam, Elsevier Ltd., (2014)
2. Mayer, D., Zalihe pitkih voda u Republici Hrvatskoj, Rudarsko-geološko- naftni zbornik, 8, (1996) 27-35.
3. Tiwari, D., Behari, J., Sen, P., Application of Nanoparticles in Wastewater Treatment, World Applied Sciences Journal, 3, (2008) 7417-433.
4. UNESCO, The United Nations World Water Development Report: water for a sustainable world, United Nations Educational, Science and Cultural Organization, France, (2015)
5. UNESCO, The United Nations World Water Development Report: water and jobs, United Nations Educational, Science and Cultural Organization, France, (2016)
6. El-Dessouky, H.T., Ettouney, H.M., Fundamentals of Salt Water Desalination, Elsevier Science, (2002)
7. Chun Ding, G.K., Wastewater Treatment and Reuse- The Future Source of Water Supply, Sydney, Elsevier Inc, (2017)
8. Briški, F., Zaštita okoliša, interna skripta Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, (2013)
9. Gundogdu, M., Kabay, N., Yigit, N.O., Kitis, M., Pek, T.O., Yuksel, M., Effect of Concentrate Recirculation on the Product Water Quality of Integrated MBR-NF Process for Wastewater Reclamation and Industrial Reuse, Journal of Water Process Engineering, 29 (2019)
10. Crozier, A., Jaganath, I. B., Clifford, N.M., Phenols, Polyphenols and Tannins: An Overview, Plant Secondary Metabolites-Occurrence, Structure and Role in Human Diet, Oxford, Blackwell Publishing Ltd., (2006), 1-24.
11. McGee, H., On food and cooking, The Science and Lore of the Kitchen, New York, Scribner, (2004)
12. Ky, I., Floch, A.L., Zeng, L., Pechamat, L., Jourdes, M., Teissedre, P.L., Tannins, ISVV, University of Bordeaux, (2016) 247-256.
13. Hagerman, A.E., Butler, L.G., Choosing appropriate methods and standards for assaying tannin, Journal of Chemical Ecology, 6 (1989) 1795-1810.
14. Khanbabaee, K., van Ree, T., Tannins: classification and definition, Natural Product Reports 18 (2001) 641-649

15. Pizzi, A., Tannins: Major sources, properties and applications, in : Belgacem, M.N., Gandini, A., Monomers, Elsevier, Polymers and Composites from Renewable Resources, (2008) 179-200.
16. Arbenz, A., Averous, L., Chemical modification of tannins elaborate aromatic biobased macromolecular architectures, *Green chemistry*, 5 (2015)
17. Romero-Doniz, E.M., Almazan, J.E., Rajal, V.B., Castro-Vidaurre, E.F., Comparison of the performance of ultrafiltration and nanofiltration membranes for recovery and recycle of tannins in the leather industry, *Journal of Cleaner Production*, 135 (2016) 71-79.
18. Purkait, M.K., Singh, R., *Membrane Technology in Separation Science*, New York, Taylor & Francis Group, (2018)
19. Van Rijn, C.J.M., *Nano and Micro Engineered Membrane Technology*, Chapter 1 Overview membrane technology, 10 (2004) 1-23.
20. Košutić, K., *Membranske tehnologije obrade voda*, Zbirka nastavnih tekstova, (2004)
21. Dolar, D., Utjecaj poroznosti i ostalih karakteristika NF/RO membrana na njihovu separacijsku djelotvornost pri obradi voda, *Disertacija*, (2009) 3-49.
22. Zioui, D., Tigrine, Z., Aburideh, H., Hout, S., Abbas, M., Kasbadji Merzouk, N., *Membrane Technology for Water Treatment Applications*, Istanbul, (2015)
23. <http://www.enciklopedija.hr/> (Pristup 25. studeni 2018.)
24. Strathmann, H., *Membrane Separation Processes in Advanced Waste water Treatment*, *Pure and Applied Chemistry*, 46 (1976) 213-220.
25. Baker, R.W., *Membrane Technology and Applications*, 2nd Edition, West Sussex, John Wiley & Sons Ltd, (2004)
26. Schafer, A.I., Andritsos, N., Karabela, A.J., Hoek, E.M.V., Schneider, R., Nystrom, M., *Fouling in Nanofiltration*, *Nanofiltration – Principles and Applications*, Elsevier, 20 (2004) 169-239.
27. Vela, M.C.V., Blanco, S.A., Garcia, J.L., Rodriguez, E.B., *Analysis of Membrane Pore Blocking Models Applied to the Ultrafiltration of PEG*, *Separation and Purification Technology*, 62 (2008) 489-498.
28. Field, R.W., Pearce, G.K., *Critical, sustainable and threshold fluxes for membrane filtration with water industry applications*, *Advances in Colloid and Interface Science*, 164 (2011) 38-44.
29. Hermia, J., *Constant pressure blocking filtration laws – application to power-law*, *Chem. Eng. Res. Des.* 60a (1982) 183-187.

30. Košutić, K., Dolar, D., Kunst, B., On experimental parameters characterizing the reverse osmosis and nanofiltration membranes' active layer, *Journal of Membrane Science*, 282 (2006) 109-114.
31. <https://www.lenntech.com> (Pristup 20. svibnja 2019.)
32. Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, (1996)
33. Gou, X., Shao, H., Hu, W., Gao, W., Chen, X., Tannin and polyacrylic acid polarity and structure influence on the performance of polyvinylchloride ultrafiltration membrane, *Desalination*, 250 (2008) 740-744.
34. Acero, J.L., Benitet, F.J., Leal, A.I., Real, F.J., Teva, F., Membrane filtration technologies applied to municipal secondary effluents for potential reuse, *Journal of Hazardous Materials*, 177 (2010) 390-398.
35. Molinari, R., Buonomenna, M., Cassano, A., Drioli, E., Recovery and recycle of tannins in the leather industry by nanofiltration membranes, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 79 (2004) 361-368.
36. Cassano, A., Adzet, J., Molinari, R., Buonomenna, M., Roig, J., Drioli, E., Membrane treatment by nanofiltration of exhausted vegetable tannin liquors from the leather industry, *Water Research*, 37 (2003) 2426-2434.