

# Modeliranje blokiranja membrana u obliku šupljih vlakana

---

Mrzljak, Hrvoje

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:003891>

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

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



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Hrvoje Mrzljak

# Diplomski rad

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Hrvoje Mrzljak

**MODELIRANJE BLOKIRANJA MEMBRANA U OBLIKU  
ŠUPLJIH VLAKANA**

Voditelj rada: doc. sc. Davor Dolar

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

prof. dr. sc. Krešimir Košutić

dr. sc. Lidija Furač, viši predavač

Zagreb, rujan 2019.

*Zahvala svom mentoru doc. dr. sc Davoru Dolaru na strpljenju, pomoći i savjetima prilikom izrade diplomskog rada. Također zahvaljujem se mag. ing. Marku Racaru na pomoći tijekom eksperimentalnog dijela izrade ovog rada.*

*Najveća hvala svojim roditeljima na razumjevanju i podršci tokom studiranja.*

## SAŽETAK

U ovom radu proučavano je blokiranje ultrafiltracijske ZW - 1 membrane u obliku šupljih vlakana prilikom obrade otopine natrijeva sol alginatne kiseline. Navedena otopine predstavljala je simulaciju sekundarnog efluenta u kojem se nalaze polisaharidi kao blokirajuće tvari, te ispitan utjecaj koncentracije kalcijevog iona i pH vrijednosti na blokiranje. Nađeno je da u kiselim uvjetima ( $\text{pH} = 4$ ) blokiranje ultrafiltracijske membrane u obliku šupljih vlakana veće. Također utvrđeno je da porastom koncentracije natrijeve soli alginatne kiseline blokiranje membrane jače. Porastom koncentracije kalcija stvorio se gel polimera alginata na površini membrane. Modeliranjem blokiranja utvrđen je mehanizam djelomično blokiranje pora ( $n = 1$ ).

Ključne riječi: blokiranje, membrana, alginatna kiselina, kalcij, modeliranje

## **SUMMARY**

In this work, blocking of the ultrafiltration ZW - 1 membrane in the form of hollow fibers was studied during the processing of the solution of the sodium salt of alginic acid. The above solutions were a simulation of a secondary effluent containing polysaccharides as blocking agents, and the effect of calcium ion concentration and pH on blocking was examined. In acidic conditions (pH = 4), the blocking of the ultrafiltration membrane in the form of hollow fibers was found to be greater. It was also found that with increasing concentration of the alginic acid sodium salt, membrane blocking was increased. An increase in calcium concentration has created a gel of alginate polymers on the membrane surface. By blocking modeling, the mechanism was partial pore blocking ( $n = 1$ ).

**Keywords:** fouling, ultrafiltration membrane, alginic acid, calcium, modeling

# Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Teorijski uvod.....	2
2.1. Membrane.....	2
2.1.1. Klasifikacija membrana.....	4
2.1.2. Materijali za membranu.....	4
2.1.3. Geometrija membrane. ....	5
2.1.4. Morfologija membrane.....	5
2.2. Membranske operacije.....	6
2.2.1. Tlačne membranske operacije.....	6
2.3. Membrane u obliku šupljih vlakana.....	7
2.4. Blokiranje membrana.....	9
2.4.1. Onečišćivala.....	10
2.4.1.1. Klasifikacija onečišćivala.....	10
2.4.1.2. Blokiranje koloidnim česticama.....	12
2.4.1.3. Organsko blokiranje.....	12
2.4.1.4 Anorgansko blokiranje.....	13
2.4.1.5. Biološko blokiranje.....	14
2.4.3. Koncentracijska polarizacija.....	15
2.4.4. Mehanizmi blokiranja.....	16
2.5. Čišćenje membrana.....	19
2.5.1. Klasifikacija metoda čišćenja.....	19
2.6. Modeli membranskog blokiranja.....	21
2.6.1. Analiza membranskog blokiranja.....	22

3. Eksperimentalni dio.....	25
3.1. Materijali.....	25
3.2. Alginatna kiselina.....	25
3.3. Uređaji za mjerenje.....	26
3.3.1. Ultrafiltracija membranom u obliku šupljih vlakana (ZW-1).....	26
3.4. Čišćenje membrane.....	27
3.5. Opis rada s ultrafiltracijskom membranom u obliku šupljih vlakana.....	27
4. Rezultati i rasprava.....	30
4.1. Modeliranje blokiranjem ultrafiltracijske membrane.....	37
4.2. Mehanizam blokiranja gela algininske kiseline s kalcijevim ionom.....	42
5. Zaključak.....	44
6. Popis simbola i kratica.....	45
7. Literatura.....	47
8. Životopis.....	52



# 1. UVOD

U suvremeno doba, potreba za izvorima pitke vode iziskuje odgovorno gospodarenje vodenim resursima radi očuvanja prirodnih bogatstava za buduće generacije. Membranske operacije predstavljaju važnu komponentu u obradi voda zbog niske cijene, kontinuirane separacije i hibridnih procesa (kombinacija adsorpcije i koagulacije).

Blokiranje membrana različitim onečišćivala tijekom membranskih procesa jedan je od glavnih nedostataka uporabe membranskih tehnologija. Stoga, istraživanjem različitih mehanizama blokiranja membrane nastoji se produžiti životni vijek membrane. Prema mehanizmu blokiranja (parametar  $n$  s vrijednostima 0, 1, 1,5 i 2) mogu se uspostaviti protokoli čišćenja membrane kako bi se reverzibilno povratila ključna membranska svojstva.

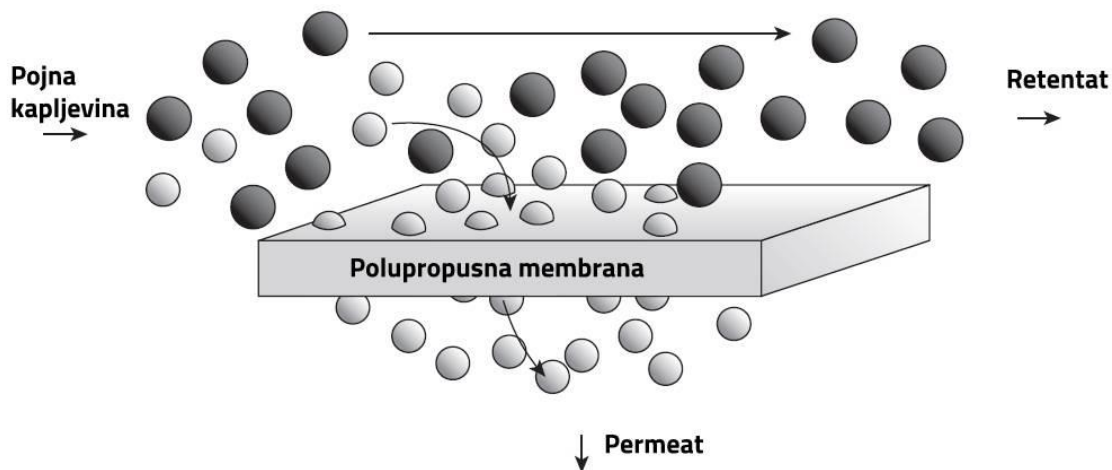
Modeliranje je način kojim znanstvenici nastoje odrediti mehanizam blokiranja određene membrane. Zadnjih 40 - ak godina razvijeni su mnogi modeli za određivanja blokiranja membrana kao i brzine blokiranja. U ovom radu korišteni su Fieldovi modeli blokiranja radi njihove usklađenosti s eksperimentalnim podacima.

Alginatna kiselina, spoj koji se nalazi u smeđim algama, je organsko onečišćivalo koje smanjuje protok kroz membranu, stvaranjem veze s kalcijem dobivaju se alginati s kojim se stvaraju gelaste strukture. Prema tome kompleksirani ioni kalcija vežu negativne lance alginatne kiseline u gel čime se povećava blokiranje membrane.

## 2. Teoretski uvod

### 2.1. Membrane

Membranska tehnologija ima ključnu ulogu u širokom rasponu industrijskih primjena. Koncept membranskog razdvajanja uveden je još od 18. stoljeća i smatra se da ima prednost u odnosu na većinu uobičajenih postupaka razdvajanja, npr. destilacije, adsorpcije i apsorpcije zbog uštede energije i manje potrošnje prostora [1]. Membrana je opisana na temelju njezine uloge kao polu-propusne barijere između dviju faza gdje dolazi do razdvajanja željenih vrsta u prisutnosti pogonskih sila, tj. gradijent tlaka, gradijent parcijalnog tlaka, gradijent koncentracije, ili gradijent električnog potencijala [2]. Slika 1 predstavlja ilustraciju membrane koja djeluje kao perm-selektivna barijera.

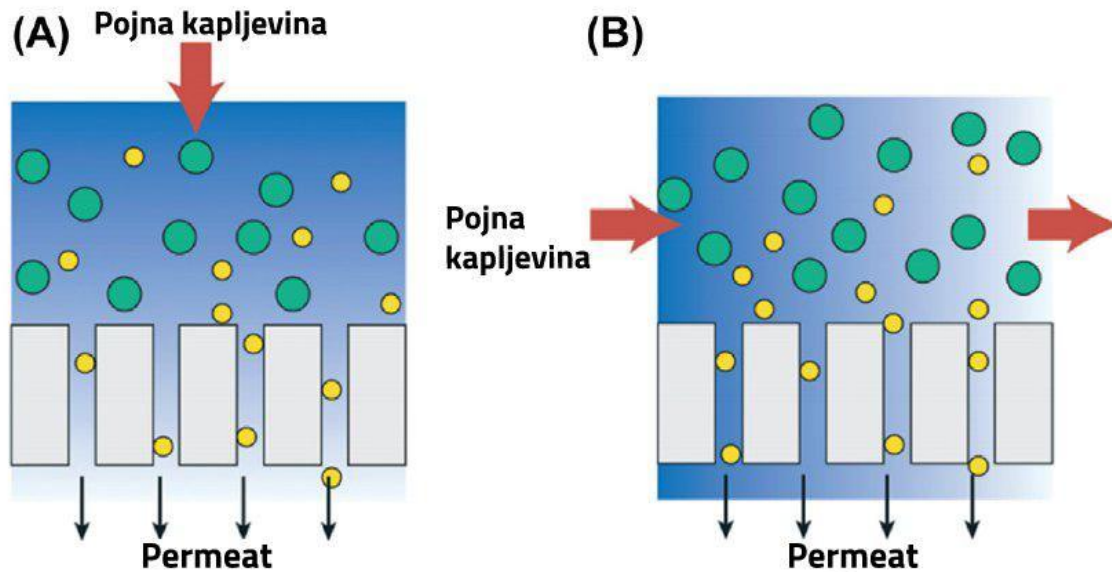


Slika 1. Shematski prikaz membranskog procesa

Učinak membrane se obično mjeri pomoću protoka i selektivnosti. Protok membrane može se izraziti kao volumen, masa ili broj molova tvari koja prolazi kroz membranu po jedinici površine i vremenu. Jedinica je volumni protok  $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , iako se obično koristi  $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$ . Na brzinu permeata utječe pokretačka sila kao što su električni protok, tlak, koncentracija ili parcijalni tlak. Selektivnost membrane prema tekućoj smjesi povezana je s zadržavanjem ili retencijom,  $R$  ili faktorom separacije,  $\alpha$ . Međutim faktor separacije se obično koristi za smjese plinova ili organskih tekućina.

Membranski procesi mogu se provesti kroz dvije vrste dizajna membranskog procesa, to jest, jednoizlazni tok (engl. *dead-end*) i ukriženi tok (engl. *cross-flow*). Te se vrste temelje

na smjeru struje pojne kapljevine (engl. *feed*) u odnosu na orijentaciju površine membrane, kao što je prikazano na Slici 2 [3].



Slika 2. Shematski dijagram membranskog procesa: A) jednoizlazni tok, B) ukriženi tok

Jednoizlazni tok se primjenjuje za male separacije, posebno u laboratorijskim modulima za odvajanje šarži. U ovom pristupu filtraciji, ulazna struja i permeat su okomiti na površinu membrane. Ovaj tip filtracije je sklon blokiranju, stoga se predlaže povratno pranje za poboljšanje propusnosti membrane. S druge strane, filtriranje ukriženog toka odnosi se na sustav u kojem je dovod ulazne struje paralelan s površinom membrane tijekom kojega permeat prolazi kroz membranu. Sila smicanja koju vrši strujanje ulazne kapljevine na površini membrane pomaže pri uklanjanju naslaga koje uzrokuju smanjenje protoka permeata.

Membranski procesi primijenjeni su u raznim područjima koje se odnose na odvajanje plinskih smjesa, pročišćavanje otpadnih voda, recikliranje vode, poboljšano iskorištenje nafte, separacije organskih tekućina, konverzija nafte i plina i sl. Korištenje procesa odvajanja membrane su klasificirane u različite kategorije. Svaka kategorija ima specifičnu pokretačku silu. Ovisno o pokretačkoj sili i otopini koja se razdvaja, ove kategorije imaju jedinstven način odvajanja, kao što je odvajanje isključivanjem veličine, mehanizam otopina - difuzija, Knudsenova difuzija, molekularna difuzija itd. Tablica 1 navodi različite procese razdvajanja primjenom pokretačke sile [4].

Tablica 1. Postupci odvajanja membranom prema različitim parametrima

Proces	Veličina pora	Pokretačka sila	Mehanizam separacije
Mikrofiltracija	0,05 - 10 $\mu\text{m}$	Tlak, 1 - 2 bar	Prosijavanje
Ultrafiltracija	0,001 - 0,05 $\mu\text{m}$	Tlak, 2 - 5-bar	Prosijavanje
Nanofiltracija	< 2,0 nm	Tlak, 5 - 15 bar	Prosijavanje i interakcija s membranom
Revezna osmoza	< 1,0 nm	Tlak, 15 - 100 bar	Prosijavanje i interakcija s membranom
Separacija plinova	Nema pora	Tlak, 15 - 100 bar	Difuzija
Pervaporacija	Nema pora	$\Delta p$ - aktivitet	Difuzija
Dializa	10 - 30 Å	$\Delta c$ - aktivitet	Difuzija
Elektrodijaliza	$M_r < 200$	El. potencijal	Migracija iona
Elektrodeionizacija	$M_r < 200$	El. potencijal	Migracija iona
Membranski kontaktor	Porozne, hidrofobne	Vakuum	Prosijavanje

### 2.1.1. Klasifikacija membrana

Općenito, membrane su klasificirane u različite kategorije: materijali za membranu, geometrija membrane i morfologija membrane.

### 2.1.2. Materijali za membranu

Polimerni materijali su najviše korišteni materijali za membranu zbog niske cijene, dostupnosti, lake pripreme i sl. Istraživane su različite vrste polimera kako bi se povećao protok i separacijski faktor. Celulozni acetat (CA) je organski polimer koji se koristi za izradu membrane. CA je polisaharid s pravilnom ponavljajućom strukturom koja tvori jaku intermolekularnu vodikovu vezu između hidroksilnih skupina i doprinosi povećanju razine kristalčnosti. Ova karakteristika sprečava CA da se otapa u vodi. CA je jako hidrofilna molekula, ali ima slabu stabilnost na pH u rasponu od 4 do 6,5.

Osim CA, polisulfon (PSF) je također pogodan za pripremu membrane. PSF je amorfni polimer visokih performansi, koji visoki stupanj kemijske i termičke stabilnosti [5]. PSF se obično koristi u UF, MF i plinskoj separaciji i kao nosivi sloj za RO i NF. Za razliku od CA, PSF može tolerirati široki raspon pH i biti stabilan pod kiselim i lužnatim otopinama.

Polivinilidenfluorid (PVDF) je hidrofobni i polukristalni polimer, koji je pogodan za proizvodnju membrane zbog dobre kemijske otpornosti i toplinske stabilnosti. Ovaj materijal je topljiv u različitim organskim otapalima, što ga čini pogodnim za pripremu membrane.

Poliamid (PA) je drugi tip polimera koji se koristi za pripremu membrane. Ovaj sintetički polimer sadrži amidnu skupinu (-NHCO-) kao glavni lanac polimera [5, 6]. PA se obično koristi kao tanki gusti sloj u kompozitnim membranama za RO i NF primjenu.

### 2.1.3. Geometrija membrane

Postoje četiri vrste geometrije membrana koje se koriste u membranskim primjenama:

- a) membrane u obliku plahte,
- b) cjevaste,
- c) kapilarne i
- d) šuplja vlakna.

Ove konfiguracije imaju različite membranske module u procesu odvajanja pri raznim primjenama. Membrane u obliku plahte mogu se oblikovati u modul na principu filter preše (engl. *Plate and frame module*) ili u modul u obliku spiralnog namotaja (engl. *Spiral wound module*). Modul u obliku spiralnog namotaja ima sličnu konfiguraciju kao modul na principu filter preše, ali su membrane raspoređene između fleksibilnih poroznih nosača omotanih oko središnje porozne cijevi [7]. Nedostatak obje konfiguracije je mehaničko čišćenje, koje je vrlo teško, te stoga nije prikladno za primjenu ulazne struje koja sadrži čestice.

Membrane s kružnim poprečnim presjekom mogu oblikovati cjevaste, kapilarne ili membrane u obliku šupljih vlakana. Klasifikacija ovih membrana temelji se na njihovom promjeru. Cjevasta konfiguracija nalikuje izmjenjivaču topline, ovakav raspored omogućuje čišćenje cijevi, isključivanje ili zamjenu cijevi [8]. Korisno je u smislu održavanja i zamjene membrana, ali to zahtjeva naporan rad ako se stotinu membrana sklapaju zajedno.

### 2.1.4. Morfologija membrane

Morfologija membrane se može podijeliti u dvije vrste, izotropne ili simetrične membrane i anizotropne ili asimetrične membrane.

Izotropna mikroporozna membrana ima krutu strukturu s povezanim porama i strukturu s prazninama gdje su pore raspoređene slučajno (promjer pora je reda veličine 0.01 - 10 mm) [9].

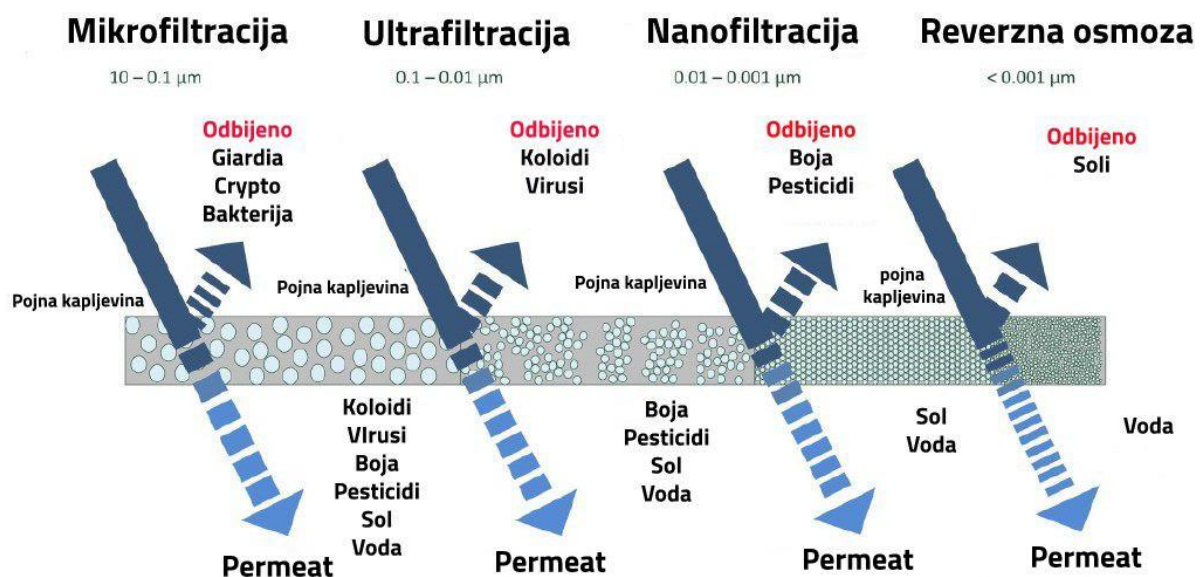
Anizotropne membrane sadrže slojevite strukture, mijenjajući poroznost i veličinu pora po cijelom presjeku membrane [9]. Anizotropne membrane imaju vrlo tanak površinski sloj koji je podržan na debelom mikroporoznom sloju. Tanki sloj se koristi kao selektivni sloj

za izvođenje separacije. Zbog debljine selektivnog sloja, protoci kroz membranu su vrlo visoki. Integralne asimetrične membrane i kompozitne membrane mogu se kategorizirati pod anizotropnim membranama. Loeb i Sourirajan razvili su integralno asimetričnu membranu pomoću metode fazne inverzije primjenom jednog polimera [10]. Poroznost i veličina pora mijenjale su se u poprečnom presjeku membrana. Selektivni tanki sloj na površini membrane je stvoren na poroznom sloju. Tanki sloj skina i porozni potporni sloj su povezani međusobno, a dobiveni su istovremeno u procesu fazne inverzije.

## 2.2. Membranske operacije

### 2.2.1. Tlačne membranske operacije

Postoje četiri kategorije tlačnih membranskih procesa: mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i reverzna osmoza (RO). Ove tehnike zahtijevaju transmembranski tlak (TMP) za postupak odvajanja tvari. Karakterizacija tlačnih membranskih procesa prikazana je na Slici 3.



Slika 3. Tlačni membranski procesi [14].

MF se odnosi na procese koje koriste membrane za odvajanje suspendiranih čestica ili makromolekula promjera od 0,1 do 10 mm pod tlakom od 100 do 400 kPa. Odvajanje je bazirano na mehanizmu prosijavanja. Za MF mogu se koristiti izotropne i anizotropne membrane. Uglavnom se koriste polimerni materijali za pripremu ove vrste membrane. Naglasak je na morfologiji membrane kako bi se poboljšalo izvođenje MF procesa. Studije su

također naglasile da su važne tehnike pripreme i polimerne funkcionalnosti MF membrane [11, 12].

UF membrana omogućuje odbijanje manjih molekula nego MF membrana. UF membrane se praktički koriste za odvajanje makromolekula, koloida i otopljenih tvari s molekularnom težinom većom od 10 000 Da. TMP se kreće od 100 do 1000 kPa. Selektivnost UF membrane temelji se na razlici u veličini otopljenih tvari, svojstvima membrane i hidrodinamičkim uvjetima. Ova se membrana lako priprema pomoću postupaka fazne inverzije, što dovodi do toga da membrana posjeduje asimetričnu poroznu strukturu [12].

NF membrana ima visoka odbijanja za većinu otopljenih organskih tvari s molekulskom masom iznad 200 Da i dobro odbijanje soli pri koncentracijama ispod 2 000 mg dm<sup>-3</sup>. Membrane su propusnije od RO membrane za morsku i bočatu vodu. Ovaj tip membrane može raditi pod tlakom od 0,34 do 1 MPa. Zbog toga je poželjno da se membrana koristi u omekšavanju vode ili kao početna jedinica za prethodnu obradu za proizvodnju ultra čiste vode [9].

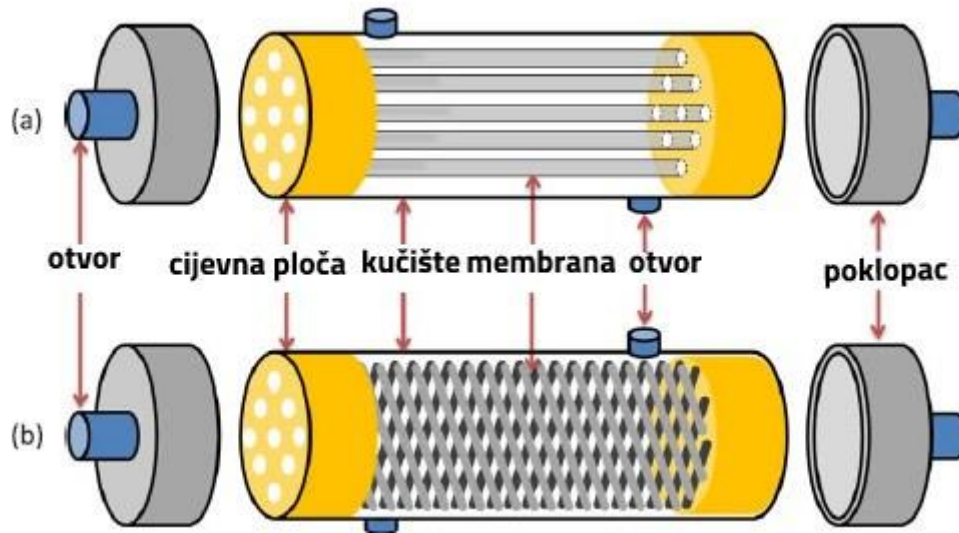
RO je tlačni membranski proces pomoću kojega se uklanja većina otopljenih tvari u vodi. Na tlak koji se primjenjuje u procesu RO utječe koncentracija otopljene tvari na ulazu. Produkt (čista voda) se može dobiti kada je primijenjeni tlak veći od osmotskog tlaka koncentrirane otopine. Dakle, što je veća koncentracija otopljene tvari, to je veći tlak potreban za proizvodnju RO permeata. Nadalje, RO je učinkovit u odbijanju različitih organskih otapala s velikom molekulskom masom, kao što su lignini, humusne kiseline, deterdženti.

Tlak koji se primjenjuje u RO jedinicama kreće se od 1,5 do 2,5 MPa za bočatu vodu i od 5,5 do 8,5 MPa za morsku vodu [6], a komercijalno najuspješnije RO konfiguracije su modul u obliku spiralnog namotaja. Kod bočate vode RO jedinice stupanj iskorištenja ulazne vode iznosi od 50% do 80%, s 90% do 98% odbijanja soli. Za morsku vodu, stupanj iskorištenja varira od 20% do 40%, s 90% do 98% odbijanja soli [5, 13].

### **2.3. Membrane u obliku šupljih vlakana**

Polimerne membrane u obliku šupljih vlakana se široko koriste u MF, UF, separaciji plina, pervaporaciji, membranskoj destilaciji i dijalizi bubrega. Membrane u obliku šupljih vlakana imaju pojedine prednosti u odnosu na druge konfiguracije membrana. Kao rezultat toga, membrana u obliku šupljih vlakana, može ukloniti potrebu za spacerima i ponuditi gušće pakiranje i veću efektivnu površinu membrane [18].

Unatoč važnosti dizajna i izrade modula, literatura u ovom području je rijetka u odnosu na onu posvećenu na membranske materijale. Osim toga, znanja se čuvaju kao poslovne tajne zbog visokih tržišnih vrijednosti. Najveći dio dostupnog znanja nalazi se u patentima, a ograničen broj studija i pregleda je dostupan u literaturi [19, 20]. Slika 4 opisuje dizajn i geometriju modula u obliku šupljih vlakana.

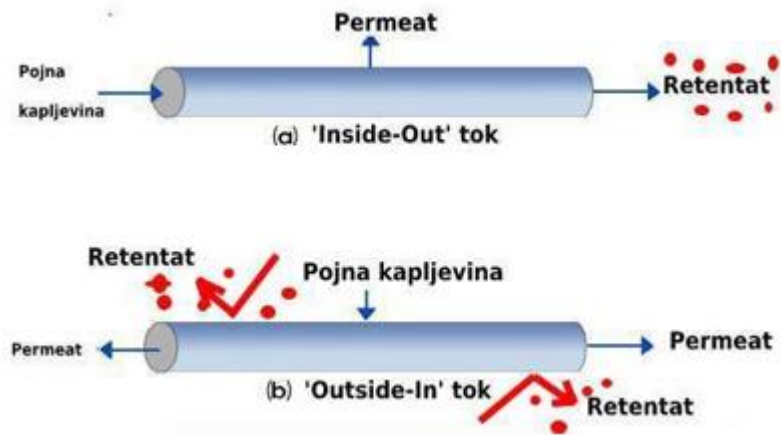


Slika 4. Membranski modul u obliku šupljih vlakana s: a) paralelnim rasporedom membrana i b) isprepletenim rasporedom membrana

Općenito, modul sa šupljim vlaknima ima četiri glavna dijela kao što je prikazano na Slici 4: snop membrana u obliku šupljih vlakana, kućište, cijevna ploča i poklopac. Snop je funkcionalna komponentna modula. Sastoji se od brojnih membrana pakiranih zajedno. Gustoća pakiranja definirana je kao udio ili postotak volumena u kućištu koje je zauzeto membranama u obliku šupljih vlakana [21].

Modul sa šupljim vlaknima sastoji se od šupljih vlakana koja su na svojim vrhovima povezana s čelnim pločama. Na Slici 4. prikazan je membranski modul sa šupljim vlaknima. Krajevi vlakana posebnim su postupkom učvršćeni u čelne ploče tako da pojna kapljevina, koja ulazi u tlačnu posudu, dolazi na snop vlakana izvana, prolazi kroz vlakna, a permeat na čeonim stranama izlazi iz njih.





Slika 5. Iznutra - van i izvana - unutra konfiguracija u modulu sa šupljim vlaknima [18]

Jedna od glavnih prednosti modula sa šupljim vlaknima je umjerena količina energije potrebna za rad jer, između ostalog, u radu nema promjene agregatnog stanja. Ovo označava šuplja vlakna kao potencijalnu zamjenu za neke druge operacije koje koriste veću količinu topline, poput destilacijskih kolona. Još jedna prednost je što nema stvaranja retentata. Jedini neželjeni otpad može biti iz pojne kapljevine. Prema tome, korištenjem ove tehnologije može se smanjiti sveukupni trošak operacije zbog nepostojanja troškova obrade otpada. Moduli sa šupljim vlaknima imaju veliku površinu po jedinici volumena odnosno veliku površinu po volumenu jednog modula. Dakle, ti moduli su manji od ostalih tipova, ali njihova učinkovitost može biti veća. Slijedeća prednost je što su šuplja vlakna fleksibilna pa mogu podnositi proces obrade u oba smjera, bilo da se radi izvana - unutra (eng. *Outside - in*) ili iznutra - van (eng. *Inside - out*) kao što je prikazano na Slici 5 [19].

## 2.4. Blokiranje membrana

Pojam blokiranje membrana koristi se za opisivanje nakupljanja materijala na površini ili u porama membrane, što dovodi do smanjenja protoka permeata kroz membranu [20]. Ovo blokiranje pora uzrokuje pad protoka tijekom vremena kada su svi radni parametri, kao što su tlak, temperatura i koncentracija ulazne otopine konstantni. Blokiranje najviše utječe na karakteristike membrana smanjujući performanse i životni vijek membrane [21]. Gubitak propusne moći membrane prvenstveno je uzrokovan formiranjem graničnog sloja na površini membrane tijekom procesa filtracije. To uzrokuje smanjenje protoka membrane ispod izračunatog kapaciteta membrane za danu pokretačku silu korištenjem određenog modula.

Općenito, blokiranje se može podijeliti na dva različita tipa: vanjsko i unutarnje blokiranje. Blokiranje vanjske membrane rezultat je nakupljanja odbijenih čestica ili

zagađivala na vanjskoj površini membrane. Blokiranje unutarnje membrane je rezultat taloženja ili adsorpcije sitnih čestica ili makromolekula unutar unutarnje strukture pora membrane. Takvim blokiranjem, učinkovitost membrane se degradira čak i pod dinamičkim uvjetima. Na primjer taloženje agregata proteina na ili u membrani, što se smatra glavnim uzrokom za iniciranje takvog blokiranja. Smatra se da je to glavna prepreka širokoj primjeni membranske tehnologije jer blokiranje može uzrokovati ozbiljan pad protoka i u isto vrijeme, utjecati na kvalitetu proizvedene vode [22].

### 2.4.1. Onečišćivala

Izvori onečišćivala uključuju koloidne čestice, slabo topljive soli, otopljena organska otapala, mikroorganizmi, proteinske molekule i druge čestice. Prikazane su vrste smetnji i primjeri svakog od njih u Tablici 2. Koloidne čestice smatraju se izvorom vanjskog onečišćenja membrane, jer se koloidne čestice nakupljaju na površini membrane i povećavaju otpor na protok vode kroz membranu. Koloidne čestice mogu biti: minerali gline, silicijev dioksid, aluminijski oksid, željezov (III) oksid, manganov (II) oksid, organski koloidi, velike organske makromolekule, suspendirane tvari i istaloženi kalcijev karbonat [23].

Tablica 2. Vrste onečišćivala i primjeri

Vrste onečišćivala				
Biološke tvari	Koloidi	Anorgansko	Organsko	Čestice
Bakterije	Metalni hidroksidi	Kalcijeve soli	Biološke tvari	Gline
Virusi, gljive	Silicijev dioksid	Anorganske soli	Makromolekule	Akumulirane čestice

#### 2.4.1.1. Klasifikacija onečišćivala

Na temelju tvari koja se taloži na površini membrane, onečišćivala se mogu grupirati u četiri vrste:

- koloidno,
- organsko,
- anorgansko i
- biološko blokiranje.

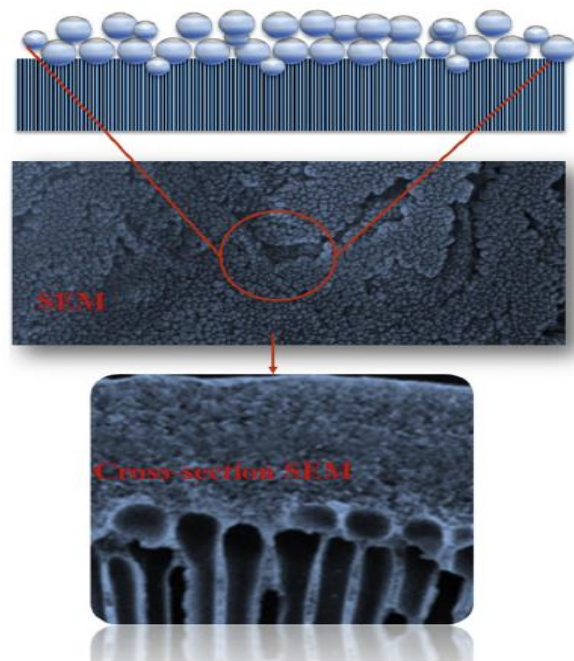
Koloidno blokiranje opisano je kao nakupljanje koloidnih čestica na površini membrane koje tvore sloj kolača. Organsko blokiranje uključuje adsorpciju organske tvari na membrani. Anorgansko blokiranje nastaje kao rezultat taloženja ili taloženja anorganskih koloidnih čestica i kristalizacije tvrdih mineralnih soli iz ulazne otopine na strukturi membrane. Biološko blokiranje (mikroorganizmi) uzrokovano je rastom bakterija, virusa, gljivica i sl., na površini membrane. Načini blokiranja prema svakoj kategoriji onečišćivala prikazani su u Tablici 3 [24].

Tablica 3. Načini blokiranja prema svakoj kategoriji onečišćivala

Onečišćivalo	Mogući način blokiranja
Makromolekule	Formiranje gela ili kolača na membrani ili unutar strukture poroznih membrana
Male molekule	Međusobno prijanjaju na polimerne membrane, npr. sredstva protiv pjenjenja, polipropilen glikoli koji se koriste tijekom fermentacije
Proteini	Međusobno djeluju s površinom ili porama membrane
Biološke tvari	Rast bakterija na površini membrane i izlučivanje izvan staničnih polimera
Velike suspendirane čestice	Čestice iz ulazne otopine ili nataložene uslijed koncentracijske polarizacije, blokira kanale formiranjem sloja kolača na površini
Male koloidne čestice	Stvara sloj onečišćivala (npr. željezov hidroksid iz bočate vode tvori sluzavo smeđi sloj onečišćenja)
Kemijske reakcije koje vode do skaliranja	Povećanje koncentracije i promjena pH, može voditi do taloženja soli i hidroksida

### 2.4.1.2. Blokiranje koloidnim česticama

Akumulacija koloida na površini membrane ili unutar pore membrane tijekom procesa separacije naziva se koloidno onečišćenje. Slika 6 prikazuje koloidno onečišćenje i sliku skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) onečišćene membrane. To negativno utječe na kvalitetu (vrste otopljenih tvari) i količinu (protok permeata i koncentracija otopljene tvari) proizvedene vode. U membranama koje se koriste za RO, NF i UF, čestice se nakupljaju na površini membrane, tvoreći sloj kolača koji pruža dodatni hidraulički otpor protoku vode. S obzirom na membrane koje se koriste u MF, koloidne čestice mogu zatvarati pore i akumulirati se na površini membrane. Stupanj stvaranja kolača i začepljenje pora ovisi o veličini čestica u usporedbi s veličinom pora membrana [25].

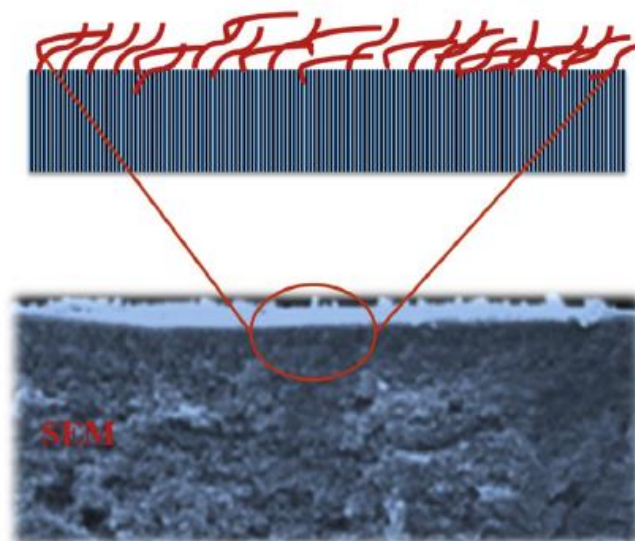


Slika 6. Prikaz koloidnog onečišćivala i SEM slika blokirane membrane

### 2.4.1.3. Organsko blokiranje

Organsko blokiranje je uzrokovano nekim vrstama tvari koje se otapaju u ulaznoj otopini i imaju tendenciju da se lijepe na površinu membrane. Primjeri tvari su ulje, makromolekule, proteini, sredstva protiv pjenjenja, polisaharidi i poliakrilni polimeri. Oni mogu doprinijeti organskom sloju gela koji se formira na površini membrane ili u njegovim porama. Adsorpcija se smatra početnom nakupinom sloja. Hidrofilnost ili hidrofobnost prirodnih organskih tvari igra ključnu ulogu u blokiranju membrana i padu protoka. Organske tvari ovdje uključuju tvari koje se nalaze u prirodnoj vodi poput koloidnih polisaharida,

humusne kiseline, masnih kiselina i proteina. Slika 7 prikazuje organsko blokiranje i SEM sliku organski blokirane membrane [26].



Slika 7. Prikaz organskog onečišćivala i SEM slika blokirane membrane

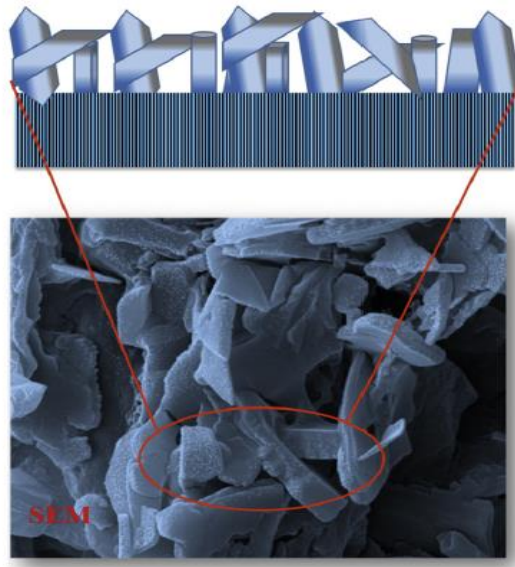
Molekulska veličina organskih tvari utječe na blokiranje membrane i samu obradu. Organske tvari s molekularnom masom većom od veličine pora membrana mogu eventualno začepiti pore membrane, koji uzrokuje pad protoka kroz membranu formiranjem sloja na membrani. Organska tvar s molekulskom masom manjom od veličine membranskih pora, ulazi u unutrašnjost membranskih pora, što utječe na protok membrane i dovodi do blokiranja pora [26].

#### 2.4.1.4. Anorgansko blokiranje

Anorgansko blokiranje, koje se također naziva skaliranje, uključuje kristalizaciju krutih soli, oksida i hidroksida iz otopina i prikazano je na Slici 8. Kalcijev karbonat, natrijev klorid, magnezijev sulfat, karbonati, bikarbonati, aluminijski oksid i silikati smatraju se glavnim tvarima koje uzrokuju skaliranje.  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{BaSO}_4$  spadaju pod najčešće anorganske soli koje su odgovorne za skaliranje na površini membrane. Kad koncentracija takvih soli prelaze razinu zasićenja, formira se taloženje kristala soli. To se naziva blokiranje precipitacijom, što je čest problem u RO, bojlerima i izmjenjivačima topline koji rade s tvrdom vodom.

Jedan od načina sprječavanja skaliranja je snižavanje pH otopine, međutim to nije uvijek moguće. Stoga, razvijaju se antiskalanti, u kojima aktivni sastojci su mješavine

polikarboksilata različitih molekularnih masa, poliakrilata i polielektrolita, uključujući polifosfonate i polifosfate [27].

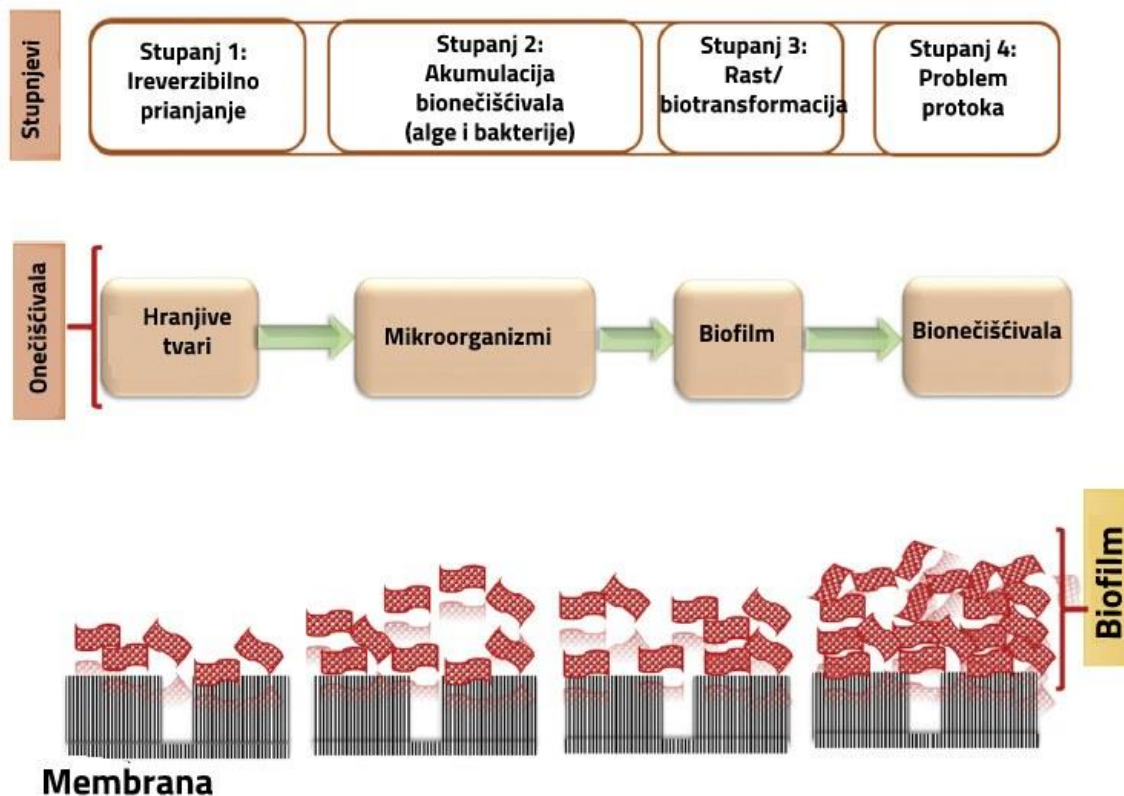


Slika 8. Prikaz anorganskog onečišćivala i SEM slika blokirane membrane

#### 2.4.1.5. Biološko blokiranje

Biološko blokiranje definira se kao nakupljanje algi, biljaka, gljiva, mulja ili mikroorganizama na mokrim površinama membrane, što rezultira formiranjem sluzavog biofilma. Biofilmovi se razvijaju kada bakterije rastu unutar povoljnih uvjeta temperature i hranjivih tvari u jedinicama za obradu vode.

Mogući mehanizam formiranja biološkog blokiranja prikazan je na Slici 9. U stupnju 1, biološka onečišćivala, poput bakterija i alga, prijanjaju na površinu kroz slabe van der Waalsove sile. Ako je povezanost nepovratna, mogu se trajno učvrstiti koristeći strukture stanične adhezije kao što su pili. U drugom stupnju, stanice koje su se učvrstile olakšavaju dolazak više stanica rezerviranjem više različitih mjesta za spajanje i izgradnjom matriksa koja drži biofilm zajedno. Nakon kolonizacije (stupanj 3), biofilm može rasti staničnom diobom. Razvoj je završni stupanj formiranja biofilma i faza u kojoj je biofilm uspostavljen i stanice postaju otpornije na antibiotike [28].

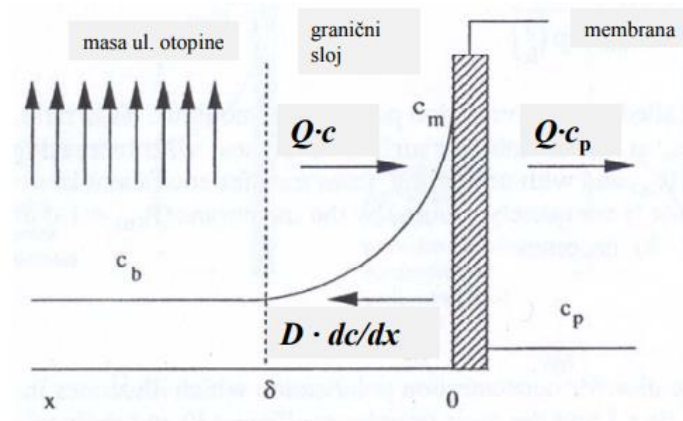


Slika 9. Stupnjevi formiranja biološkog onečišćivala na površini membrane

### 2.4.3. Koncentracijska polarizacija

Riječ je o vrlo nepovoljnom, ali i neizbježnom fenomenu vezanom naročito uz tlačne membranske operacije pri čemu dolazi do 'koncentriranja' otopljene tvari neposredno uz membranu, što ima za posljedicu veći osmotski tlak, te potrebu za većim radnim tlakovima. Dakle, kada pokretačka (pogonska) sila, tj. tlak djeluje na pojnu kapljevину otopljena tvar je (djelomično) zadržana membranom dok otapalo (voda) prolazi kroz membranu. Membrana ima određenu sposobnost zadržavanja otopljene tvari dok otapalo prolazi više ili manje slobodno. To implicira da je koncentracija otopljene tvari u permeatu  $c_p$  manja od koncentracije otopljene tvari u masi otopine,  $c_b$ , što je zapravo temeljni koncept membranske separacije. Zadržane otopljene tvari akumuliraju se neposredno uz membransku površinu gdje se njihova koncentracija postepeno povećava. Takvo stvaranje koncentracije generirat će difuzijski povratni protok natrag u masu otopine, ali nakon nekog vremena uspostaviti će se stacionarni uvjeti ili stanje. Konvektivni protok otopljene tvari prema površini membrane bit će izjednačen s protokom otopljene tvari kroz membranu i difuzijskim protokom s membranske površine natrag u masu otopine. Koncentracijski profil uspostavljen je u graničnom sloju. Pretpostavimo da su uvjeti protoka u ulaznoj struji takvi da je pri udaljenosti

$\delta$  od membranske površine omogućeno potpuno miješanje (koncentracija  $c_b$ ). Ipak tik uz membransku površinu formiran je granični sloj u kojem koncentracija raste i postiže maksimalnu vrijednost na membranskoj površini ( $c_m$ ) (Slika 10).



Slika 10. Shematski prikaz koncentracijske polarizacije, koncentracijski profil u stacionarnom stanju

Posljedice koncentracijske polarizacije su sljedeće:

1. Povećani osmotski tlak uz membransku površinu u odnosu na osmotski tlak u masi otopine,  $\Delta P_{osm}$ , i smanjeni čisti pogonski tlak s obje strane membrane ( $\Delta P - \Delta P_{osm}$ ),
2. Smanjeni protok vode (fluks) kroz membranu,  $Q_w$ ,
3. Smanjeno zadržavanje otopljenih tvari, tj. povećan protok otopljenih tvari kroz membranu,  $Q_s$ , slučaj s nisko molekularnim otopljenim tvarima, tj. solima
4. Povećano zadržavanje otopljenih tvari u slučajevima smjesa makromolekulnih tvari kada koncentracijska polarizacija ima jak utjecaj na selektivnost. Otopljene tvari veće molekularne mase koje su potpuno zadržane formiraju 'drugu' ili dinamičku membranu što rezultira boljim zadržavanjem nisko molekulnih tvari
5. Povećana vjerojatnost prelaženja granice topljivosti umjereno topljivih soli na površini membrane što izaziva mogućnost precipitacije soli izazivajući blokiranje membrane taloženjem kamenca, tzv. anorgansko blokiranje [29].

#### 2.4.4. Mehanizmi blokiranja

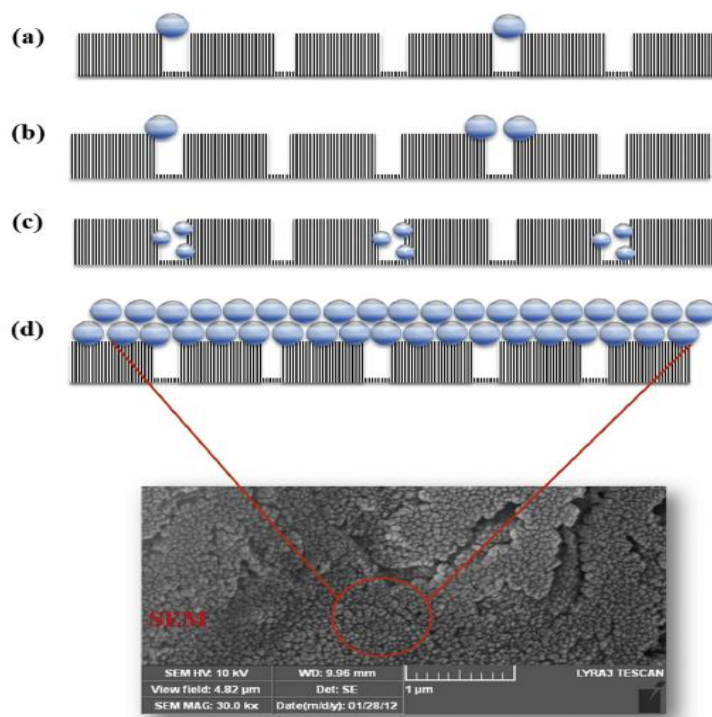
Mehanizmi blokiranja su složeni, međusobno povezani i nisu dobro shvaćeni. Najčešći mehanizmi blokiranja membrana mogu se svrstati u četiri vrste:



1. adsorpcija krute tvari na površini ili unutar pore membrane,
2. formiranjem sloja kolača na površini membrane,
3. blokiranje pora odbijenim otopljenim tvarima i
4. biološko blokiranje uzrokovano mikroorganizmima. [30].

S obzirom na porozne membrane, većina mehanizama onečišćenja je povezana s porama, koja su aktivna područja membrane. Blokiranje dovodi do smanjena broja aktivnih pora. Na temelju toga, mehanizmi blokiranja za porozne membrane mogu se ilustrirati, kao što je prikazano na Slici 11, i klasificirati kao:

- **Kompletno blokiranje pora.** To je uzrokovano česticama većim od veličine pora membrane, koje potpuno blokiraju pore. To dovodi do smanjenja područja aktivne membrane, ovisno o brzini ulazne otopine
- **Djelomično blokiranje pora.** To je uzrokovano dolaskom čestica na površinu koje ga djelomično blokiraju ili prijanjaju na neaktivna područja membrane.
- **Blokiranje unutarnjih pora.** Uzrokovano je česticama manjim od veličine pora, ulaze u pore gdje su adsorbirane ili nataložene na stjenke pora. To ograničava protok permeata i povećava se otpornost membrana zbog smanjena veličine pora. Blokiranje unutarnjih pora je neovisno o brzini ulazne otopine
- **Stvaranje kolača.** Uzrok je čestica, koja ne ulazi u pore, niti blokira pore, umjesto toga, one formiraju kolač na površini membrane. Doprinosi ukupnoj otpornosti, koja postaje otpornost kolača, kao i otpornost same membrane.



Slika 11. Shematski prikaz klasifikacije blokiranja porozne membrane. a) kompletno blokiranje pora ( $n = 2$ ), b) djelomično blokiranje pora ( $n = 1$ ), c) blokiranje unutarnjih pora ( $n = 1,5$ ), d) stvaranje kolača ( $n = 0$ ) s SEM slikom blokirane površine membrane

Mjesta blokiranja mogu biti vanjska i unutarnja. Vanjsko ili površinsko onečišćenje se odnosi na nakupljanje ili stvaranje slojeva nalik na kolač ili gel na površini membrane sa strane ulazne otopine. Blokiranje unutarnjih pora nastaje kada se onečišćivala talože unutar pora djelomičnim blokiranjem (postupno sužavanje pora), a zatim tijekom vremena, potpunim blokiranjem pora. Vanjsko površinsko blokiranje je obično revezibilno i može se očistiti kemikalijama, dok je unutrašnje onečišćenje ili blokiranje pora većinom nepovratno zbog zbijanja onečišćivala i degradacije membrane [31].

Moguć je mehanizam adsorpcije – desorpcije, npr., membrane hidrofobnog poliviniliden fluorida obloženog titanom i fluor-silanom su procijenjeni za izvedbu direktne kontaktne destilacije. Na višim temperaturama ( $50 - 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), humusna kiselina u ulaznoj otopini ima tendenciju da se više razgrađuje, pri čemu nastaje humusna kiselina male molekularne mase koja prodire kroz membranu i otapa se u permeatu. Zbog toga, prodiranje organskih onečišćivala u membrane se može pripisati mehanizmu adsorpciji - desorpciji koji je uzrokovan adsorpcijskom snagom onečišćivala kako slijedi:

1. organsko blokiranje, kao što je humusna kiselina, adsorbira se na površini membrane vezanjem fenolnih i karboksilnih funkcionalnih grupa
2. onečišćivala migriraju, zahvaljujući vodikovoj vezi, nevezne karboksilne i fenolne skupine reagiraju s vodenom parom, što rezultira desorpcijom humusne kiseline s površine membrane i
3. humusna kiselina se adsorbira dalje unutar pora membrane, što olakšava kretanje vodene pare unutar pora.

Prethodna tri koraka ponavljaju se sve dok humusna kiselina ne dosegne unutrašnjost pora. U realnom procesu odvajanja, češća je kombinacija različitih mehanizama i vrsta onečišćivala, što čini sustav složenijim za njihovo sprječavanje [32].

## **2.5. Čišćenje membrana**

Važno je prepoznati vrstu onečišćenja membrane prije odabira odgovarajuće metode čišćenja. Stoga, potrebne su informacije o vrsti procesa i kvalitativne i kvantitativne informacije o struji ulazne otopine i zadržanim komponentama, što daju naznaku vrste onečišćenja. Na primjer, prisutnost visokih koncentracija kalcija ili magnezija u RO ili NF označava anorgansko onečišćenje. Za odabir najprikladnije metode čišćenja potrebne su informacije o instalaciji ili povijesti membrana, a možda u nekim slučajevima i autopsija membrane. Na temelju identifikacije i opažanja, moguće je formulirati raspored čišćenja membrane [28].

### **2.5.1. Klasifikacija metoda čišćenja**

Objavljene su različite metode čišćenja membrana. Ove metode mogu se kategorizirati u pet glavnih kategorija. Jednom kada se utvrdi vrsta membranskog onečišćenja, mogu se koristiti kemikalije za čišćenje da uklone onečišćivala s membrane i vrate membranski protok prije blokiranja membrane. Proizvođači membrana obično isporučuju sredstva za čišćenje koja će se koristiti s membranama. Upozorenja kod uporabe sredstava za čišćenje uključuju ograničenje pH područja. Često korištene kemikalije za čišćenje membrana, uključujući NF i UF membrane u industriji vode, općenito se može svrstati u pet sljedećih klasa [28]:

1. Kiseline, limunska i dušična kiselina, mogu se koristiti za solubilizaciju. Najčešće se koriste za uklanjanje metalnih dioksida iz slojeva onečišćenja na membrani. Kada je membrana zagađena s onečišćivalima poput željezovog oksida, limunska kiselina je učinkovita jer otapa talog željezovog oksida i tvori kompleks s željezom. Štoviše,

kiselina se može koristiti za čišćenje nekih organskih spojeva poput polisaharida i hidroliziranih proteina [33].

2. Baze, koristi se natrijeva lužina za hidrolizu i otapanje. Lužine se koriste za čišćenje membrana koje su zagađene organskim i mikrobnim onečišćivačima. Polisaharidi i proteini mogu se ukloniti s lužinama. Međutim, korištenjem i kiselih i bazičnih otopina rezultiralo je boljim uklanjanjem nataloženih tvari i opravkom hidrofobnih svojstva membrane.
3. Kelatna sredstva, koriste se limunska kiselina i EDTA. Uklanjanje dvovalentnih kationa bilo kiselinama ili kelatnim reagensom, kao što je EDTA, može poboljšati čišćenje organskog onečišćenja
4. Oksidansi i dezinfekcijska sredstva, natrijev hipoklorit (NaOCl) i vodikov peroksid ( $H_2O_2$ ) se koriste za oksidaciju i dezinfekciju. Oksidacija organskih polimera generiraju više funkcionalnih skupina koje sadrže kisik, kao što su ketoni, aldehidi i karboksilne kiseline. Postojanje ovih funkcionalnih skupina povećava hidrofilnost spojeva. Prema tome, oksidacija smanjuje adheziju onečišćivala na membrani.
5. Površinski aktivne tvari, npr. deterdženti mogu se koristiti za emulzifikaciju i disperziju. Mogu formirati micelle s masnoćom, uljem i proteinima u vodi i pomoći u čišćenju membrana, zato jer površinski aktivne tvari imaju i hidrofilne i hidrofobne strukture. Površinski aktivne tvari ometaju hidrofobne interakcije između bakterije i membrane [34].

Biološko blokiranje se smatra jednim od najozbiljnijih oblika onečišćenja membrane, jer kada se formira, biofilm je teško ukloniti. Biološko blokiranje se može smanjiti (1) kontrolom biološkog onečišćenja tijekom korištenja membrane primjenom kontinuiranog ili povremenog uvođenja biocida i (2) uspostavljanje učinkovitog režima sanacije i čišćenja nakon što membrana postane biološki zagađena. Ovisno o vrsti biološkog blokiranja, potrebno je redovito čišćenje membrane. Biološko blokiranje u membranskim procesima može se kontrolirati ili eliminirati na sljedeća tri načina:

1. kontinuirano ili povremeno doziranje biocida,
2. optimiziranje radnih uvjeta, uključujući predobradu ulazne otopine radi smanjenja dostupnosti hranjivih tvari i
3. razvoj novih membrana ili modificiranje postojećih membrana kako bi ih se učinilo manje sklonim blokiranju.

Biološko blokiranje se može kontrolirati i reducirati pomoću kemijskih sredstava (NaOH), kelatnih sredstava, površinski aktivnih tvari i dezinfekcijskih sredstva. Mogu se koristiti i biocidi poput klora, vodikovog peroksida, kloramina, izotiazolina i peroctene kiseline. Uklanjanje biofilma i kontrola mogu se provesti s ozonom, a prevencija biofilma s dezinfekcijom ultraljubičastim svjetlom. Važno je imati na umu da je potrebno ukloniti ili reducirati fosfat iz vode je fosfat vitalna hranjiva tvar za bakterije [28, 40].

## 2.6. Modeli membranskog blokiranja

Otpor blokiranja može se izračunati prema jednadžbi 1:

$$R_f = \frac{\Delta P}{\eta J} - R_m \quad (1)$$

gdje je  $R_f$  = otpor blokiranog sloja ( $m^{-1}$ );  $\Delta P$  = razlika tlakova s obje strane membrane (Pa),  $\eta$  = dinamička viskoznost ( $N s m^{-2}$ ) =  $497 \times 10^{-3} / (T + 42.5)^{1.5}$ ;  $J$  = protok ( $m^3 m^{-2} s^{-1}$ );  $T$  = temperatura na ulazu ( $^{\circ}C$ );  $R_m$  = otpor membrane ( $m^{-1}$ ).

Za karakterizaciju blokiranog sloja bio polimera, specifičnog otpora blokiranja i stlačivosti blokiranja su istraženi na temelju teorije filtracije kolača. To pretpostavlja da su makro otopljene tvari odbijene od čvrstog kolača/gel sloja membrane, koja uzrokuju da otpor blokiranja raste proporcionalno količini onečišćenja koja se doprema na površinu membrane. Prema toj definiciji otpor blokiranog sloja može se izračunati prema jednadžbi 2:

$$R_f = \alpha m_f = \alpha c_f \frac{V}{A} \quad (2)$$

gdje je  $\alpha$  = specifični otpor blokiranja (kolač/gel) (otpor blokiranja po jedinici suhog onečišćenja,  $m kg^{-1}$ );  $m_f$  = suha masa onečišćenja po jedinici površine membrane ( $kg m^{-2}$ );  $c_f$  = koncentracija onečišćenja ( $kg m^{-3}$ );  $V$  = volumen permeata ( $m^3$ );  $A$  = površina membrane ( $m^2$ ).

Mnoga onečišćivala su vrlo stlačiva. Veći tlak stoga rezultira povećanjem gustoće blokiranog (kolač/gel) sloja i time povećanjem  $\alpha$ . Učinak kompresibilnosti može se procijeniti uz pretpostavku specifičnog otpora onečišćenja povećanjem snage kao funkcija ovisnosti snage o tlaku.

$$\alpha = \alpha_0 \Delta P^s \quad (3)$$

Gdje je  $\alpha_0$  = specifični otpor blokiranja (kolač/gel sloj) kod referentnog tlaka ( $\text{m kg}^{-1}$ );  $s$  = koeficijent kompresibilnosti ( $s = 0$  predstavlja da membrana nije stlačena, porast  $s$  predstavlja da je sloj više stlačen)

Koeficijent kompresibilnosti može biti izračunan prema sljedećoj jednadžbi:

$$s = \frac{d(\log \alpha)}{d(\log \Delta P)} \quad (4)$$

### 2.6.1. Analiza mehanizma blokiranja

Mehanizmi blokiranja su važni kod jednoizlazne filtracije pri konstantnom tlaku. Analiziraju se na temelju zakona blokiranja koje je sažeo Hernija. Četiri glavna mehanizma blokiranja su opisana kao kompletno blokiranje ( $n = 2$ ), blokiranje unutarnjih pora ( $n = 1,5$ ), djelomično blokiranje pora ( $n = 1$ ) i filtracija kolača ( $n = 0$ ). Kada se filtracija vrši drugačijim mehanizmima istovremeno,  $n$  može predstavljati njihovu kombinaciju u rasponu između gore navedenih vrijednosti. Općenita jednadžba koja opisuje mehanizme blokiranja je:

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left( \frac{dt}{dV} \right)^n \quad (5)$$

gdje je  $t$  = vrijeme filtracije (s);  $k$  = konstantna brzine koja ovisi o  $n$ ;  $n$  = faktor protoka karakterističan za mehanizam blokiranja [36]. Ova jednadžba se može napisati i kao:

$$-\frac{dJ}{dt} = K_n A^{2-n} J^{3-n} \quad (6)$$

U nedostatku bilo kojeg učinka ukriženog toka, jednadžba 7 može se koristiti za opisivanje utjecaja blokiranja protoka kroz membranu, osim za  $n = 2$ .

$$J = J_0 \left( 1 + K_n \cdot (2 - n)(A \cdot J_0)^{(2-n)} \cdot t \right)^{\frac{1}{n-2}} \quad (7)$$

U ovoj jednadžbi fenomenološki koeficijenti  $n$  i  $K_n$  ovise o mehanizmu blokiranja.

Jednostavnim rječnikom, ako protok teži vrijednosti  $J^*$  za duža vremena, onda je prikladan oblik jednadžbe 6:

$$-\frac{dJ}{dt} = k_n (J - J^*) J^{2-n} \quad (8)$$

gdje je parametar površine uključena u konstantnu koja je sada napisana kao  $k_n$ , a ne kao  $K_n$ . Točnije  $J^*$  se može smatrati protokom "stacionarnog stanja". Jednadžba je točna za mjerenja dužeg perioda vremena (pod pretpostavkom da blokiranje membrane ovisi o jednom mehanizmu), ali u početnim vremenima kad još nije formiran granični sloj,  $J^*$  može imati

drugačiju vrijednost. Ne postoji jednostavna sumarna jednačba za integralnu jednačbu 8 koja se javlja za specifične vrijednosti  $n$ . Rezultirajuće jednačbe, osim one za potpuno blokiranje pora u uvjetima za unakrsni protok ostaju nepromijenjene. One su dane u Tablici 4. Jednačbe su u obliku protoka kao funkcija vremena i stoga ne čudi da je to općenito ispitivanje protoka u odnosu na vrijeme ( $dJ/dt$ ) koje imaju utvrđene vrijednosti za  $n$ . Korisnost izračuna otpora i njegove derivacije prikazana je za mehanizme blokiranja pora i stvaranja kolača, kao i prijelaze između njih, ovom metodom. Nađeno je da je korisno ispitati  $R(t)$  i  $dR(t)/d(t)$  krivuljama i to je ilustrirano ispitivanjem nekim podacima uljnih voda za mikrofiltracijske membrane u rasponu vremena do 25 min. Raspon vremena bio je ograničen jer nije bio odobren rok za uklanjanje. Nakon toga, jednačba 8 je ponovno napisana s parametrom otpora ( $R=\Delta P/J$ ), koji daje:

$$\frac{d^2R}{dt^2} = \frac{K_n \Delta P}{J^{(n-1)}} ((1-n)J + J^*) \frac{dJ}{dt} \quad (9)$$

Za  $n = 0$ , ili  $n = 1$ , desna strana jednačbe 9 će biti pozitivna pomnožena s  $dJ/dt$ . Sam  $dJ/dt$  će biti negativan, za vrijeme pada protoka, cijela desna strana jednačbe 9 će biti negativna. Tako da graf  $dR(t)/dt$  u odnosu na vrijeme će uvijek imati negativan gradijent, ako  $n$  ima vrijednost 0 ili 1. Za veće vrijednosti  $n$  cijela jednačba 9 će biti pozitivna ako je  $J > (J^*/(n-1))$ .

Tablica 4. Mehanizam blokiranja, pozadina fenomena, utjecaj prijenosa mase i jednadžbe

Mehanizam blokiranja	$n$	Pozadina fenomena	Jednadžba jednoizlazni tok	Jednadžba za ukriženi tok
Kompletno blokiranje pora	2	Čestice veće od veličine pora, blokiranje pora	$J = J_0 \exp(-k_b t)$	$J = (J_0 - J^*) \exp(-k_2 t) + J^*$
Blokiranje unutarnjih pora	1,5	Čestice manje od veličine pora, ulaze u pore i tamu su adsorbirane ili nataložene na površini pora	$J = J_0 \cdot \left(1 + \frac{1}{2} \cdot K_s (A \cdot J_0)^{0.5} \cdot t\right)^{-2}$	Ista kao i za jednoizlazni protok
Djelomično blokiranje pora	1	Sve čestice koje dospiju u pore mogu je zatvoriti tijekom vremena. Čestice također mogu premostiti pore ili lijepiti se na aktivni dio membrane	$J = J_0 \cdot (1 + K_i \cdot (A \cdot J_0) \cdot t)^{-1}$	$J = \frac{J^*}{\left[1 - \left(\frac{J_0 - J^*}{J_0}\right) \exp(-J^* k_1 t)\right]}$
Stvaranja kolača	0	Stvaranje kolača na površini membrane, čestice ne ulaze u pore	$J = J_0 \cdot (1 + 2 \cdot K_c \cdot (A \cdot J_0)^2 \cdot t)^{-0.5}$	$k_0 t = \frac{1}{J^{*2}} \left[ \ln \left( \frac{J}{J_0} \cdot \frac{(J_0 - J^*)}{(J - J^*)} \right) - J^* \left( \frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} \right) \right]$

Dok je upotreba krivulje  $dR(t)/dt$  vs  $t$  korisna metoda za provjeru ako je  $n > 1$  za ranija vremena, razlikovanje za  $n$  između  $n = 0$  i  $n = 1$  je često teško, bez obzira gleda li se parametar  $J(t)$  ili  $R(t)$ . S dobro definiranim sustavom i dostupnim podacima u intervalima od 10 – 20 sekundi, dobivanje diferencijalnih podataka je korisna, ali nova integralna metoda ima brojne prednosti. Nadalje primjenjiva je i na ukriženi tok kao i na jednoizlazni tok. Novi pristup "vrijeme-protok-volumen permeata" (engl. "time-flux-volume of permeate") daje generičku, sustavnu i robusnu metodu za određivanje modela blokiranja, uključujući robusnu metodu za lako određivanje promjene mehanizma blokiranja [37].



### 3. Eksperimentalni dio

#### 3.1. Materijali

Za proučavanje blokiranja korištena je pripremljena otopina volumena 3 dm<sup>3</sup> koja se sastojala od natrijeve soli alginatne kiseline (proizvođač *Gletham Life sciences*), natrijevog klorida (proizvođač *Fluka Chemika*), natrijevog hidrogen karbonata (proizvođač *VWR Chemicals*), kalcijevog klorida (proizvođač *Riedel-de Haen*)

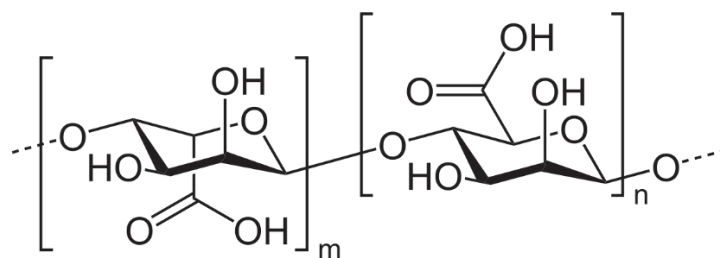
#### 3.2. Alginatna kiselina

Alginatna kiselina, koja se još naziva algin, je polisaharid široko rasprostranjen u staničnim stjenkama smeđih algi koje su hidrofilne i kad hidriraju, stvaraju viskoznu gumu. Njezine soli s metalima kao što su natrij i kalcij zovu se alginati. To je značajna komponenta biofilmova koje proizvodi bakterija *Pseudomonas aeruginosa*, glavni patogen koji se nalazi u plućima nekih ljudi koji imaju cističnu fibrozu [38]. Biofilm i *P. aeruginosa* imaju visoku otpornost na antibiotike [39] i podložni su inhibiciji od strane makrofaga. Boja mu se kreće od bijele do žućkasto – smeđe. Prodaje se u filametoznim, zrnatim ili praškastim oblicima [40].

Alginatna kiselina je linearni kopolimer s homopolimernim blokovima 1,4 vezanim  $\beta$  - D- manurona (M) i njegovih C-5 epimernih  $\alpha$ -L-guluronatnih (G) ostataka, kovalentno vezanih zajedno u različitim sekvencama ili blokovima. Monomeri se mogu pojaviti u homopolimernim blokovima uzastopnih G-ostataka (G-blokova), uzastopnih M-ostataka (M - Blokovi) ili naizmjeničnih M i G-ostataka (MG-blokovi). Osnovna svojstva alginatne kiseline prikazani su u Tablici 5, a njezina struktura na Slici 12 [41].

Tablica 5. Osnovna svojstva alginatne kiseline

Svojstva	
<b>Kemijska formula</b>	(C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>n</sub>
<b>Molarna masa (g/mol)</b>	10 000 – 600 000
<b>Izgled</b>	Bijeli do žuti, vlaknasti prah
<b>Gustoća (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,601
<b>Kiselost (pKa)</b>	1,5 – 3,5



Slika 12. Struktura Alginatne kiseline

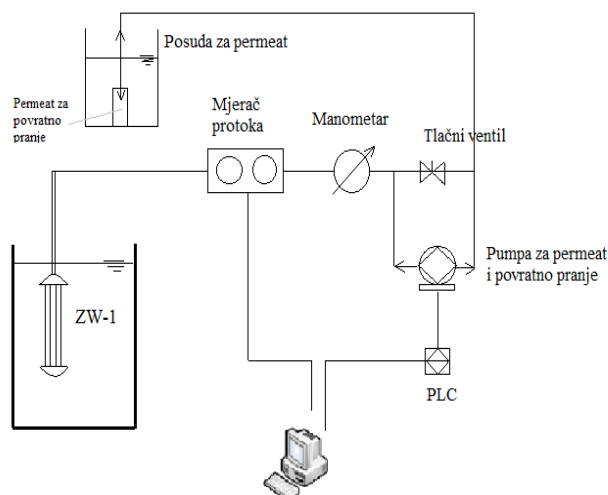
### 3.3. Uređaji za mjerenje

#### 3.3.1. Ultrafiltracija membranom u obliku šupljih vlakana (ZW - 1)

Ispitivanje je provedeno UF membranom u obliku šupljih vlakana, model ZeeWeed 1 (ZW - 1), proizvođača GE Water & Process Technologies (Mađarska) površine 0,046 m<sup>2</sup> i nominalne veličine pora 0,02 μm s ukupnom efektivnom površinom od 0,047 m<sup>2</sup>. Navedena membrana pruža visoku mehaničku stabilnost i otpornost na razne kemikalije te se često primjenjuje za optimalno uklanjanje čestica, bakterija i virusa. U Tablici 6. prikazane su karakteristike membrane deklarirane od proizvođača [42, 43]. Shematski prikaz laboratorijskog uređaja dan je na Slici (13.a), a na Slici (13.b) prikazana je slika korištenog laboratorijskog uređaja.

Tablica 6. Nazivne karakteristike ZeeWeed – 1 modula

<b>Radni tlak (kPa)</b>	10-50
<b>Maksimalna radna temperature i temperature čišćenja (°C)</b>	40
<b>Dozvoljena pH vrijednost</b>	5 - 9
<b>Promjer pora (μm)</b>	0,02
<b>Dozvoljena pH vrijednost prilikom čišćenja</b>	2,0 - 10,5
<b>Maksimum izloženosti OCl<sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	1000
<b>Dozvoljen fluks (m<sup>3</sup> dan<sup>-1</sup>)</b>	55 - 110
<b>Materijal</b>	poli(viniliden-fluorid) (PVDF)
<b>MWCO (Da)</b>	200 000



Slika 13. a) Shematski i b) slikovni prikaz laboratorijskog uređaja

U radu se koristio pH metar za namještanje pripremljene otopine na  $\text{pH} = 4$ ,  $\text{pH} = 6$  i  $\text{pH} = 8$ , otopinama HCl i NaOH koncentracije  $c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ . U izradi rada korišten je pH metar Schott CG 842 (Njemačka).

Pomoću konduktometra mjerila se vodljivost ulaznih otopina pri različitim pH vrijednosti. Koristio se konduktometar Shott-Lab 960 (Njemačka).

### 3.4. Čišćenje membrane

Za čišćenje membrane korišteno je komercijalno kemijsko sredstvo PermaClean 99 (PC99), proizvođač Nalco, Nizozemska. PC99 je alkalni spoj (5 - 10% tetra-kalijev pirofosfat, 5 - 10% kalijev hidroksid) koji se sastoji od sredstva za raspršivanje i anorganskih komponenti s amfoternim tenzidima za uklanjanje organskih ostataka i bioloških onečišćavala [44].

### 3.5. Opis rada s ultrafiltracijskom membranom u obliku šupljih vlakana (ZW - 1)

U radu korišten je sustav koji je sastoji od  $750 \text{ mg dm}^{-3}$  alginata,  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  (mM) natrijevog hidrogen karbonata ( $\text{NaHCO}_3$ ),  $9 \text{ mM}$  natrijevog klorida ( $\text{NaCl}$ ) i kalcijevog klorida ( $\text{CaCl}_2$ ) koncentracija  $0,5 \text{ mM}$ ,  $1 \text{ mM}$ ,  $2 \text{ mM}$ ,  $4 \text{ mM}$ , otopljenih u  $3 \text{ dm}^3$  demineralizirane vode pri čemu se svaka pojedina koncentracijska razina  $\text{CaCl}_2$  mjerila tri puta za tri različite pH vrijednosti ( $\text{pH} = 4$ ,  $\text{pH} = 6$  i  $\text{pH} = 8$ ). Sva mjerenja provodila su se 1 h. Također ispitano je blokiranje membrane s  $750 \text{ mg dm}^{-3}$  alginata kao i koncentracija

alginata iste koncentracije sa solima u sustavu (1 mM NaHCO<sub>3</sub> i 9 mM NaCl-a) tri različite pH vrijednosti. Nakon toga ispitano je blokiranje 1 mM CaCl<sub>2</sub> s 1 mM NaHCO<sub>3</sub> i 9 mM NaCl s 450 mg dm<sup>-3</sup> alginata i 150 mg dm<sup>-3</sup> alginata sa solima iste koncentracije kod pH = 6. Vrijednosti pH otopina se postizala otopinama 0,5 M HCl i 0,5 M NaOH. Prilikom određivanja blokiranja membrane, određena je električna provodnost svih otopina, a rezultati mjerenja prikazani su Tablicama 7, 8, 9 i 10. Parametri procesa mjereni su pomoću mjerača protoka (Cole Parmer, C3290843) spojenog na računalo, a protok je mjeran u intervalima od 1 min. Čišćenje ZW - 1 membrane se izvodilo komercijalnim sredstvom za čišćenje 2% otopinom PC99 sljedećim postupkom:

- 15 minuta '*outside - in*' protokom u PC99
- 15 minuta povratnim pranjem u PC99
- 15 minuta demineralizirana voda + ispiranje membrane
- 15 minuta u demineraliziranoj vodi '*inside - out*' protokom

Tablica 7. Vrijednosti provodnosti dobivenih mjerenjem pojne kapljevine s 1 mM NaHCO<sub>3</sub> + 9 mM NaCl

$\gamma(\text{algamat}) = 750 \text{ mg dm}^{-3}$	$\kappa/\mu\text{S cm}^{-1}$
<b>pH = 4</b>	<b>1313</b>
<b>pH = 6</b>	<b>1243</b>
<b>pH = 8</b>	<b>1224</b>

Tablica 8. Vrijednosti provodnosti dobivenih mjerenjem pojne kapljevine s 1 mM NaHCO<sub>3</sub> + 9 mM NaCl + 1 mM CaCl<sub>2</sub>

$\gamma(\text{alginat}) = 450 \text{ mg dm}^{-3}$	$\kappa/\mu\text{S cm}^{-1}$	$\gamma(\text{alginat}) = 150 \text{ mg dm}^{-3}$	$\kappa/\mu\text{S cm}^{-1}$
<b>pH = 6</b>	<b>1430</b>	<b>pH = 6</b>	<b>1401</b>

Tablica 9. Vrijednosti provodnosti dobivenih mjerenjem pojne kapljevine s  $750 \text{ mg dm}^{-3}$

alginata + 1 mM  $\text{NaHCO}_3$  + 9 mM  $\text{NaCl}$

$c(\text{CaCl}_2)/\text{mM}$		$\kappa/\mu\text{S cm}^{-1}$
<b>0,5</b>	<b>pH = 4</b>	<b>1386</b>
	<b>pH = 6</b>	<b>1332</b>
	<b>pH = 8</b>	<b>1324</b>
<b>1</b>	<b>pH = 4</b>	<b>1479</b>
	<b>pH = 6</b>	<b>1443</b>
	<b>pH = 8</b>	<b>1413</b>
<b>2</b>	<b>pH = 4</b>	<b>1678</b>
	<b>pH = 6</b>	<b>1622</b>
	<b>pH = 8</b>	<b>1582</b>
<b>4</b>	<b>pH = 4</b>	<b>2060</b>
	<b>pH = 6</b>	<b>2000</b>
	<b>pH = 8</b>	<b>1986</b>

Tablica 10. Vrijednosti provodnosti dobivenih mjerenjem pojne kapljevine s

$750 \text{ mg dm}^{-3}$  alginata

$\kappa/\mu\text{S cm}^{-1}$	
<b>pH = 4</b>	<b>116,1</b>
<b>pH = 6</b>	<b>84,1</b>
<b>pH = 8</b>	<b>90,8</b>

## 4. Rezultati i rasprava

Rezultati blokiranja ultrafiltracijske ZW-1 membrane prikazani su u Tablicama 10, 11, 12 i 13. U Tablici 10 prikazani su rezultati mjerenja soli sa kalcijevim kloridom u vremenu od 1 h, početni protoci su iznosili u rasponu od  $20,98 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  do  $31,47 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , u Tablici vidimo da je najveće blokiranje membrane postignuto kod  $1 \text{ mM CaCl}_2$  u blago kiselim uvjetima ( $\text{pH} = 6$ ) (0,20), s druge strane najmanje blokiranje membrane kod  $4 \text{ mM CaCl}_2$  u istim uvjetima ( $\text{pH} = 6$ ) (0,49). Nadalje, s obzirom na koncentraciju kalcijeva klorida vidljivo je da porastom koncentracije blokiranje membrane pada. Kod  $\text{pH}$  prema rezultatima je dobiveno kako u kiselim uvjetima ( $\text{pH} = 4$ ) blokiranje membrane je veće.

Tablica 10. Vrijednosti početnih protoka ( $t = 0$ ), protoka u 60 min i normaliziranog protoka (%) s  $750 \text{ mg dm}^{-3}$  alginata,  $1 \text{ mM NaHCO}_3$  i  $9 \text{ mM NaCl}$

	$c(\text{CaCl}_2)/\text{mM}$	Protok u vremenu $t = 0$ ( $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ )	Protok u 60 min ( $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ )	Normalizirani protok (%)
<b>pH = 4</b>	<b>0,5</b>	24,03	6,72	0,28
	<b>1</b>	28,63	7,54	0,26
	<b>2</b>	24,64	6,43	0,26
	<b>4</b>	29,52	9,20	0,31
<b>pH = 6</b>	<b>0,5</b>	28,25	7,94	0,28
	<b>1</b>	28,77	5,86	0,20
	<b>2</b>	27,91	7,49	0,26
	<b>4</b>	26,46	13,06	0,49
<b>pH = 8</b>	<b>0,5</b>	22,41	6,90	0,31
	<b>1</b>	26,17	5,88	0,22
	<b>2</b>	20,98	8,99	0,42
	<b>4</b>	31,47	9,53	0,30

U Tablici 11 prikazani su rezultati blokiranja membrane sa solima i alginatnom kiselinom ali bez kalcijeva korida, početni protoci iznose u rasponu od  $20,84 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  do  $27,24 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , identično rezultatima u tablici 10 najmanje blokiranje membrane je dobiveno u blago kiselim uvjetima ( $\text{pH} = 6$ )

Tablica 11. Vrijednosti početnih protoka ( $t = 0$ ), protoka u 60 min i normaliziranog protoka (%) s 1mM NaHCO<sub>3</sub> + 9 mM NaCl

$\gamma(\text{alginat}) = 750 \text{ mg dm}^{-3}$	Protok u vremenu $t = 0$ (cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )	Protok u 60 min (cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )	Normalizirani protok (%)
<b>pH = 4</b>	20,84	8,28	0,39
<b>pH = 6</b>	25,87	12,71	0,49
<b>pH = 8</b>	27,24	10,35	0,38

U Tablici 12 prikazani su rezultati blokiranja membrane s 750 mg dm<sup>-3</sup> alginatne kiseline (bez soli i kalcijeva klorida), početni protoci su slični dobivenim u Tablicama 10 i 11., ali zato normalizirani veći što znači da je blokiranje membrane manje što uvjeti mjerenja lužnatiji.

Tablica 12. Vrijednosti početnih protoka ( $t = 0$ ), protoka u 60 min i normaliziranog protoka (%) s 750 mg dm<sup>-3</sup> alginata

	Protok u vremenu $t = 0$ (cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )	Protok u 60 min (cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )	Normalizirani protok (%)
<b>pH = 4</b>	22,18	7,60	0,34
<b>pH = 6</b>	17,52	7,70	0,44
<b>pH = 8</b>	21,30	11,61	0,54

U Tablici 13 prikazana je utjecaj koncentracije alginatne kiseline u istim uvjetima (soli iste koncentracije, ista vrijednost pH otopine). Koncentracija alginatne kiseline je iznosila 750 mg dm<sup>-3</sup>, 450 mg dm<sup>-3</sup> i 150 mg dm<sup>-3</sup>. Početni protoci su slični (Tablica 13), međutim normalizirani protoci ( $J/J_0$ ) se razlikuju, a posljedica je kako koncentracija alginatne kiseline pada blokiranje membrane je manje.

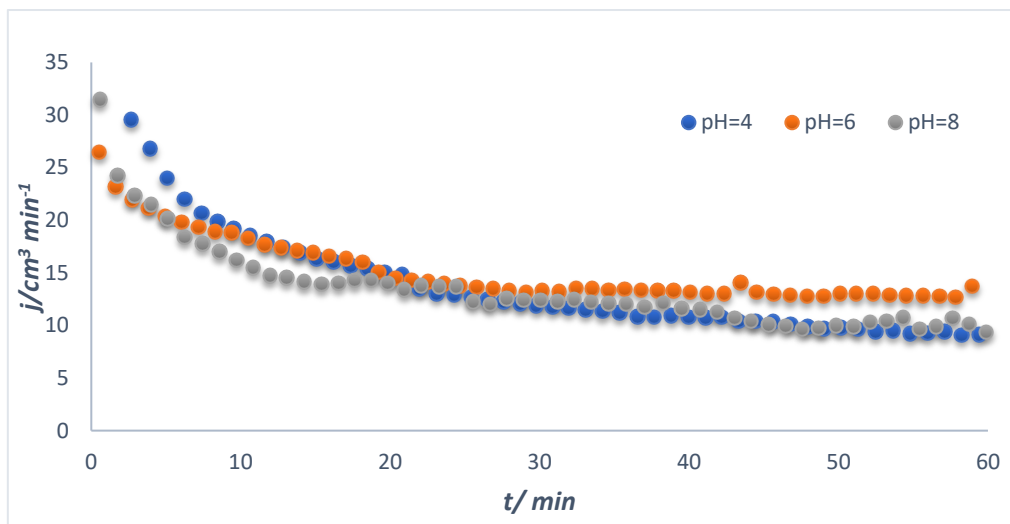
Tablica 13. Vrijednosti početnih protoka ( $t = 0$ ), protoka u 60 min i normaliziranog protoka (%) s 1 mM NaHCO<sub>3</sub> + 9 mM NaCl + 1 mM CaCl<sub>2</sub>

$\gamma(\text{alginat}) = 750 \text{ mg dm}^{-3}$	Protok u vremenu $t = 0$ ( $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ )	Protok u 60 min ( $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ )	Normalizirani protok (%)
pH = 6	28,77	5,89	0,20
$\gamma(\text{alginat}) = 450 \text{ mg dm}^{-3}$	Protok u vremenu $t = 0$ ( $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ )	Protok u 60 min ( $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ )	Normalizirani protok (%)
pH = 6	24,20	7,12	0,29
$\gamma(\text{alginat}) = 150 \text{ mg dm}^{-3}$	Protok u vremenu $t = 0$ ( $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ )	Protok u 60 min ( $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ )	Normalizirani protok (%)
pH = 6	27,45	15,82	0,57

Dobiveni su padovi protoka u svim mjerenjima, iako nema jasne korelacije može se utvrditi da povećanjem koncentracije kalcijevog klorida, blokiranje ultrafiltracijske membrane jače. Prema rezultatima, može se zaključiti da je veće blokiranje pri pH = 4 (Slika 14 i 15.). U mjerenjima bez kalcijevog klorida (-s alginatom i solima) blokiranje membrane je bilo u načelu manje. Nadalje, u mjerenjima s alginatom normalizirani protoci u vremenu od sat vremena su veći, što znači da je smanjeno blokiranje membrana (Tablica 12). U mjerenjima se proučavao utjecaj koncentracije alginata na blokiranje ultrafiltracijske membrane, konkretno koncentracije alginata su iznosile 750 mg dm<sup>-3</sup>, 450 mg dm<sup>-3</sup> i 150 mg dm<sup>-3</sup> pri pH = 6 u kojem je vidljivo da povećanjem koncentracije alginata normalizirani protok ( $J/J_0$ ) se smanjuje, a blokiranje ultrafiltracijske membrane je veće (Tablica 13 i Slika 16). U mjerenjima bez kalcijevog klorida dobiveni rezultati upućuju da je normalizirani protok veći, blokiranje membrane manje (Tablica 11 i Slika 17.).

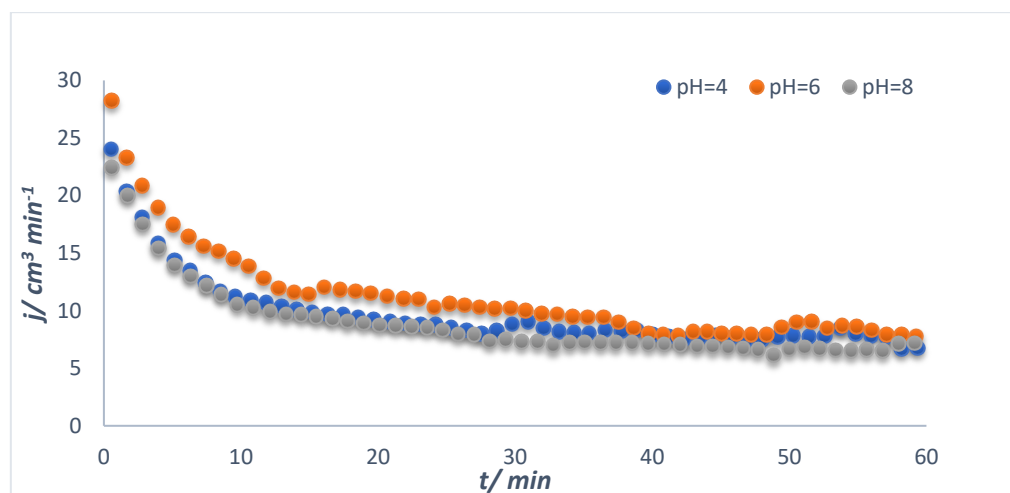
Na Slici 14 prikazan je graf pada protoka kao funkcija vremena za otopinu koja se sastoji od 750 mg dm<sup>-3</sup> alginata, 1 mM NaHCO<sub>3</sub>, 9 mM NaCl i 4 mM CaCl<sub>2</sub> pri a) pH = 4, b) pH = 6, c) pH = 8. Iz grafa je vidljivo kako najveći početni protok ima otopina u lužnatim uvjetima (pH = 8) te iznosi 31,47 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, zatim otopina u kiselim uvjetima 29,52 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, dok je najmanji početni protok u otopini u blago kiseloj sredini (pH = 6) te iznosi 26,46 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, protoci u stacionarnim uvjetima ( $J^*$ ) su postignuti u 20 min za otopinu pH = 6, i u 30 min za otopine pH = 4 i pH = 8, prema dobivenim normaliziranim protocima blokiranje membrane je gotovo identično, što znači da za koncentraciju CaCl<sub>2</sub> od 4 mM pH otopine nema utjecaj.





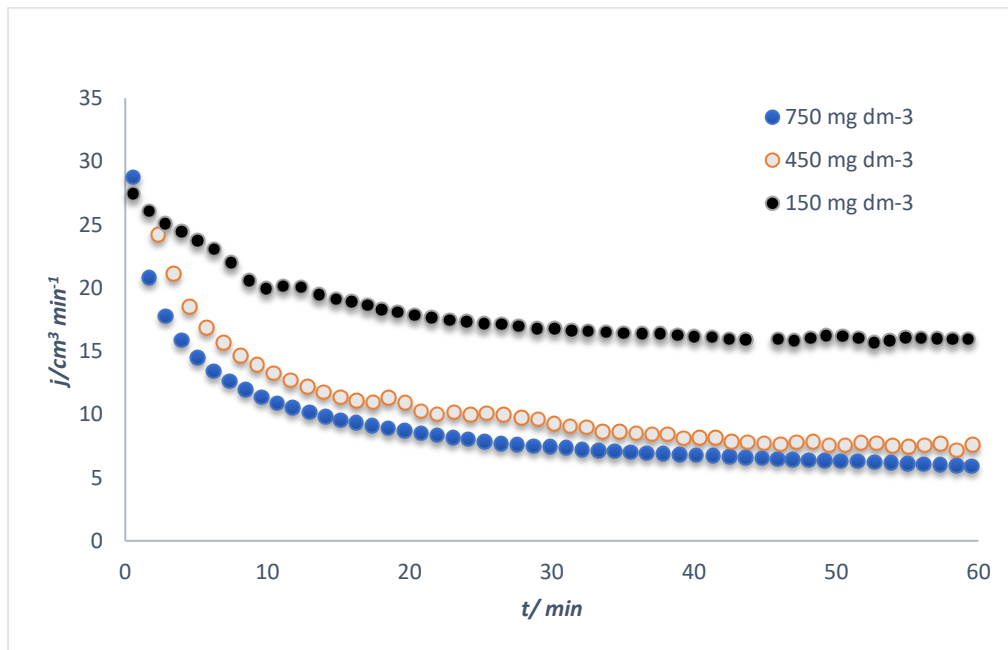
Slika 14. Graf pada protoka kao funkcija vremena za otopinu koja se sastoji od  $750 \text{ mg dm}^{-3}$  alginata,  $1 \text{ mM NaHCO}_3$ ,  $9 \text{ mM NaCl}$  i  $4 \text{ mM CaCl}_2$  pri a)  $\text{pH} = 4$ , b)  $\text{pH} = 6$ , c)  $\text{pH} = 8$

Na Slici 15 prikazan je graf pada protoka kao funkcije vremena za otopinu identičnoj na Slici 14, osim koncentracije kalcijeva klorida koja je iznosila  $0,5 \text{ mM}$ , najveći početni protok ima otopina u blago kiselom mediju ( $28,25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ), a najmanji u kiselom mediju ( $24,03 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ), protok u stacionarnim uvjetima ( $J^*$ ) je postignut oko 25 min, s obzirom da su vrijednosti normaliziranog protoka slične ( $0,28 - 0,31$ ),  $\text{pH}$  otopine nema utjecaja na blokiranje membrane. Također krivulja  $\text{pH} = 6$  ima najmanji pad protoka sa nešto većim vrijednostima protoka.



Slika 15. Graf pada protoka kao funkcija vremena za otopinu koja se sastoji od  $750 \text{ mg dm}^{-3}$  alginata,  $1 \text{ mM NaHCO}_3$ ,  $9 \text{ mM NaCl}$  i  $0,5 \text{ mM CaCl}_2$  pri a)  $\text{pH} = 4$ , b)  $\text{pH} = 6$ , c)  $\text{pH} = 8$

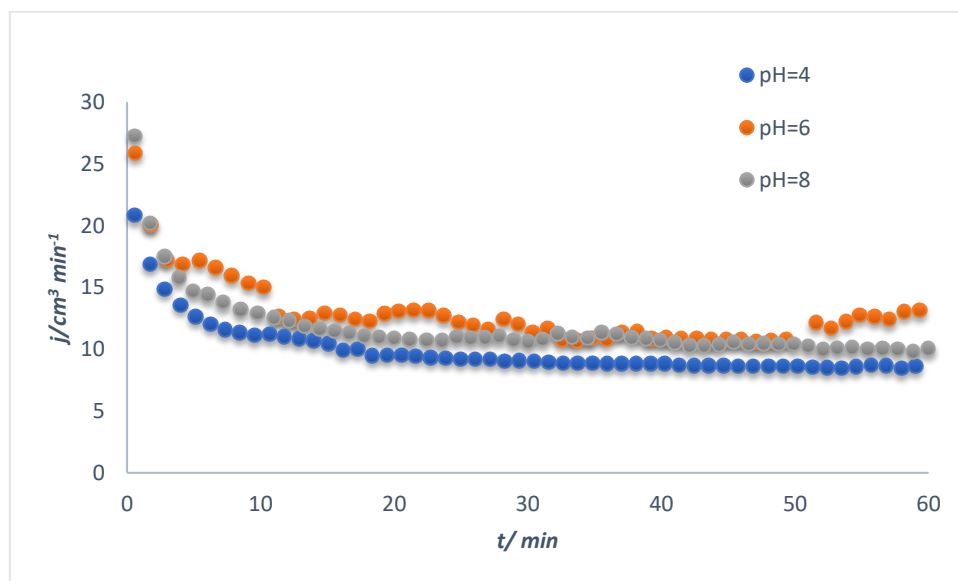
Na Slici 16 prikazan je graf pada protoka kao funkcije vremena u kojoj je ispitivan utjecaj različitih koncentracija alginatne kiseline ( $750 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $450 \text{ mg dm}^{-3}$  i  $150 \text{ mg dm}^{-3}$ ) s konstantnim koncentracijama soli ( $1 \text{ mM NaHCO}_3$  i  $9 \text{ mM NaCl}$ ) u blago kiselim uvjetima ( $\text{pH} = 6$ ). Na grafu je vidljivo kako povećanjem koncentracije alginatne kiseline, pad protoka je veći. Za koncentraciju alginatne kiseline od  $150 \text{ mg dm}^{-3}$  normalizirani protok je najveći ( $0,57$ ), što znači da je blokiranje membrane najmanje, suprotno tome kod koncentracije alginatne kiseline od  $750 \text{ mg dm}^{-3}$  normalizirani protok iznosi  $0,20$ . Nadalje, krivulje koncentracija od  $450$  i  $750 \text{ mg dm}^{-3}$  su sličnog izgleda jer je utjecaj daljnjeg povećanja koncentracije alginatne kiseline na blokiranje membrane smanjen. Stacionarni protok ( $J^*$ ) je uspostavljen u  $10 \text{ min}$  za koncentraciju alginatne kiseline od  $150 \text{ mg dm}^{-3}$ , i u  $15 \text{ min}$  za koncentraciju od  $450 \text{ mg dm}^{-3}$  odnosno  $750 \text{ mg dm}^{-3}$ .



Slika 16. Graf pada protoka kao funkcija vremena za otopinu koja se sastoji od  $1 \text{ mM NaHCO}_3$ ,  $9 \text{ mM NaCl}$  i  $1 \text{ mM CaCl}_2$  pri  $\text{pH} = 6$  a.)  $750 \text{ mg dm}^{-3}$  alginata, b.)  $450 \text{ mg dm}^{-3}$  alginata i c.)  $150 \text{ mg dm}^{-3}$  alginata

Na Slici 17 prikazan je graf pada protok kao funkcija vremena za otopinu koja se sastoji od  $750 \text{ mg dm}^{-3}$  alginata s solima ( $1 \text{ mM NaHCO}_3$  i  $9 \text{ mM NaCl}$ ), bez kalcijeva klorida. Najveći početni protok je imala otopina u lužnatim uvjetima ( $\text{pH} = 8$ ) te iznosi  $27,24 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , a najmanji u kiselim uvjetima ( $\text{pH} = 4$ )  $20,84 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Najmanje blokiranje membrane je u blago kiselim uvjetima ( $\text{pH} = 6$ ) gdje je normalizirani protok iznosio  $0,49$ , dok u kiselim i

lužnatim uvjetima (pH = 4 i pH = 8) blokiranje membrane je veće (normalizirani protok je 0,39 odnosno 0,38). Stacionarni protok ( $J^*$ ) je postignut u 10 min.



Slika 17. Graf pada protoka kao funkcija vremena za otopinu koja se sastoji od 750 mg  $dm^{-3}$  alginata, 1 mM  $NaHCO_3$ , 9 mM  $NaCl$  pri a) pH = 4, b) pH = 6, c) pH = 8

U Tablicama 14 i 15 prikazani su podaci za normalizirani protok u 60 min, koncentraciju kalcija i pH kao grafički prikaz ovisnosti protoka o koncentraciji i pH (Slika 18 i 19).

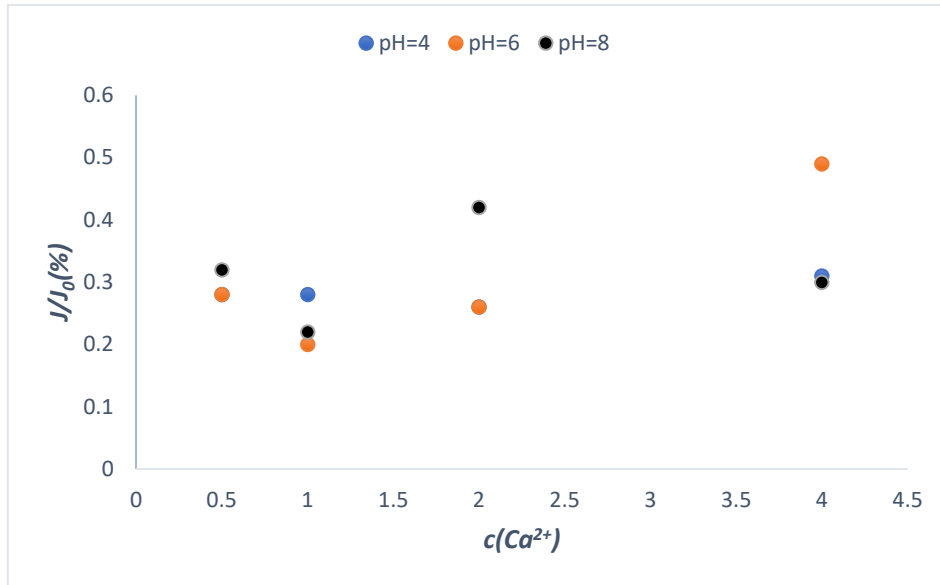
Tablica 15. Vrijednosti normaliziranih protoka u 60 min pri različitim koncentracijama kalcija u ispitivanoj otopini

pH	$c(Ca^{2+}) = 0,5 \text{ mM}$	$c(Ca^{2+}) = 1 \text{ mM}$	$c(Ca^{2+}) = 2 \text{ mM}$	$c(Ca^{2+}) = 4 \text{ mM}$
4	0,28	0,28	0,26	0,31
6	0,28	0,20	0,26	0,49
8	0,32	0,22	0,42	0,30

Tablica 14. Vrijednosti normaliziranih protoka u 60 min pri različitim vrijednostima pH ispitivane otopine

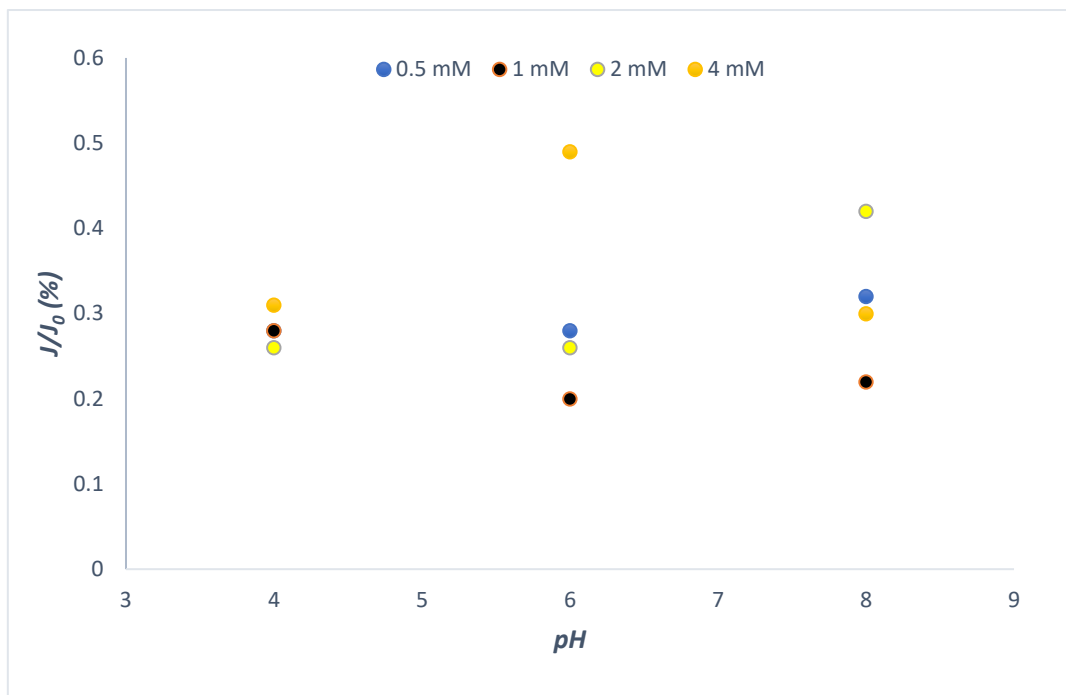
$c(Ca^{2+})/ \text{mM}$	pH = 4	pH = 6	pH = 8
0,5	0,28	0,28	0,32
1	0,28	0,20	0,22
2	0,26	0,26	0,42
4	0,31	0,49	0,30

Na Slici 18 može se vidjeti kako u lužnatom području porastom koncentracije kalcija vrijednost normaliziranog protoka kod  $\text{pH} = 8$  pada u intervalu od 0,5 mM do 1 mM  $\text{CaCl}_2$ , zatim raste u intervalu od 1 mM do 2 mM  $\text{CaCl}_2$ , i na kraju pada u intervalu od 2 mM do 4 mM  $\text{CaCl}_2$  odnosu na ostale pH vrijednosti, u ispitivanoj otopini pH u slabo kiselom području ( $\text{pH} = 6$ ) u intervalu od 0,5 mM do 1 mM  $\text{CaCl}_2$  normalizirani protok pada, zatim raste jače prema većim koncentracijama kalcijeva klorida, u kiselom području ( $\text{pH} = 4$ ) vrijednost normaliziranog protoka je približno ista.



Slika 18. Graf normaliziranog protoka kao funkcija koncentracije kalcija

Na Slici 19 prikazan je graf ovisnosti normaliziranog protoka o pH ispitivane otopine, gdje kod koncentracije kalcija od 4 mM ima paraboličnu ovisnost o pH otopine ( $a < 0$ ), kod koncentracije kalcija od 1 mM graf pokazuje paraboličnu ovisnost o pH otopine ( $a > 0$ ), dok za koncentracije kalcija od 0,5 mM (blagi) i 2 mM (jače) vidljiv je porast normaliziranog protoka s porastom pH otopine.

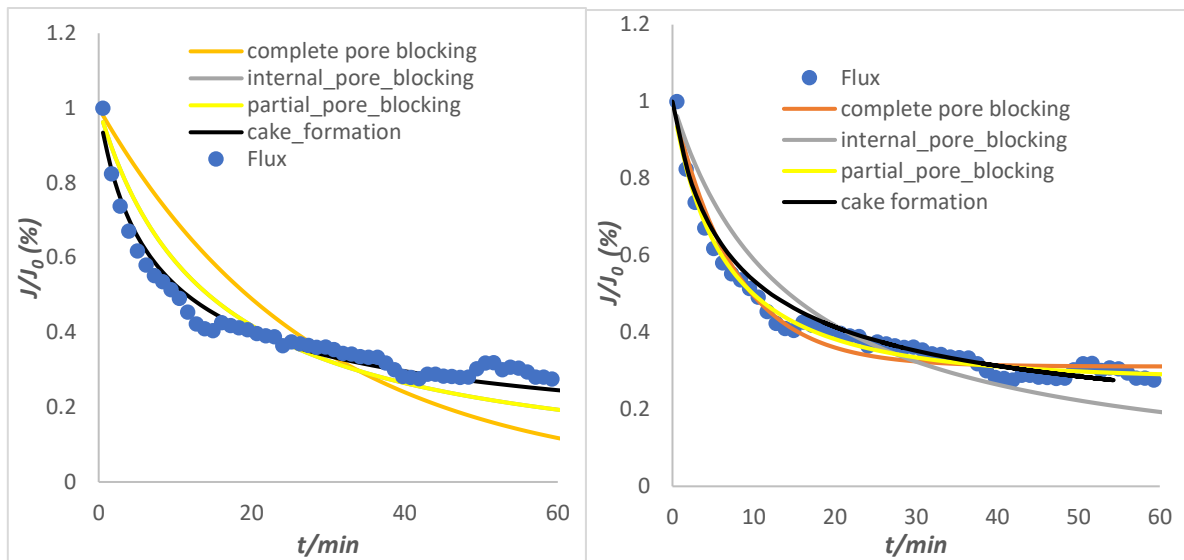


Slika 19. Graf normaliziranog protoka kao funkcija pH ispitivane otopine

#### 4.1. Modeliranje blokiranjem ultrafiltracijske membrane

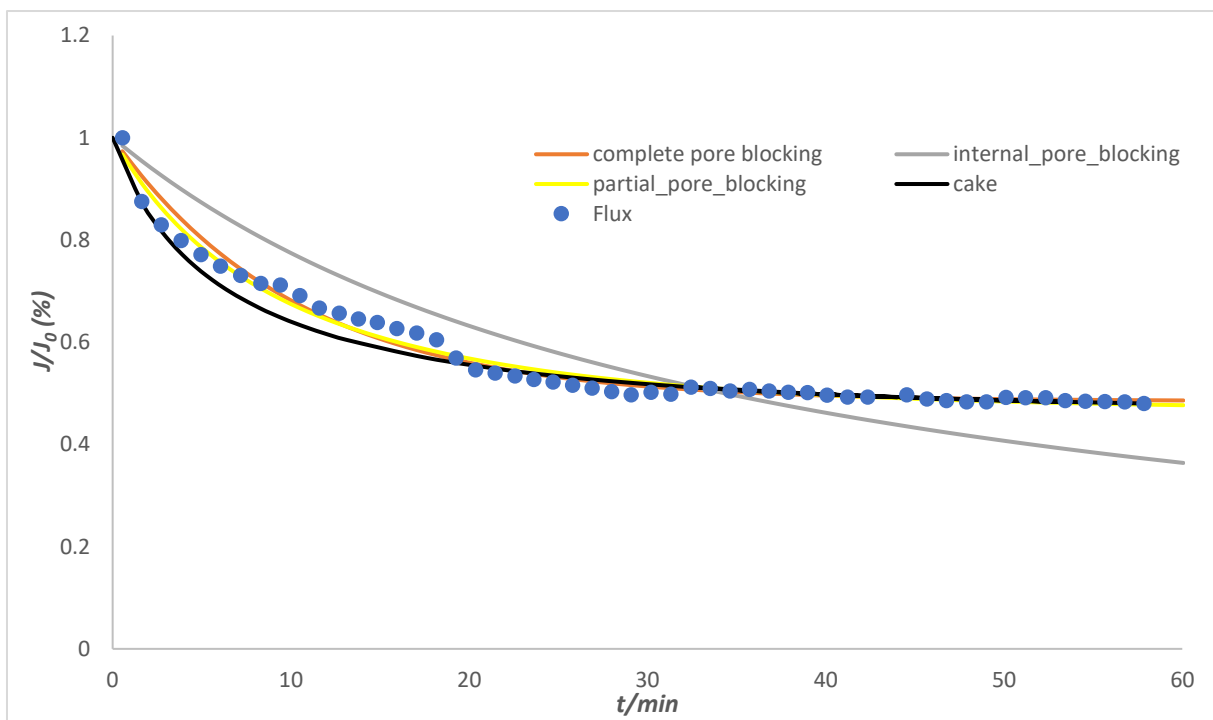
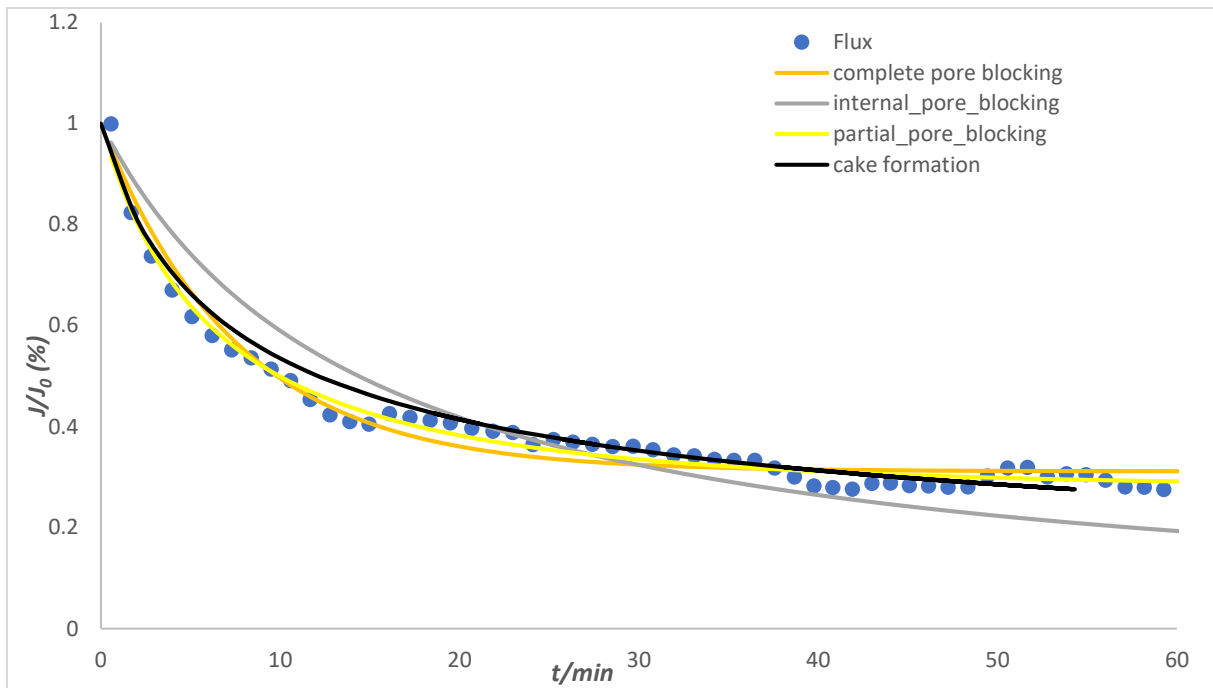
Modeliranje blokiranjem je provedeno u programu Jupyter Notebook za jednoizlazni tok i ukriženi tok, jednadžbe su identične jednadžbama dane u Tablici 4.

Podatke s vremenom i protokom za svaki od ispitivane otopine (eksperimentalni podaci) je stavljen u program u kojem je preko gornjih jednadžbi izračunati modeli blokiranja prema R. Fieldu i sur [37]. Program Jupyter Notebook potom izbacuje grafičke prikaze s eksperimentalnim podacima zajedno s četiri modela (Tablica 4). Prema dobivenim rezultatima vidi se da dizajn membranskog sustava ukriženi tok (izračunati modeli se bolje slažu s eksperimentalnim podacima) (Slika 20).



Slika 20. Lijevo modeliranje jednoizlaznog toka, desno modeliranje ukriženog toka (precizniji)

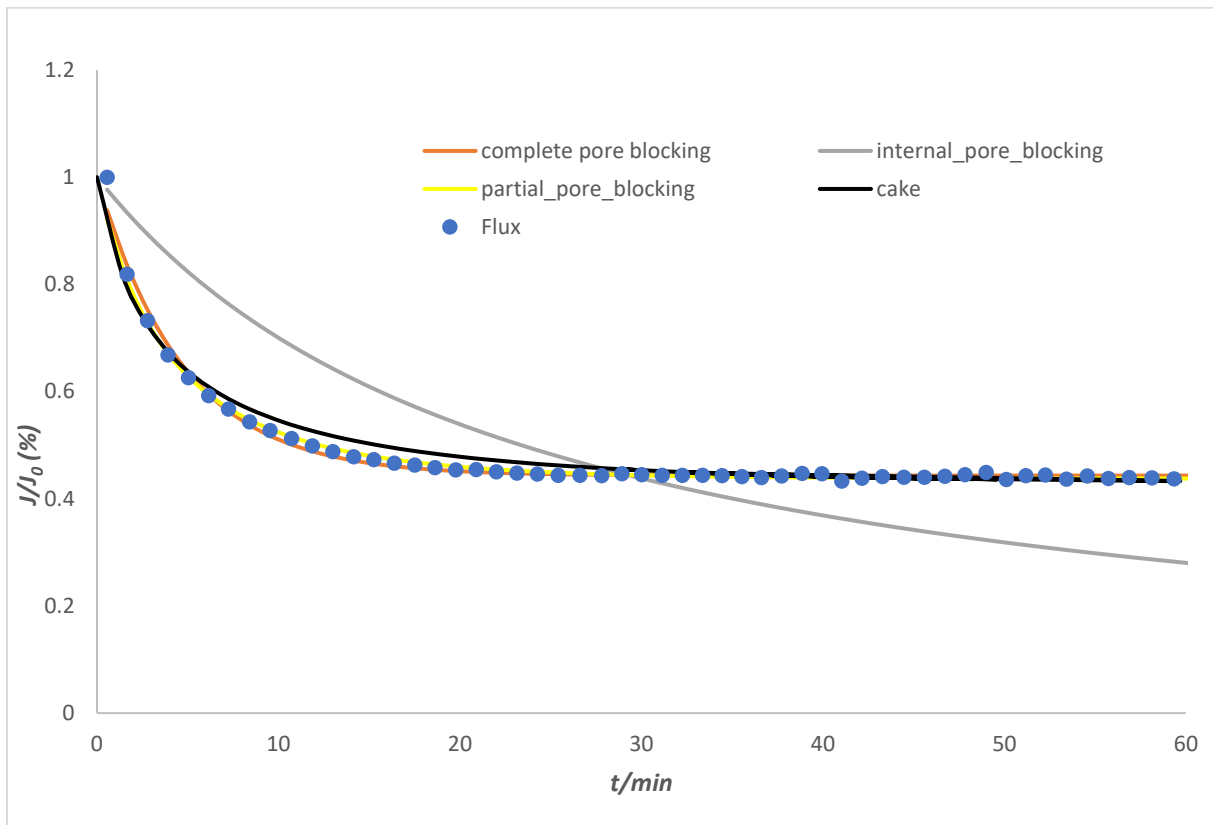
Na Slici 21 dana je usporedba u modeliranju blokiranjem UF membrane sa kalcijevim kloridom koncentracije 0,5 mM (gore) i 4 mM (dolje). Iz grafa se vidi kako se korišteni modeli bolje slažu s eksperimentalnim podacima za koncentraciju kalcijeva klorida od 4 mM, nadalje u oba grafa je vidljivo da je blokiranje uzrokovano djelomičnim blokiranjem pora ( $n = 1$ ), iako se podaci dobro slažu i s potpunim blokiranjem pora ( $n = 2$ ). Nadalje, mehanizma stvaranja kolača ( $n = 0$ ) ima bolje slaganje s eksperimentalnim podacima za koncentraciju kalcijeva klorida od 4 mM. Unutarno blokiranje pora ( $n = 1,5$ ) ne daje zadovoljavajući opis mehanizma blokiranja membrane za kalcijev klorid koncentracije 0,5 mM i 4 mM.



Slika 21. Gore- modeliranje blokiranjem membrane sa kalcijevim kloridom koncentracije 0.5 mM, dolje- modeliranje blokiranjem membrane sa kalcijevim kloridom koncentracije 4 mM

Na Slici 22 prikazano je blokiranje alginatne kiseline pri pH = 6 u kojem je vidljivo da najbolja slaganja s eksperimentalnim podacima imaju mehanizmi blokiranja, kompletno blokiranje pora ( $n = 2$ ) i djelomično blokiranje pora ( $n = 1$ ), zadovoljavajuće slaganje ima mehanizam stvaranja kolača ( $n = 0$ ), dok za mehanizam unutarnjeg blokiranja pora ( $n = 1,5$ )

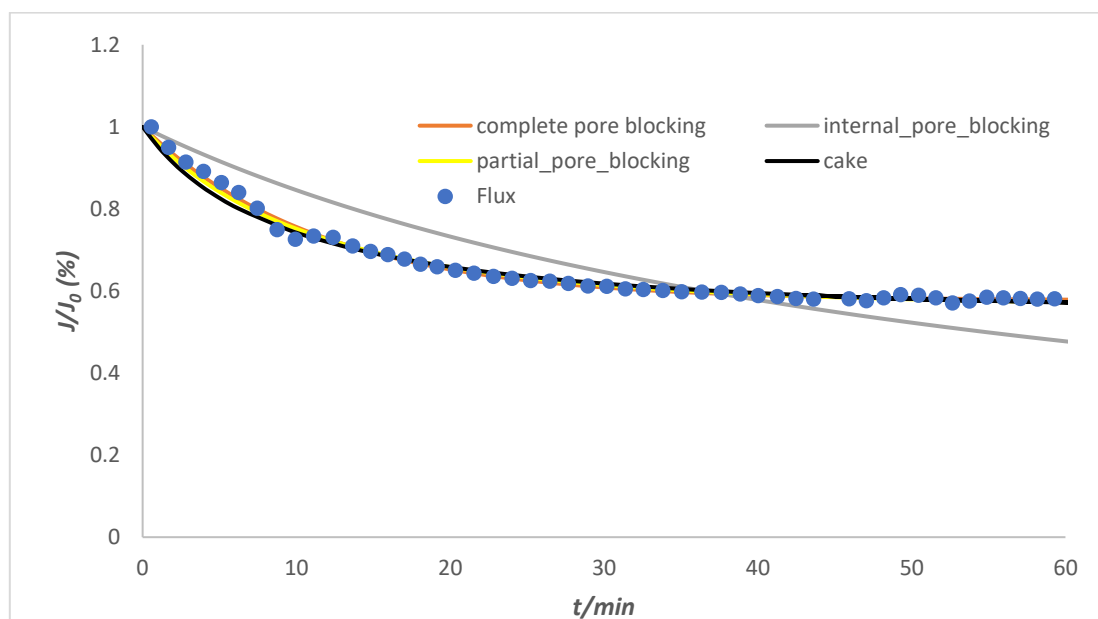
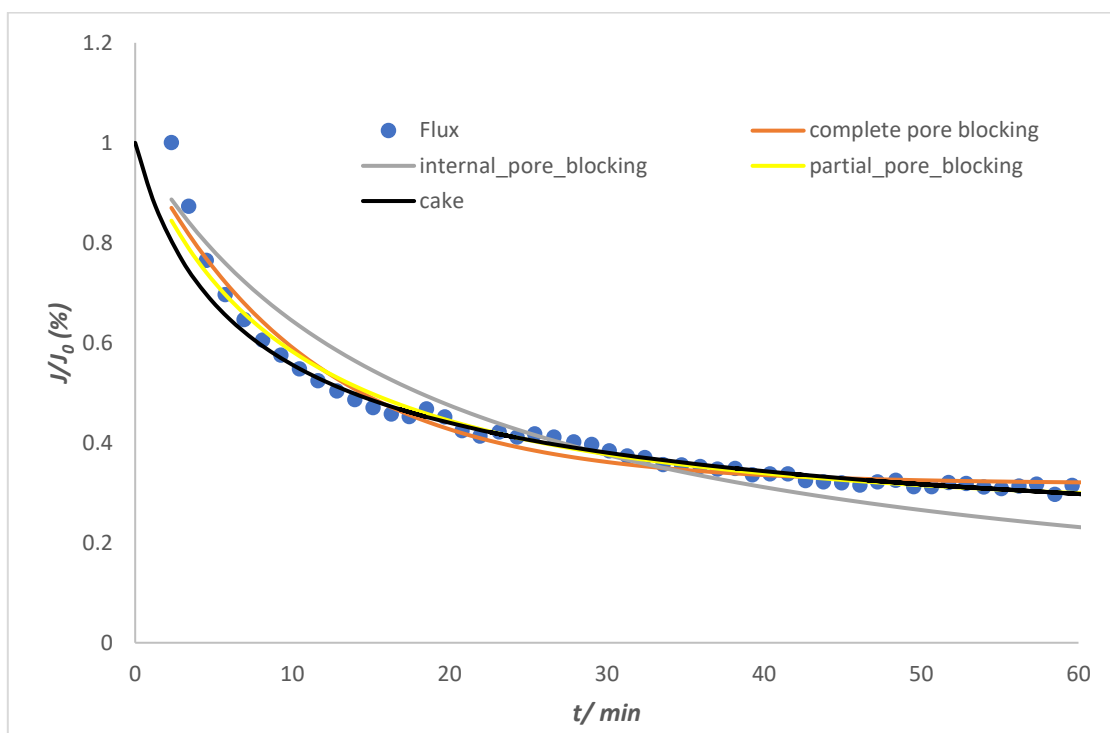
modeliranje daje veće vrijednosti u prvih 30 min, a zatim manje vrijednosti u posljednjih 30 min od krivulje eksperimentalnih podataka, također protok stacionarnog stanja je ranije postignut ( $t \sim 15$  min).



Slika 22. Graf modeliranja blokiranjem alginatne kiseline pri pH = 6

Na Slici 23 prikazana je usporedba modeliranja blokiranjem UF membrane sa  $450 \text{ mg dm}^{-3}$ , odnosno  $150 \text{ mg dm}^{-3}$  alginatne kiseline. Primjećuje se kako povećanjem koncentracije alginatne kiseline povećani je pad protoka tijekom filtracije i kasnije je uspostavljen protok ustaljenog stanja (30 min za koncentraciju alginata  $450 \text{ mg dm}^{-3}$ , odnosno u 20 min za koncentraciju alginata  $150 \text{ mg dm}^{-3}$ ), nadalje u odnosu na eksperimentalne podatke model potpunog blokiranja pora ( $n = 2$ ) i model djelomičnog blokiranja pora ( $n = 1$ ) najbolje opisuje mehanizam blokiranja membrane. Model stvaranja kolača ( $n = 0$ ) ima zadovoljavajuće slaganje s eksperimentalnim podacima u obje krivulje. Najveće odstupanje ima mehanizam unutarnjeg blokiranja pora ( $n = 1,5$ ). Također graf s manjom koncentracijom alginatne kiseline ( $150 \text{ mg dm}^{-3}$ ) ima bolje slaganje eksperimentalnih podataka s Fieldovim modelima blokiranja.

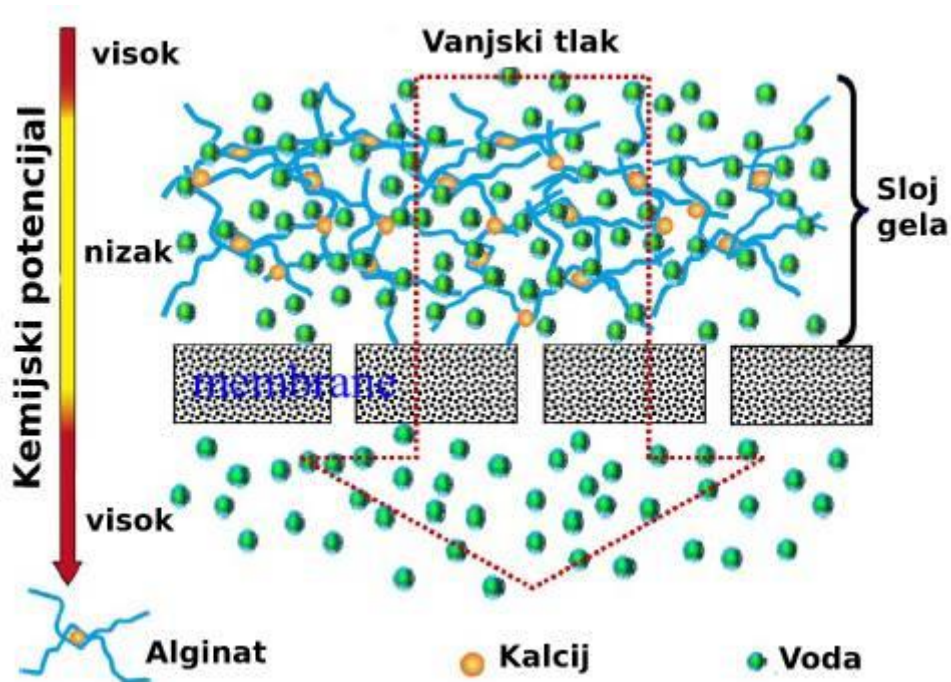




Slika 23. Gore- grafički prikaz modeliranja blokiranjem UF membrane za **450 mg dm<sup>-3</sup>** alginatne kiseline 1 mM NaHCO<sub>3</sub>, 9 mM NaCl i 1 mM CaCl<sub>2</sub> pri pH = 6, dolje - grafički prikaz modeliranja blokiranjem UF membrane za **150 mg dm<sup>-3</sup>** alginatne kiseline 1 mM NaHCO<sub>3</sub>, 9 mM NaCl i 1mM CaCl<sub>2</sub> pri pH = 6

## 4.2. Mehanizam blokiranja nastankom gela alginatne kiseline s kalcijevim ionom

Zhang i sur. [45] su predložili dva mehanizma blokiranja u vezi s filtracijom otopine natrijevog alginata s različitim koncentracijama  $\text{Ca}^{2+}$  iona. Prvi je povezan s visokom vrijednošću specifičnog otpora filtracije (SFR) gela natrijevog alginata s 1,5 mM  $\text{Ca}^{2+}$ . Drugi je jednoliki obrazac filtracijske ovisnosti otopine natrijevog alginata s povećanjem koncentracije kalcijevih iona. Prvi mehanizam je objašnjen 'Flory - Hugginsovim mehanizmom' koji proširuje koncepciju 'efekta osmotskog tlaka' (Slika 24).



Slika 24. Shematski dijagram Flory- Hugginsovog mehanizma

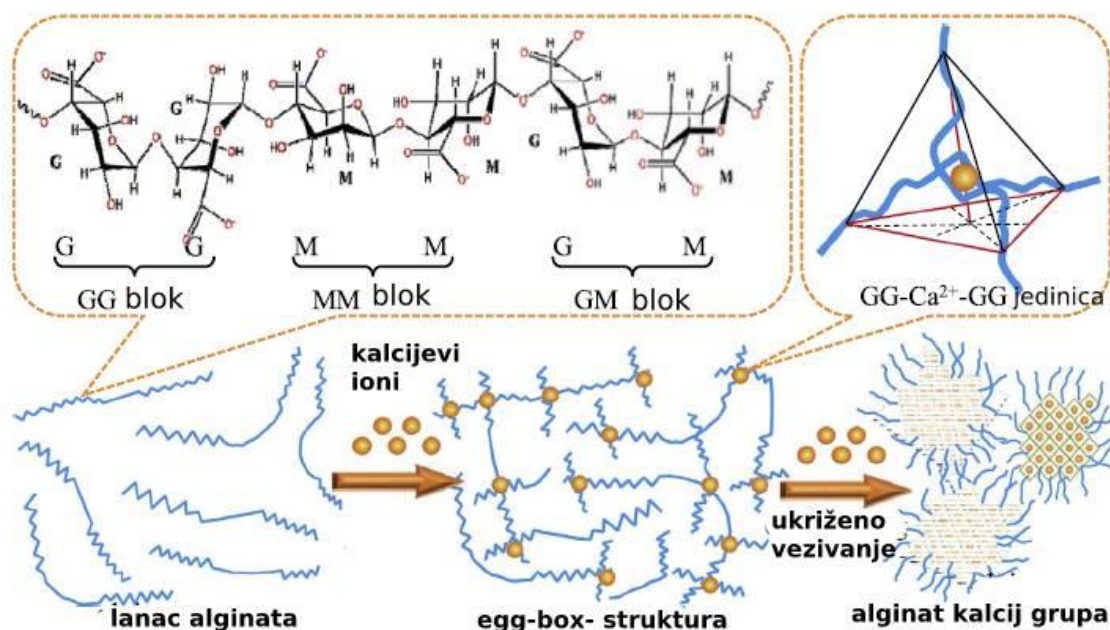
Promjena kemijskog potencijala u procesu miješanja polimerne otopine se može općenito opisati Flory-Huggins teorijom. Kao što je prikazano na Slici 24, zbog miješanja vode u gel sloju ima niži kemijski potencijal u usporedbi s permeatom. Prijelaz vode sa strane malog kemijskog potencijala na stranu visokog kemijskog potencijala (postupak filtracije), mora se prevladati razlika kemijskog potencijala. Prema termodinamičkim principima, tu razliku kemijskog potencijala može se nadoknaditi dodatnim tlakom ( $\Delta P$ ), što je opisano u jednadžbi:

$$\Delta\mu_m = -V_B\Delta P \quad (10)$$

gdje je  $V_B$  molarni volumen otapala, koji je približne vrijednosti molarnog volumena otopine ( $V$ ) za razrijeđenu otopinu, kombinacijom jednadžbi dobije se:

$$SFR = \frac{R_g}{m_g} = - \frac{RT[\ln(1-\varphi_2)+\varphi_2+\chi\varphi_2^2]}{m_g V_B J \sigma} \quad (11)$$

gdje je  $m_g$  akumulirana masa na površini membrane. Prijavljeno je da ukupni SFR agar gela proizlazi iz 'otporom izazvan kemijskim potencijalom' (engl. '*chemical potential-induced resistance*') simuliranjem jednadžbe 11 za sloj gela od agara, što sugerira da Flory-Huggins mehanizam upravlja izrazito visok SFR relativno homogenog sloja gela. Nadalje, postojanje ovog mehanizma u procesu filtracije sloja gela nedavno je eksperimentalno potvrđeno [45]. Stoga je prvi mehanizam zadovoljavajuće objašnjen. Što se tiče drugog mehanizma, Mahlangu i sur [46], je zabilježio prvu fazu porasta do neutralizacije zagađivala pri niskoj koncentraciji  $Ca^{2+}$ , a potonji opadanju faza sve do stvaranja većih zagađivalo -  $Ca^{2+}$  agregata. Kako su organske tvari u suvišku u usporedbi sa slobodnim kalcijevim ionima čak i pri visokoj koncentraciji  $Ca^{2+}$ , a gotovo svi kalcijevi ioni bili bi kompleksirani.



Slika 25. Shematski dijagram koji prikazuje postupak umrežavanja alginata vezanim kalcijevim ionima

Slika 25 prikazuje postupak umrežavanja alginata inducirano kalcijevim ionima. Može se vidjeti da bez dodatka  $Ca^{2+}$ , nema očitih gel/koloidnih oblika s obzirom na linearnu strukturu i negativno nabijeno svojstvo lanca alginata (odbojnost među alginatnim lancima).

Zaključuje se da inicijalno vezanje kalcija s alginatom događa intermolekularnim mehanizmom (Slika 25). Ovu tezu potvrđuje strukturna jedinica GG - Ca<sup>2+</sup> - GG s dva okrenuta alginatna lanca (Slika 25). Zbog odbijanja između karboksilnih grupa u ovoj jedinici, četiri grane lanca obično su postavljene u orijentaciju tetraedra (dva lanca su vjerojatno pod kutom od 90°) [47], jer je energija takvih geometrijskih konfiguracija minimalna (Slika 25). Vezivanje kalcijevog iona s dvije GG sekvence na dva okrenuta alginatna lanca dovodi do takozvane 'strukture kutije za jaja' (engl. '*egg-box structure*') koja se jako razvlači i istovremeno homogenizira gel. Nakon što su sve dostupne dvije GG sekvence spojene kalcijevim ionima, višak kalcijevih iona uzrokuje stvaranje polimera povezanih s klasterom, koji čine potpuno umreženi oblik kalcijevog alginata (Slika 25).

Mehanizam predložen na Slici 25, zajedno sa mehanizmom predloženim na Slici 24, može na zadovoljavajući način objasniti drugi mehanizma blokiranja (uzrokovan povećanjem koncentracije kalcijevih iona). Nema očitog stvaranja gela bez dodatka kalcijevih iona. Kao što je prikazano na Slici 24. Inducirani Flory-Huggins mehanizam proizlazi iz promjene kemijskog potencijala miješanja ( $\Delta\mu_m$ ). Za sloj gela, opseg miješanja može se prikazati homogenošću gela. Prioritetno vezanje iona kalcija pomoću dva GG slijeda na dva okrenuta alginatna lanca olakšava stvaranje gela, a također isteže gel i povećava homogenost gela. Kao rezultat toga, SFR gela raste s porastom koncentracije kalcijevih iona. Kada se koncentracija kalcijevih iona povećava, višak kalcijevih iona potiče stvaranje alginatnih kalcijevih grupa. SFR će se smanjiti kada suspenzija bude podvrgnuta filtraciji zbog pora u između grupa. Stoga je jednoliki obrazac filtracije otopine natrijevog alginata s različitim koncentracijama kalcijevih iona zadovoljavajuće objašnjen [41].

## 5. Zaključci

Na temelju dobivenih rezultata eksperimenta mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Ultrafiltracijom otopine natrijevog alginata došlo je do blokiranja membrane u obliku šupljih vlakana .
- Blokiranje membrane se pokazalo jačim u prisutnosti kalcijevog iona.
- Povećanjem koncentracije alginatne kiseline raste blokiranje membrane.
- Pozitivni ioni kalcija s negativnim nabijenim lancima alginata stvaraju kompleksne veze tetraedarske strukture čime je dobiven gel GG – Ca<sup>2+</sup>.
- Modeliranjem pomoću Fieldovih modela za blokiranje utvrđeno je da najbolje poklapanje s rezultatima ima model za mehanizam djelomičnog blokiranja pora ( $n = 1$ ).

## 6. Popis simbola i kratica

$(C_6H_8O_6)_n$  – Alginatna kiselina

$A$  – Površina membrane ( $m^2$ )

$Al_2O_3$  – Aluminijev oksid

CA - Celuozni acetat

$c_b$  – Koncentracija otopljene tvari u masi otopine ( $mol\ dm^{-3}$ )

$c_f$  – Koncentracija onečišćenja ( $kg\ m^{-3}$ )

$c_m$  – Koncentracija otopljene tvari na membranskoj površini ( $mol\ dm^{-3}$ )

EDTA – Etilendiaminotetraoctena kiselina

$H_2O_2$  – Vodikov peroksid

$J$  – Protok ( $m^3\ m^{-2}\ s^{-1}$ )

$J^*$  - Protok stacionarnog stanja ( $m^3\ m^{-2}\ s^{-1}$ )

$k$  – Konstanta brzine ovisna o  $n$

MF – Mikrofiltracija

$m_f$  – Suha masa onečišćenja po jedinici površine membrane ( $kg\ m^{-2}$ )

mM –  $mmol\ dm^{-3}$

$n$  – Faktor protoka karakterističan za mehanizam blokiranja

$Na_5P_3O_{10}$  – Natrijev trifosfat

NaOCl – Natrijev hipoklorid

NF – Nanofiltracija

PA – Poliamid

PSF - Polisulfon

PVDF – Polivinilidenfluorid

$R$  – Opća plinska konstanta ( $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ )

$R_f$  – Otpor blokiranog sloja ( $m^{-1}$ )

$R_g$  – Otpor gel sloja ( $m^{-1}$ )

$R_m$  – Otpor membrane ( $m^{-1}$ )

RO – Reverzna osmoza

$s$  – koeficijent kompresibilnosti

SEM – Skenirajući elektronski mikroskop

SiO<sub>2</sub> – Silicijev dioksid

$T$  – Temperatura (K)

TiO<sub>2</sub> – Titanijev dioksid

TMP – Transmembranski tlak (Pa)

UF – Ultrafiltracija

$V$  – Volumen permeata (m<sup>3</sup>)

$V_B$  – Molarni volumen otapala (m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>)

ZrO<sub>2</sub> – Cirkonijev dioksid

$\alpha$  – Specifični otpor blokiranja ( kolač/gel) (m kg<sup>-1</sup>)

$\alpha_0$  – Specifični otpor blokiranju (kolač/gel) kod referentnog tlaka (m kg<sup>-1</sup>)

$\gamma$  – Masena koncentracija (g dm<sup>-3</sup>)

$\Delta\mu_m$  – Razlika kemijskog potencijala miješanja (J)

$\Delta P$  – Razlika tlakova s obje strane membrane (Pa)

$\eta$  – Dinamička viskoznost (N s m<sup>-2</sup>)

$\kappa$  – Električna provodnost (S cm<sup>-1</sup>)

$\sigma$  – Dinamička viskoznost permeata (Pa s)

$\varphi$  – Volumni udio

$\chi$  – Flory Huggins interakcijski parametar

## 7. Literatura

1. Hsieh, H.P., 1991. Inorganic membrane reactor. *Catal. Revi. Sci. Eng* 33 (1), 1-70.
2. Mulder, M., 1996. *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers, Boston, London.
3. Lee, A., Darling, S.B., 2016. Membrane materials for water purification: design, development, and application. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2 (1), 17 - 42.
4. Liu, H., Hsieh, Y.L., 2002. Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 40 (18), 2119-2129.
5. Wang, L.K., Chen, J.P., Hung, Y.T., Shamma, N.K. (Eds.), 2011. *Membrane and Desalination Technologies*. Humana Press, London
6. Buonomenna, M.G., 2013. Membrane processes for a sustainable industrial growth. *RSC Adv.* 3 (17), 5694.
7. Schwinge, J., Neal, P.R., Wiley, D.E., Fletcher, D.F., Fane, A.G., 2004. Spiral wound modules and spacers: review and analysis. *J. Membr. Sci.* 242 (12), 129-153
8. Giorno, L., Drioli, E., 2000. Biocatalytic membrane reactors: applications and perspectives. *Trends Biotechnol.* 18 (8), 339-349.
9. Baker, R.W., 2012. *Membrane Technology and Applications*, third ed. John Wiley and Sons, Chichester, UK.
10. Loeb, S., Sourirajan, S., 1963. Seawater demineralization by means of osmotic membrane. *Advances in Chemistry Series* 38, 117-132.
11. Hwang, K.J., Lin, T.T., 2002. Effect of morphology of polymeric membrane on the performance of cross-flow microfiltration. *J. Membr. Sci.* 199 (1-2), 41-52
12. Ulbricht, M., 2006. Advanced functional polymer membranes. *Polymer* 47 (7), 2217-2262.
13. Basile A., Mozia S., Molinari R., *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Photocatalytic Membranes and Photocatalytic Membrane Reactors*, Elsevier, 2018
14. N. Peng, N. Widjojo, P. Sukitpaneelit, M.M. Teoh, G.G. Lipscomb, T.S. Chung, J.Y. Lai, Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: past, present, and future, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 1401–1424.
15. X. Yang, R. Wang, A.G. Fane, C.Y. Tang, I.G. Wenten, *Membrane module design and dynamic shear-induced techniques to enhance liquid separation by hollow fiber modules: a review*, *Desalin. Water Treat.* 51 (2013) 3604–3627.



16. A. Gabelman, S. Hwang, *Hollow fiber membrane contactors*, J. Membr. Sci. (1999) 61–106.
17. D. Li, R. Wang, T.S. Chung, *Fabrication of lab-scale hollow fiber membrane modules with high packing density*, Sep. Purif. Technol. 40 (2004) 15–30.
18. [https://www.alibaba.com/product-detail/Outside-in-UF-membrane-filter-Ultra\\_60576082952.html](https://www.alibaba.com/product-detail/Outside-in-UF-membrane-filter-Ultra_60576082952.html) (pristup 16.9.2019)
19. Wan C. F., Yang T., Lipscomp G. G., Stookey D. J., Chung T. S., Design and fabrication of hollow fiber membrane modules, *Journal of membrane science*, (2017), str 96 – 107
20. Speth, T.F., Summers, R.S., Gusses, A.M., Nanofiltration foulants from a treated surface water. *Environ. Sci. Tech* 32,1998 3612–3617.
21. Norman N. Li, Anthony G. Fane, W. S. Winston Ho, and T. Matsuura, *Advanced Membrane Technology and Applications*. John Wiley & Sons, Inc, 2008
22. Belfort, G., Davis, R.H., Zydney, A.L., The behavior of suspensions and macromolecular solutions in cross-flow microfiltration. *J. Membr. Sci* 96, 1994, 1–58.
23. Chandavarkar, A.S., *Dynamics of fouling of microporous membranes by proteins*. , Massachusetts Institute of Technology, 1990
24. Mohanty, K., Purkait, M.K., *Membrane Technologies and Applications*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2012
25. Zhu, X., Elimelech, M., Colloidal fouling of reverse osmosis membranes: measurements and fouling mechanisms. *Environ. Sci. Tech* 31,1997, 3654–3662.
26. Fan, L.H., Harris, J.L., Roddick, F.A., Booker, N.A., Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes. *Water Res* 35, 2001 4455–4463.
27. Lin, C.J., Shirazi, S., Rao, P., Mechanistic model for CaSO<sub>4</sub> fouling on nanofiltration membrane. *J. Environ. Eng* 131 (10), 1387–1392, (2005).
28. Saleh T. A., Gupta V. K., Chapter 2: Membrane fouling and Strategies for cleaning and Fouling Control, *Nanomaterial and Polymer Membranes*, 2016, str 25 - 53
29. Košutić, K., *Membranske tehnologije obrade voda*. Zbirka nastavnih tekstova. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
30. Kelly, S.T., Zydney, A.L., Effects of intermolecular thioldisulfide interchange reactions on BSA fouling during microfiltration. *Biotechnol. Bioeng* 44,1994, 972–982.

31. Hoek, E.M.V., Allred, J., Knoell, T., Jeong, B.-H., Modeling the effects of fouling on full-scale reverse osmosis processes. *J. Membr. Sci* 314, 2008, 33–49.
32. Naidu, G., Jeong, S., Kim, S.-J., Kim, I.S., Vigneswaran, S., Organic fouling behavior in direct contact membrane distillation. *Desalination* 347, 2014, 230–239.
33. Guillen-Burrieza, E., Ruiz-Aguirre, A., Zaragoza, G., Arafat, H.A., Membrane fouling and cleaning in long term plant-scale membrane distillation operations. *J. Membr. Sci* 468, 2014 360–372.
34. Rosenberg, M., Doyle, R.J., Microbial Cell Hydrophobicity: History, Measurement, and Significance in Microbial Cell Surface Hydrophobicity. ASM, Washington DC, 1990 str. 1-38.
35. Mansouri, J., Harrisson, S., Chen, V., Strategies for controlling biofouling in membrane filtration systems: challenges and opportunities. *J. Mater. Chem* 20, 2010, 4567–4586.
36. Zheng X., Ernst M., Huck P. M., Jekel M., Biopolymer fouling in dead-end ultrafiltration of treated domestic wastewater, *Water research*, 2010, str 5212- 5221
37. Field R. W., Wu J. J., Modeling of permeability loss in membrane filtration: Re-examination of fundamental fouling equations and their link to critical flux, *Desalination*, 2011, str 68-74
38. Davies, JC (2002). "Pseudomonas aeruginosa in cystic fibrosis: pathogenesis and persistence". *Paediatric Respiratory Reviews*. 3(2): 128–34.
39. Boyd, A; Chakrabarty, AM (1995). "Pseudomonas aeruginosa biofilms: role of the alginate exopolysaccharide". *Journal of Industrial Microbiology*. 15 (3): 162–8.
40. Leid, JG; Willson, CJ; Shirtliff, ME; Hassett, DJ; Parsek, MR; Jeffers, AK (1 November 2005). "The exopolysaccharide alginate protects Pseudomonas aeruginosa biofilm bacteria from IFN-gamma-mediated macrophage killing" (PDF). *Journal of Immunology*. 175 (11): 7512–8.
41. Zhang M., Lin H., Shen L., Liao B.Q., Wu X., Li R., Effect of calcium ions on fouling properties of alginate solution and its mechanisms. *Journal of Membrane Science* 525 (2017) 320-329

42. Oschmann N., Nghiem L. D., Schafer A. I., Fouling mechanisms of submerged ultrafiltration membrane sin greywater recycling, *Desalination*, 2005, str 215- 223
43. Milinković A., Šarić I., *Optimizacija aeracije i povratnog pranja tijekom UF sekundarnog efluenta postrojenja za obradu nusproizvoda životinjskog podrijetla*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2018
44. M. Racar., D. Dolar., K. Košutić., Chemical cleaning of flat sheet ultrafiltration membranes fouled by effluent organic matter, *Separation and Purification Technology* (2017)
45. Q. Lei, M. Zhang, L. Shen, R. Li, B.-Q. Liao, H. Lin, A novel insight into membrane fouling mechanism regarding gel layer filtration: Flory-Huggins based filtration mechanism, *Sci. Rep.* 6 (2016) 33343.
46. T.O. Mahlangu, J.M. Thwala, B.B. Mamba, A. D’Haese, A.R.D. Verliefde, Factors governing combined fouling by organic and colloidal foulants in cross-flow nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 491 (2015) 53–62
47. M. Borgogna, G. Skjåk-Bræk, S. Paoletti, I. Donati, On the initial binding of alginate by calcium ions. The tilted egg-box hypothesis, *J. Phys. Chem. B* 117 (2013) 7277–7282.

## 8. Životopis

██████████ Osnovnoškolsko obrazovanje sam započeo u OŠ 'Žuti Brijeg'. 2007. g upisujem Zdrastveno učilište Zagreb, smjer zdrastveno – laboratorijski tehničar, kojeg završavam 2011. g obranom završnog rada pod naslovom 'Hemokromatoza'. Iste godine započinjem stažiranje u Kliničkom zavodu za kemiju KBC Sestara Milosrdnica. U rujnu 2012 g upisujem Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. U listopadu iste godine polažem stručni ispit u Ministarstvu zdravlja za zdrastveno – laboratorijskog tehničara. Tijekom preddiplomskog studija obavljam stručnu praksu u u zavodu za ekologiju voda 'Dr Andrija Štampar' 2016 završavam preddiplomski studij obranom završnog rada pod naslovom 'Senzori za određivanje arsena u prirodnim vodama' pod mentorstvom dr. sc. Lidije Furač. 2017 g. Upisujem diplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, modul primjenjena organska kemija.