

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Klaudija Obajdin

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, travanj 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Klaudija Obajdin

**OBRADA KAFILERIJSKE OTPADNE VODE
MEMBRANSKIM TEHNOLOGIJAMA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Krešimir Košutić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Krešimir Košutić

prof. dr. sc. Danijela Ašperger

doc. dr. sc. Davor Dolar

Zagreb, travanj 2019.

*Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, u
Zavodu za fizikalnu kemiju, ak. g. 2017./2018.*



**Izravna uporaba komunalne otpadne vode za navodnjavanje membranskim tehnologijama
(ReHOHMem)**

Projekt se financira u sklopu Programa Vlade Republike Hrvatske za poticanje istraživačkih i razvojnih aktivnosti u području klimatskih promjena za razdoblje od 2015. do 2016. godine

*Sadržaj ove publikacije isključiva je odgovornost Davora Dolara



REPUBLIKA HRVATSKA
MINISTARSTVO ZAŠTITE
OKOLISA I ENERGETIKE



ministarstvo znanosti
obrazovanja i sporta



FOND ZA ŽAŠTITU OKOLIŠA I
ENERGETSKU UČINKOVITOST



Hrzz
Hrvatska zgrada
za znanost

Zahvaljujem prof. dr. sc. Krešimiru Košutiću na predloženoj temi, iskazanom povjerenju i pomoći prilikom izrade diplomskog rada pod njegovim mentorstvom.

Zahvaljujem Marku Racaru, mag. ing. cheming na uloženom vremenu, kolegijalnosti, trudu i pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela kao i korisnim savjetima pri pisanju diplomskog rada.

Također, veliko hvala mojoj majci Mariji, ocu Petru, bratu Borisu, tetkama, mom dragom i prijateljima na neizmjernoj podršci, ljubavi i strpljenju tijekom studiranja. Hvala Vam što ste mi omogućili i uljepšali studentske dane.

SAŽETAK

Kafilerijska postrojenja prilikom obrade nusprodukata animalnog porijekla troše velike količine vode. U duhu cirkularne ekonomije, umjesto dosadašnjeg trenda ispuštanja obrađenih i neobrađenih otpadnih voda u prirodne prijemnike, stavlja se naglasak na ponovnu uporabu pročišćene vode unutar postrojenja.

Središnji cilj ovog rada bila je oporaba kafilerijske otpadne vode (KOV) u svrhu dobivanja vode za generiranje vodene pare u parnim kotlovima te vode za pranje podova i uređaja unutar postrojenja. Obrada KOV-a provedena je pomoću tlačnih membranskih procesa, ultrafiltracije (UF), nanofiltracije (NF) i reverzne osmoze (RO). Pritom je UF poslužila kao predtretman NF/RO procesima kako bi se smanjilo membransko blokiranje. Korištene su UF membrane sa šupljikavim vlaknima (modul ZW-1) te membrane u obliku ravne plahte (MW). Pomoću ZW-1 membrane smanjen je pad fluksa u finalnom postupku s NF270 membranom za 67,0 %, s NF90 membranom za 1,6 %, te kod RO XLE membrane za 38,0 %. S druge strane, pomoću UF ravne MW membrane pad fluksa smanjen za 72,4 % kod NF270, 50,1 % kod NF90 te za 68,1 % kod XLE membrane. Prema tome, najveće smanjenje membranskog blokiranja pomoću UF predtretmana postignuto je s ravnom MW membranom. Modeli modificirani za ukriženo strujanje ukazuju na dominaciju umjerenog i potpunog membranskog blokiranja dok je organski karakter blokirajućeg sloja potvrđen FTIR analizom. Usporedbom dobivenih rezultata s postojećim zakonskim regulativama utvrđeno je da permeat nakon obrade XLE membranom zadovoljava sve parametre te se može koristiti u parnim kotlovima za generiranje vodene pare dok permeat nakon UF MW zadovoljava kvalitetu vode potrebne za pranje podova i vozila unutar postrojenja. Istraživanje je pokazalo da kombinacija UF MW i RO XLE membrane daje najbolje rezultate u pogledu kvalitete permeata prilikom obrade SE kafilerijskog postrojenja uz najmanji intenzitet membranskog blokiranja.

Ključne riječi: kafilerijska otpadna voda, oporaba vode, ultrafiltracija, nanofiltracija, reverzna osmoza

ABSTRACT

In the processing of the animal by-products, rendering plants consume large amounts of potable water. In the spirit of circular economy, the emphasis is placed on the reuse of purified water within the plant, instead of the current trend of discharging wastewater into natural surface waters.

The main objective of this paper is the recovery of rendering plant wastewater for steam generation and washing factory floors and vehicles. The treatment of rendering plant wastewater was performed by pressure membrane processes, namely ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF), and reverse osmosis (RO). UF served as a pre-treatment method for NF/RO processes to minimize membrane fouling. Two types of UF membranes were used: ZW – 1 hollow fiber membrane module and MW flat sheet membrane. ZW – 1 reduced the flux decline by 67.0 % for NF270, 1.6 % for NF90, and 38.0 % for XLE; while MW reduced the flux decline by 72.4 % for NF270, 50.1 % for NF90 and 68.1 % for XLE. According to the data, the best results in terms of fouling resistance were achieved for NF270 and XLE membranes. Modified *cross-flow* models showed that predominant fouling mechanisms were partial and complete pore blocking while the organic character of the fouling layer was confirmed by FTIR analysis. By comparing the obtained results with existing regulations, it has been found that XLE permeate satisfies the requirements for steam generation feed water while UF MW permeate can be reused for washing purpose in the rendering plant. The research has shown that the combination of UF MW and RO XLE gives the best results in terms of membrane fouling and permeate quality.

Keywords: rendering plant wastewater, water reclamation, ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. Zalihe i potrošnja pitke vode	3
2.2. Kafilerija i kafilerijske otpadne vode	4
2.3. Membranski separacijski postupci	6
2.4. Blokiranje membrana	9
2.5. Modeli membranskog blokiranja	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO	13
3.1. Kafilerijska otpadna voda i sekundarni efluent.....	13
3.2. Membrane.....	13
3.3. Ultrafiltracija modulom u obliku šupljikavih vlakana (ZW-1)	14
3.4. Membranski modul koji funkcioniра na principu filter preše	15
3.4.1. Ultrafiltracija s MW membranom u obliku ravne plahte	17
3.4.1.1. Predobrada i stabilizacija	17
3.4.1.2. Propuštanje SE	17
3.4.1.3. Čišćenje membrane	18
3.4.2. Finalna obrada SE s NF/RO s membranama u obliku ravne plahte	18
3.4.2.1. Predobrada i stabilizacija	18
3.4.2.2. Karakterizacija membrane s NaCl otopinom	18
3.4.2.3. Propuštanje SE	19
3.4.2.4. Čišćenje membrane	19
3.5. Analitičke metode	20
4. REZULTATI I RASPRAVA	21
4.1. Karakterizacija membrane.....	22
4.2. Sekundarni efluent.....	24
4.3. Membranska obrada SE bez prethodne obrade	27
4.4. Predobrada ultrafiltracijom	29
4.5. Membranska obrada permeata nakon UF kao predtretmana.....	30
4.6. Procjena Hermijinih modela blokiranja	36
4.7. Spektroskopska analiza membranskog blokiranja	40
5. ZAKLJUČCI.....	44

6. POPIS POKRATA I SIMBOLA	45
7. LITERATURA	47
ŽIVOTOPIS	51

1. UVOD

Voda je neizostavni dio svakog segmenta ljudskog djelovanja. U domaćinstvima se koristi za piće, pranje i pripremu hrane, u poljoprivredi za navodnjavanje, a u industriji ima važnu ulogu u gotovo svim industrijskim procesima.¹ O važnosti vode svjedoče i prve civilizacije čija su naselja u pradavna vremena građena na područjima gdje su postojali značajni vodni resursi. Potaknuti negativnim utjecajima vode neodgovarajuće kakvoće, Grci i Rimljani još u antičko doba grade brojne akvadukte za dovod pitke vode u naselja te jednostavnim građevinskim zahvatima rješavaju probleme sanitarnih otpadnih voda i neugodnih mirisa.^{2,3}

Povećanom urbanizacijom i gospodarskim rastom dolazi do povećane potrebe za vodom čime se opterećuju postojeći vodni resursi i ugrožava vodni okoliš. Unatoč obnovi kroz prirodni ciklus, voda je kao univerzalno otapalo podložna onečišćenju uslijed antropogenog utjecaja, a većom industrijskom potrošnjom nastaje i veća količina otpadne vode, koja ovisno o primjenjenom procesu, sadrži različite organske i anorganske spojeve te mikroorganizme od kojih su neki izrazito štetni i opasni.⁴ Potreba za kvalitetnom vodom, bez obzira na vrstu primjene u stalnom je porastu, a pritom je kvaliteta vode, sukladno povećanoj svijesti o potrebi zaštite zdravlja ljudi i očuvanja okoliša, podložna sve strožijim zakonskim regulativama. Potrebni su novi pristupi za prikupljanje i gospodarenje otpadnim vodama. U duhu cirkularne ekonomije, umjesto dosadašnjeg trenda ispuštanja obrađenih i neobrađenih otpadnih voda u prirodne prijemnike, stavlja se naglasak na razvoj tehnoloških procesa pročišćavanja s maksimalnim uklanjanjem onečišćujućih tvari te ponovnu uporabu pročišćene vode. Na taj način znatno se smanjuje potrošnja čiste vode, a samim time i troškovi odvodnje vode u proizvodnom ciklusu.⁵ Ovisno o dobivenoj kvaliteti, pročišćena voda se može koristiti unutar samog poslovnog objekta za pranje podova i vozila, ispiranje toaleta, generiranje vodene pare u kotlovima, termičku obradu gotovih proizvoda, hlađenje/grijanje te navodnjavanje.⁶

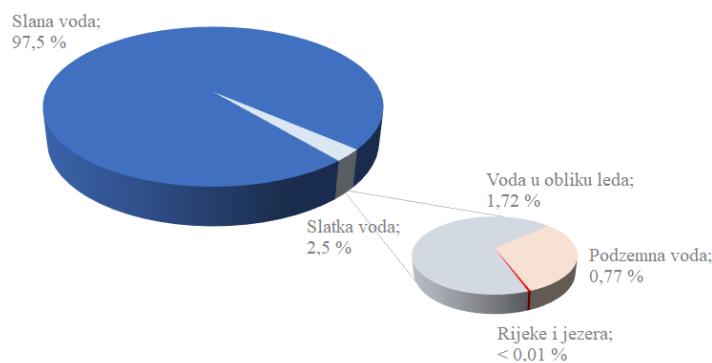
U ovom radu, kafilerijska otpadna voda (KOV) porijeklom iz Agroproteinke d.d. obrađivana je membranskim separacijskim procesima. U svrhu smanjenja izrazitog membranskog blokiranja sekundarni efluent (SE) je prije NF/RO procesa obrađivan UF membranom sa šupljikavim vlaknima te UF MW membranom u obliku ravne plahte. Ispitana je učinkovitost UF kao predtretmana u svrhu smanjenja membranskog blokiranja te je usporedbom sa zakonskim

regulativama ocijenjena prihvatljivost pročišćene vode za ponovnu uporabu u kafilerijskom postrojenju.

2. OPĆI DIO

2.1. Zalihe i potrošnja pitke vode

Voda pokriva sedam desetina površine Zemlje. Poznato je da od ukupne količine vode na Zemlji, 97,5 % otpada na vodu u oceanima i morima, a samo 2,5 % je slatka voda (Sl. 1). Od toga je 1,72 % zarobljeno u polarnim ledenim kapama i ledenjacima. Sljedećih 0,77 % otpada na slatku podzemnu vodu, dok je manje od 0,01 % ukupne količine slatke vode na Zemlji koncentrirano u jezerima i rijekama.¹ Proizlazi da je od ukupne količine vode na Zemlji ($1,4 \cdot 10^9 \text{ km}^3$)⁴ svega 1 % slatke vode dostupno za piće, budući da se voda u obliku ledenjaka praktički ne koristi. Zabrinjavajuća je činjenica da ovako mali postotak raspoložive slatke vode održava život na Zemlji, a izložen je raznim oblicima onečišćenja.



Slika 1. Svjetske zalihe vode

Unatoč tome što su vodni resursi jedno od najvećih prirodnih bogatstava Hrvatske i trenutno nisu ograničavajući čimbenik razvoja (po bogatstvu i dostupnosti vodenih izvora smo prema istraživanjima UNESCO-a iz 2003. na visokom 5. mjestu u Europi, a na 42. u svijetu), bilance površinskih i podzemnih voda ukazuju na izrazitu prostornu i vremensku neravnomjernost u rasporedu vodnog bogatstva.⁷ Neprestani rast prosječne globalne temperature, ekstremno duga sušna i nagla kišna razdoblja, otapanje ledenjaka te podizanje razina mora očigledni su znaci prisutnosti klimatskih promjena diljem svijeta.

Potreban je zaokret u načinu razmišljanja i stilu vođenja procesa te prelazak na održivo gospodarenje vodama u industriji. S obzirom na to da voda u industrijskim procesima ne mora biti jednake kvalitete kao i pitka voda, voda koja je već pripremljena za piće postaje preskupa za primjenu u industriji. Upotrebom pročišćene vode stvarna potrošnja vode svela bi se na nadomještanje vode koja se potroši u proizvodnom procesu te povremenu zamjenu vode u ciklusu.⁸ Potrebna su kvalitetna inženjerska rješenja za pročišćavanje industrijske otpadne vode kojima će se ostvariti financijske uštede. Izbor odgovarajućeg postupka obrade ovisi o zahtjevima proizvodnje, ukupnom volumenu otpadne vode koju treba obraditi, njezinom sastavu, ekonomičnosti postupka te traženim izlaznim parametrima pročišćene vode, a koji ovise o budućoj namjeni pročišćene vode. Visoko razvijene zemlje u prosjeku obrađuju 70 % generiranih komunalnih i industrijskih otpadnih voda, srednje razvijene zemlje 38 %, slabije razvijene zemlje 28 % te nerazvijene zemlje svega 8 %. Manjak infrastrukture i financijske potpore učinili su ispuštanje generiranih otpadnih voda bez prethodne obrade uobičajenom praksom. Procjenjuje se da na svjetskoj razini 80 % generiranih otpadnih voda završi u prirodnim prijemnicima bez ikakvog tretmana.⁹

Primjer dobre prakse u uporabi voda je Izrael koji je omogućio ponovnu uporabu od oko 80 % reciklirane otpadne vode. Od toga se oko 70 % odnosi na urbane i industrijske otpadne vode.¹⁰

2.2. Kafilerija i kafilerijske otpadne vode

Proizvodnja mesa, kao ključnog životinjskog proizvoda, na svjetskoj razini u razdoblju od 1980. do 2004. godine gotovo se udvostručila, a prema nekim procjenama do 2050. godine doći će do ponovnog udvostručenja.¹¹ Trenutna svjetska proizvodnja iznosi oko 300 milijuna tona godišnje¹² uz prosječnu dnevnu potrošnju mesa po osobi od 122 grama, odnosno oko 44,5 kg godišnje.¹³ Razvijene zemlje, SAD i Nizozemska te zemlje s rastućom ekonomijom poput Brazila i Kine nalaze se na samom vrhu po potrošnji mesa. U SAD-u prosječna potrošnja mesa po osobi iznosi 123 kg god^{-1} , u Nizozemskoj 71 kg god^{-1} , Brazilu 80 kg god^{-1} dok je u Kini potrošnja jednaka svjetskom prosjeku.¹⁴

U prosjeku jedna trećina do jedna petina svake domaće životinje uzgojene radi mlijeka, mesa, jaja ili mišićnih vlakana ostaje neiskorištena.^{15,16} Velike količine nusproizvoda među kojima su kosti, koža, perje, mišićna masa, masti itd., a koji nastaju tijekom procesa prerade mesa nužno je zbrinuti. Postrojenja koja se bave termičkom obradom leševa i spomenutih nusproizvoda animalnog porijekla nazivaju se kafilerije. Radi se o sigurnom i integriranom sustavu rukovanja i prerade nusproizvoda animalnog porijekla u vrijedne proizvode bogate proteinima, mastima i mineralima u skladu sa svim temeljnim načelima kvalitete i zahtjeva okoliša.¹⁵ U SAD-u kafilerijska postrojenja godišnje obrade više od 22,7 mil. m³ životinjskih nusprodukata. Približan volumen obrađen je i na području EU 2015. godine.¹⁷

Dok s jedne strane kafilerijska postrojenja imaju izrazito povoljan utjecaj na okoliš, s druge strane u svojim procesima zahtijevaju enormne količine svježe vode.¹⁶ Na svjetskoj razini, od ukupne količine vode koja se troši na poljoprivrednu proizvodnju, 29 % (2422 Gm³ god⁻¹) otpada na uzgoj stoke.¹⁴ U Kini se za kilogram govedine utroši 13 700 L, u Indiji 16 500 L, u SAD-u 14 191 L dok je u Nizozemskoj potrebno 6 500 L. Manja potrošnje vode u Nizozemskoj u odnosu na druge navedene države leži u pretežno industrijskoj preradi mesa koja zahtijeva manje količine vode. Iste države za proizvodnju kilograma svinjetine u prosjeku potroše 6 000 L vode, dok za kilogram piletine potroše 4 300 L.¹¹

Nastale otpadne vode uz visoku koncentraciju organske tvari (ugljikohidrati, proteini, masti) također imaju i povišen KPK, ukupni dušik, ukupni fosfor, mutnoću i otopljene soli. Stoga, kako bi se zaštitio voden svijet, kakvoća prirodnih prijemnika te zdravlje ljudi i životinja, bez prethodne kvalitetne obrade, KOV se nipošto ne smije ispuštati u prirodne prijemnike.¹⁶

S obzirom na to da se dosadašnja praksa primjene membranskih tehnologija u pripremi vode za generiranje vodene pare u parnim kotlovima uglavnom odnosila na obradu podzemnih voda te voda iz jezera i rijeka, dok je obrada visoko opterećenih industrijskih otpadnih voda u tu svrhu neznatna, u ovom radu je za pročišćavanje i procjenu potencijala uporabe odabran KOV (Agroproteinika d.d. Sesvetski Kraljevec) gdje se prosječno godišnje potroši 30 000 m³ pitke vode. Od toga na pranje podova i uređaja unutar postrojenja otpada 65 % (19 500 m³) dok na generiranje vodene pare u parnim kotlovima otpada 20 % (6 000 m³).¹⁸

2.3. Membranski separacijski postupci

Membranski separacijski postupci definiraju se kao postupci koji pomoću membrane dijele ulaznu struju (pojnu kapljevinu) na dvije struje: permeat (čistu vodu) koji sadrži tvari koje prolaze kroz membranu i retentat (koncentrat, koncentriranu otopinu) koji sadrži tvari koje membrana zadržava.¹⁹ Razlikuju se prema pokretačkoj sili, odnosno gradijentu tlaka, gradijentu električnog potencijala i gradijentu kemijskog potencijala. Raznovrsna i bogata paleta te sve veća komercijalna dostupnost membranskih proizvoda omogućila je njihovu primjenu u proizvodnji i obradi pitke vode te obradi otpadnih voda najrazličitijeg porijekla i kvalitete. U industrijskoj praksi najveću praktičnu primjenu imaju tlačni membranski procesi mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i reverzna osmoza (RO). Uspoređujući postupke od MF do RO, smanjenjem veličine pora povećava se separacijska sposobnost. Što je manja veličina pora membrane to je potreban veći radni tlak kako bi se svladao veći hidrodinamički otpor, odnosno zadržao isti fluks. Veličina pora membranskog materijala definirana je graničnom molarnom masom (eng. *molecular weight cut-off*, MWCO) koja predstavlja najmanju vrijednost molarne mase tvari koju je moguće ukloniti, odnosno koju membrana zadržava najmanje 90 %. Granična molarna masa izražava se jedinicom Dalton (Da).²⁰

Membranski procesi, sažeto prikazani u Tablici 1, isplativi su i konkurentni postupci na tržištu. Glavne prednosti membranskih procesa su konstanta vrlo visoka kvaliteta obrađene vode neovisna o kvaliteti ulazne vode, kompaktnost i mala tlocrtna veličina samog uređaja, umjereni početni troškovi, jednostavnost rada, minimalna potrošnja i dodatak kemikalija u pripremi, nepostojanje rizika od nastajanja toksičnijih spojeva (nedestruktivnost), modularni dizajn i lako proširenje sustava.^{19,20} Upravo iz navedenog proizlazi široka primjena membranskih tlačnih procesa kao pouzdane tehnologije u obradi industrijskih otpadnih voda u odnosu na klasične tehnologije.

Tablica 1. Prikaz tlačnih membranskih procesa¹⁹

	Mikrofiltracija	Ultrafiltracija	Nanofiltracija	Reverzna osmoza
Veličina pora	> 50 nm	1 nm – 100 nm	< 2 nm	< 1 nm
Primjena	Uklanjanje bakterija, flokuliranih tvari, suspendiranih tvari	Uklanjanje koloidnih čestica, proteina, virusa i bakterija, većih organskih molekula	Uklanjanje soli, stupanj separacije R: monovalentnih soli (NaCl): 20 – 80 % Polivalentnih (CaSO ₄): 90 – 98 % Smanjenje sadržaja organskih tvari	Desalinacija, uklanjanje svih tvari iz vode (osim plinova)
Područje flukseva	> 50 L/(m ² h bar)	10 – 50 L/(m ² h bar)	1,4 – 12 L/(m ² h bar)	0,05 – 1,4 L/(m ² h bar)
Transmembranski tlakovi	0,1 bar – 2 bar	1 bar – 5 bar	5 bar – 20 bar	10 bar – 60 bar

U ovom radu ispitana je učinkovitost triju tlačnih membranskih procesa u obradi KOV-a: UF, NF i RO. Kako se tipični promjer pora UF membrana kreće u području 1 – 100 nm, proces je učinkovit za uklanjanje mikroorganizama, makromolekula te koloidnih čestica iz otopina pomoću mehanizma koji se temelji na razlici u veličini i obliku čestica i veličini pora prisutnih u membrani.¹⁹ Radi se o visokoučinkovitoj operaciji čija je najveća prednost visoka razina kvalitete i čistoće permeata bez obzira na stupanj onečišćenosti ulazne vode.²¹ Primjerice, Yordanov (2010) je obrađivao otpadnu vodu porijeklom iz mesne industrije isključivo UF-om te je dobio značajno smanjenje ukupnih suspendiranih čvrstih tvari (98 %), masti (99 %), KPK (94 %) i BPK₅ (97 %) potvrđujući time mogućnost korištenja UF kao učinkovite metode pročišćavanja.²²

NF se definira kao proces između UF i RO koji zadržava molekule veličine 1 – 2 nm. Koristi se kada je od otapala potrebno odvojiti tvari malih molekulskih masa poput anorganskih soli ili malih organskih molekula. NF membrana učinkovito zadržava bakterije i viruse (> 99 %), molekulu saharoze (> 99 %), dvovalentne ione Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, CO₃²⁻ (> 90 %) te jednovalentne ione Na⁺, K⁺, Cl⁻, NO₃⁻ (> 50 %) te se stoga često koristi u obradi otpadnih, jako obojenih i organski opterećenih voda.²⁰ RO se kao i NF koristi kada je od otapala potrebno separirati niskomolekulne

tvari. Separacija se pritom postiže primjenom radnog tlaka većeg od osmotskog na otopinu koja se tretira, samo što su radni tlakovi za RO veći nego za NF i kreću se od 20 bara na više, ovisno o tome radi li se s bočatom (oko 20 bar) ili morskom vodom (40 – 80 bar). Membrane koje se koriste su puno gušće i sukladno tome pružaju veći hidrodinamički otpor pa su potrebni veći tlakovi kako bi ista količina otapala prošla kroz membranu. S obzirom na vrlo visoku učinkovitost uklanjanja iona (99 %) i tvari organskog porijekla najčešće se koristi u desalinaciji morske i bočate vode za dobivanje pitke vode.^{20,21} Sve strožim zakonskim regulativama koje ne dopuštaju ispuštanje otpadnih voda u prirodne prijemnike bez prethodne obrade širi se područje primjene membranskih tehnologija te polako preuzimaju dominantnu ulogu u obradi voda najrazličitijeg porijekla.²⁰

Suarez i sur. (2014) obrađivali su otpadnu vodu prehrambene industrije isključivo RO pomoću modula u obliku spiralnog namotaja. Dobiveno je značajno smanjenje KPK (98,2 %) i električne provodnosti (97,8 %), ali ne i organske tvari. Stoga je permeat dodatno obrađen propuštanjem kroz kolonu ispunjenu aktivnim ugljenom. Također, dobivena je nešto niža pH vrijednost od zahtijevane što se može korigirati dodatkom fosfata nakon čega se pročišćena voda može koristiti u parnim kotlovima za generiranje vodene pare.²⁴ Koo i sur. (2011) obrađivali su otpadnu vodu industrije ulja prethodno obrađenu biološkom obradom. Otpadna voda tretirana je procesom RO uz UF kao predtretman. Uspješno su reducirane ukupna tvrdoća (92,1 %), TDS (95,5 %), KPK (87,0 %) čime je zadovoljena kvaliteta vode potrebna za generiranje vodene pare u parnim kotlovima.²³ Unatoč relativno dobroj učinkovitosti UF kao predtretmana preporučuju daljni razvoj i optimiranje procesa u svrhu smanjenja izrazitog membranskog blokiranja. Racar i sur. (2017) obrađivali su KOV membranskim procesima UF, NF i RO uz pješčanu filtraciju kao predtretman. Pomoću UF su dobili smanjenje mutnoće (93 %), KPK (84%), TC (31 %), otopljenog organskog ugljika (engl. *dissolved organic carbon* – DOC) (45 %) i anorganskog ugljika (engl. *inorganic carbon* – IC) (19 %). Dodatnom obradom permeata primjenom NF i RO, dobivena pročišćena voda kvalitetom je zadovoljila uvjete za ponovnu uporabu vode za generiranje pare u kotlovima te pranje vozila i podova tvornica.¹⁸ Sroka i sur. (2004) obrađivali su otpadnu vodu mesne industrije kombinacijom biološke obrade pomoću aktivnog mulja i RO. Samo biološkom obradom postigli su zadovoljavajuće parametre kojima bi se pročišćena voda mogla ispustiti u prirodne prijamnike. Međutim, u svrhu ponovne uporabe vode u procesu bila je potrebna daljnja obrada kako bi se dobila tražena kvaliteta vode. Pomoću RO dobiveno je smanjenje KPK (85,5 %), BPK₅ (50,0 %), ukupnog dušika (90,0 %) i ukupnog fosfora (97,5 %), dovoljno za ponovnu

upotrebu vode u procesu.²⁵ Kabuk i sur. (2014) obrađivali su otpadnu vodu porijeklom iz mesne industrije pomoću UF, NF i RO. Najbolja učinkovitost u smanjenju električne provodnosti i KPK postignuta je kombinacijom UF i RO gdje je električna provodnost smanjena za 96,6 % i KPK za 99 %. U slučajevima kada je procesima NF i RO prethodila konvencionalna metoda predobrade, zabilježen je puno veći pad fluksa kao posljedica izrazitog membranskog blokiranja. Provedena analiza ukupnih troškova za kombinaciju UF i RO, UF i NF, samo UF i konvencionalnu metodu obrade ukazuje na trošak od \$0,66, \$0,70, \$0,79 i \$1,66 po m³ vode iz čega proizlazi da je najmanji trošak postignut kombinacijom UF i RO.²⁶

2.4. Blokiranje membrana

Blokiranje membrana (engl. *membrane fouling*) je fenomen u kojem uslijed taloženja ili adsorpcije suspendiranih ili otopljenih tvari dolazi do smanjenja učinkovitosti membrane, pada protoka permeata te narušavanja kvalitete i kvantitete obrađene vode.¹⁹ Do taloženja ili adsorpcije navedenih tvari može doći na vanjskoj površini membrane, otvorima pora ili unutar pora. U skladu s tim, prema Hermiji postoje četiri osnovne vrste blokiranja pora: 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*).²⁷ Neizbjježan i izrazito bitan fenomen u većoj je ili manjoj mjeri prisutan kod svih membranskih procesa stoga ga je učinkovitim postupcima potrebno svesti na najmanju moguću mjeru kako ne bi eskalirao zamjenom membrane. Kod tlačnih membranskih procesa, posebice NF i RO, ali i MF i UF, pravilna predobrada pojne kapljevine izuzetno je važna i nužna. Mogućnosti predobrade pojne kapljevine su razne i ovisne su prije svega o kemijskom (kvalitativnom i kvantitativnom) sastavu vode koja se obrađuje.¹⁹

U Tablici 2. dane su vrste blokirajućih tvari te mogući načini smanjenja membranskog blokiranja.

Tablica 2. Vrste blokirajućih tvari i mogući načini smanjenja membranskog blokiranja¹⁹

Blokirajuća tvar	Kontrola blokiranja
Općenito	Hidrodinamika/smicanje, rad ispod kritičnog fluksa, kemijsko čišćenje
Anorganske tvari (kamenac): CaSO_4 , BaSO_4 , H_4SiO_4 , CaCO_3 , Ca_3PO_4	Rad ispod granice topljivosti, predobrada, redukcija pH na 4 – 6 (zakiseljavanje s HCl ili H_2SO_4), manja konverzija, dodatak antiskalanta, neki metali se mogu oksidirati s kisikom
Organske tvari	Biološka predobrada, predobrada aktivnim ugljenom, predobrada ionskom izmjenom, predobrada ozonom, pojačana predobrada koagulacijom (primjerice, sa FeCl_3)
Koloidi ($< 0,5 \mu\text{m}$)	Predobrada koagulacijom i filtracijom (mikrofiltracija i ultrafiltracija)
Biološke tvari	Predobrada dezinfekcijom (kloriranje, dekloriranje s aktivnim ugljenom ili NaHSO_3), filtracija, mikrofiltracija, ultrafiltracija

U obradi KOV-a glavni uzrok membranskog blokiranja su prije svega suspendirane čestice i topljivi mikrobiološki produkti. Stvaranje filterskog kolača dovodi do gubitka integriteta membrane i zahtijeva kvalitetnu predobradu ili kemijsko čišćenje membrane, što dodatno povećava troškove obrade.²⁸ Do sada su se fizikalno-kemijski postupci kao što je primjerice koagulacija u kombinaciji s pješčanom filtracijom,²⁸ pokazali učinkovitim u uklanjanju suspendiranih čestica, a u novije vrijeme se u tu svrhu primjenjuju i MF i UF²⁹. MF učinkovito uklanja suspendirane čestice, a UF otopljene organske tvari veće molekulske mase.³⁰ Kao postupak predobrade naprednim membranskim procesima može poslužiti i metoda pješčane filtracije, vrlo jednostavna i jeftina metoda.²⁸ Radi se o metodi koja se temelji na propuštanju onečišćene vode kroz kolonu punjenu poroznim slojem pijeska različite granulacije, pri čemu dolazi do zadržavanja i adsorpcije suspendiranih čestica.³¹ Ipak, u industrijskim postrojenjima UF uspješno zamjenjuje pješčane filtre stoga što, bez obzira na stupanj onečišćenja ulazne vode, dobiveni permeat zadržava uvijek istu visoku razinu kvalitete i čistoće. Uz to, dobro uklanja i mikroorganizme čime se smanjuje mogućnost biološkog blokiranja membrana u sljedećem membranskom postupku.³²

Smanjenje membranskog blokiranja može se ostvariti i optimizacijom radnih uvjeta kao što su temperatura, pH pojne kapljevine, radni tlak, vrijeme i površina membrane. Naime, utvrđeno je da su membrane koje imaju glatku površinu manje sklone površinskom blokiranju u odnosu na membrane s hrapavom površinom. Općenito se u industrijskoj primjeni preferira ukriženi tok rada membranskog uređaja (modula) zbog manje tendencije blokiranja u odnosu na jednoizlazni način rada jer se relativno manji pad fluksa može lakše kontrolirati i podesiti odgovarajućim izborom modula i brzine protjecanja.¹⁹

2.5. Modeli membranskog blokiranja

Za otpor membrane R_F [m^{-1}] membranskom blokiranju vrijedi izraz³³:

$$R_F = \frac{\Delta p}{\eta \cdot J} - \frac{\Delta p}{\eta \cdot J_0} \quad (2.1.)$$

gdje je Δp [Pa] transmembranski tlak, η [Pa s] dinamička viskoznost vode, J [$\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$] fluks permeata i J_0 [$\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$] početni fluks permeata.

Za opisivanje membranskog blokiranja često se koristi Hermijin model. Iako je izведен za separaciju uz jednoizlazni tok, tzv. dead-end filtraciju, moguće ga je primijeniti i kod separacije uz ukriženo strujanje (engl. *cross-flow*)³⁴. Temelji se na sljedećem izrazu:

$$\frac{d^2 t}{dV^2} = K \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \quad (2.2.)$$

gdje je t [s] vrijeme, V [m^3] volumen permeata, K je konstanta koja ovisi o parametru n i n je konstanta ovisna o vrsti blokiranja.

Modificiranjem izraza 2.2. Field i Wu su za ukriženu filtraciju dobili³⁴:

$$-\frac{dJ}{dt} = k_n \cdot (J - J^*) \cdot J^{2-n} \quad (2.3.)$$

gdje je k_n konstanta koja mijenja konstantu K u izrazu 2.2. i koja ovisi o parametru n , n je konstanta ovisna o vrsti blokiranja i J^* [$\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$] fluks permeata u stacionarnom stanju.

Za opis potpunog blokiranja (engl. *complete pore blocking*, CPB), n=2:

$$J = (J_0 - J^*) \cdot e^{-K_{cpb} \cdot t} + J^* \quad (2.4.)$$

Za model standardnog blokiranja (engl. *intermediate pore blocking*, IPB), n=3/2:

$$J = J_0 \cdot \left(1 + \frac{1}{2} \cdot K_{ipb} \cdot (A \cdot J_0)^{0.5} \cdot t\right)^{-2} \quad (2.5.)$$

Za model umjerenog blokiranja (engl. *partial pore blocking*, PPB), n=1:

$$J = \frac{J^*}{\left[1 - \left(\frac{J_0 - J^*}{J_0}\right) \cdot e^{-J^* k_{ppb} \cdot t}\right]} \quad (2.6.)$$

Za model blokiranja uslijed formiranja kolača (engl. *cake formation*, CF), n=0:

$$K_{cf} \cdot t = \frac{1}{J^{*2}} \cdot \left[\ln \left(\frac{J}{J_0} \cdot \frac{(J_0 - J^*)}{(J - J^*)} \right) - J^* \cdot \left(\frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} \right) \right] \quad (2.7.)$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kafilerijska otpadna voda i sekundarni efluent

U ovom radu ispitivana je obrada SE nastalog biološkom obradom otpadne vode pogona za termičku obradu nusproizvoda životinjskog podrijetla Agroproteinka d.d., Sesvetski Kraljevec, Hrvatska u SBR-u. Za potrebe istraživanja uzorkovano je oko 80 L SE (otpadna voda nakon SBR-a) koji je skladišten u plastičnim spremnicima na temperaturi nižoj od 10 °C te upotrijebljen unutar jednog tjedna.

3.2. Membrane

Korištene su UF membrana sa šupljikavim vlaknima, ZeeWeed 1 (ZW-1) proizvođača GE Water & Process Technologies (Mađarska) te komercijalno dostupna UF MW membrana u obliku ravne plahte proizvođača GE Osmonics (SAD). Nominalni promjer ZW-1 membrane iznosi 0,02 µm s ukupnom efektivnom površinom od 0,046 m². Navedena membrana pruža visoku mehaničku stabilnost i otpornost na razne kemikalije te se često primjenjuje za optimalno uklanjanje čestica, bakterija i virusa.³⁴ NF membrane korištene u ovom radu su NF90 i NF270, dok je XLE membrana RO te potječe od istog proizvođača kao i MW, GE Osmonics (SAD). Za membrane korištene u ovom radu MWCO se kretao u rasponu od 100 do 200 000 Da.

U Tablici 3 su prikazane glavne nazivne karakteristike membrana preuzete od dobavljača.

Tablica 3. Glavne nazivne karakteristike membrana preuzete od dobavljača

	UF		NF		RO
	ZW1	MW	NF270	NF90	XLE
Vrsta modula	Šupljikava vlakna	Filter preša	Filter preša	Filter preša	Filter preša
Kemija membrane	Polivinildenfluorid (PVDF)	Poliakrilonitril	Poliamid (TFC ^b)	Poliamid (TFC ^b)	Poliamid (TFC ^b)
MWCO, Da ^a	200 000	50 000	150 – 300	100 – 200	100
Dozvoljen pH raspon	2 – 12	2 – 9	2 – 10	2 – 10	2 – 10
Primjenjeni radni tlak, bar	– 0,1	5	10	10	10
Najveći radni tlak, bar	– 0,9 – 0,9	7	41	41	41
Kontaktni kut Θ , °	–	–	29.1 ± 1.1 ^c	65.6 ± 1.9 ^c	71.0 ± 1.0 ^c
ζ at pH 7, mV	–	–	– 35 ^c	– 10 ^c	– 26 ^c

^a – Da = g mol⁻¹

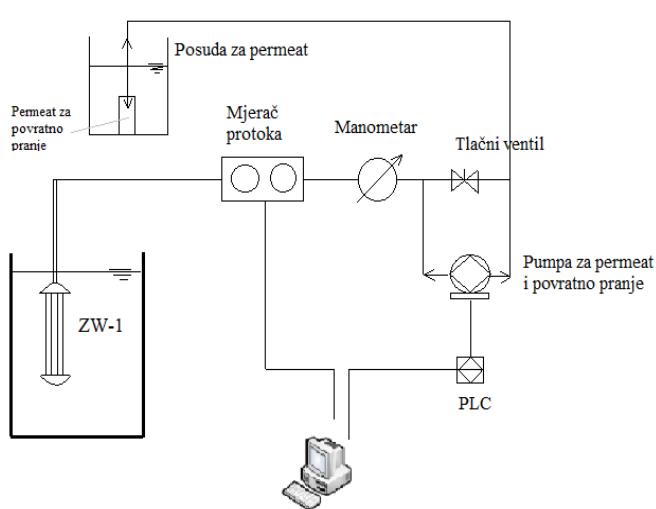
^b – tankoslojni kompozit (engl. *Thin Film Composite*)

^c – vrijednosti preuzete iz ³⁷

3.3. Ultrafiltracija modulom u obliku šupljikavih vlakana (ZW-1)

Predobrada SE u svrhu smanjenja membranskog blokiranja tijekom NF i RO procesa provedena je pomoću UF modula u obliku šupljikavih vlakana. U spremniku radnog volumena 5 L uronjen je UF modul u obliku šupljikavih vlakana (ZW-1). Zbog primjenjenog podtlaka, smjer strujanja kod ovakvog tipa membrane bio je izvana – unutra (engl. *outside-in*). Membrana usisava ulaznu otopinu koja se prolazeći kroz vlakna pročišćava.

Na Slici 2 (lijevo) prikazana je shema, a na Slici 2 (desno) slika korištenog uređaja u laboratorijskom mjerilu. Automatizirano povratno ispiranje membrane (engl. *backwash*) provođeno je u ciklusima na način da je devetminutna UF prekidana jednominutnim povratnim pranjem permeatom iz spremnika volumena 0,25 L. Parametri procesa među kojima su fluks permeata, tlak i temperatura mjereni su pomoću mjerača protoka (Cole Parmer, C3290843) spojenog na računalo.



Slika 2. Shema (lijevo) i slika (desno) membranske aparature u laboratorijskom mjerilu

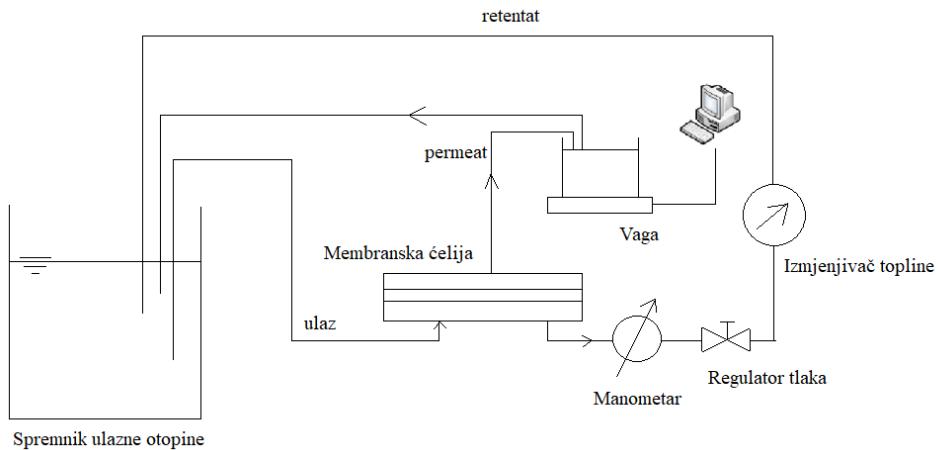
Voda je obrađivana 3 sata, onoliko koliko je bilo potrebno da se prikupi određeni volumen permeata koji se dodatno obrađivao NF (NF90 i NF270) i RO (XLE) membranama. Završetkom procesa ZW-1 modul je prema uputama dobavljača ispirana najprije s otopinom natrijeva hipoklorita (300 mg L^{-1}) u trajanju od pola sata, a potom kratko isprana demineraliziranim vodom.

3.4. Membranski modul koji funkcioniра na principu filter preše

Ultrafiltracija SE pomoću komercijalne membrane MW, kao i završna obrada efluenta nakon šupljikave ZW – 1 membrane s NF i RO membranama provedena je pomoću membrana u obliku ravne plahte. Princip rada za sve procese bio je isti uz izmjenu odgovarajućih membrana i korekciju potrebnih tlakova. Za UF je korištena MW membrana, za NF NF270 i NF90 membrane, dok je XLE membrana RO.

Na gornjoj Slici 3 prikazana je shema aparature, a na donjoj fotografija uređaja u laboratorijskom mjerilu. Korištena je membranska jedinica SEPA CF II, Sterlitech Corporation, SAD s ukriženim protokom ulazne i izlazne struje (permeata). Unutar membranske jedinice nalazi

se kanal pravokutnog oblika dimenzija $14,5 \times 9,5 \times 0,17$ cm³ koji zaprima uzorak membrane površine 0,138 m². Regulacija visine kanala kao i poboljšanje hidrodinamičkih uvjeta strujanja postignuti su pomoću mrežice čija je debljina u ovom radu iznosila 0,45 mm.



Slika 3. Shema (gore) i slika (dolje) aparature za membranske procese (UF, NF, RO)

Opisana jedinica umetnuta je u njezin nosač proizvođača Sterlitech Corporation, SAD, koji radi na principu hidrauličke preše. Uz nosač, kompletну aparaturu čine spremnik za ulaznu

otopinu, pumpa (Hydra-Cell DO3SASGSSCA, Wanner Engineering, Inc., Minneapolis, MN, SAD), izmjenjivač topline (Danfoss XG10, Rumunjska) kroz koji protječe rashladna voda iz vodene kupelji (Medingen, Njemačka), frekvencijski pretvarač (Allen Bradley PowerFlex4M, ACP&D Limited, Engleska) te povratni tlačni ventil za regulaciju radnog tlaka. Pritom je visokotlačna pumpa poslužila za osiguravanje protoka ulazne struje dok je pomoću frekvencijskog pretvarača, koji regulira broj okretaja pumpe, postignuta regulacija protoka. Laboratorijska čaša stavljena na tehničku vagu (Kern 440-35A) i spojena na računalo poslužila je za skupljanje permeata čime je omogućeno mjerjenje mase permeata u vremenu.

3.4.1. Ultrafiltracija s MW membranom u obliku ravne plahte

3.4.1.1. Predobrada i stabilizacija

MW membrana najprije je izrezana na dimenzije koje odgovaraju površini od 138 cm^2 , a potom umetnuta u prethodno opisanu aparaturu. Radi uklanjanja konzervansa isprana je s 10 L demineralizirane vode. Uslijedila je tlačna predobrada membrane radi stabilizacije protoka permeata na način da je demineralizirana voda propušтana kroz membranu pod tlakom od 5 bar u vremenskom razdoblju od sat vremena. Na taj način se pore u membrani koje su zatvorene, uslijed tlaka prošire i otvore što osigurava stabilan protok permeata. Proces je vođen uz recirkulaciju, pri sobnoj temperaturi $t = 25,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$. Protok permeata praćen je vaganjem mase permeata na tehničkoj vagi koja je spojena na računalo omogućila mjerjenje mase protoka u vremenskim intervalima od 1 sekunde.

3.4.1.2. Propuštanje SE

Svi postupci propuštanja ulazne struje provedeni su uz recirkulaciju retentata u spremnik s ulaznom otopinom. Obrada SE provođena je pri radnom tlaku od 10 bara u vremenskom razdoblju od 4,5 sata pri sobnoj temperaturi od $25,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$. Primjećene oscilacije u radnom tlaku korigirane su otvaranjem i zatvaranjem prigušnog ventila dok je sobna temperatura osigurana regulacijom rashladne vodovodne vode. Po završetku rada, uzeti su uzorci permeata i ulazne struje.

3.4.1.3. Čišćenje membrane

Membrana je isprana s oko 10 L demineralizirane vode pod radnim tlakom od 10 bar. Izvađena je iz čelije i osušena na zraku.

3.4.2. Finalna obrada SE s NF/RO s membranama u obliku ravne plahte

3.4.2.1. Predobrada i stabilizacija

Odgovarajuće membrane (NF90, NF270, XLE) su kao i kod UF izrezane na dimenzije koje odgovaraju površini od 138 cm^2 te su u pojedinačnim pokusima umetnute u aparatu. Dekonzerviranje kao i tlačna predobrada izvršene su na prethodno opisani način. Demineralizirana voda je kroz membranu propuštana pod tlakom od 12 bar u trajanu od 1 h. Proces je vođen uz recirkulaciju, pri sobnoj temperaturi $t = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Protok permeata također je praćen vaganjem mase permeata na tehničkoj vagi (Kern 440-35A) koja je spojena na računalo omogućila mjerjenje mase protoka u vremenskim intervalima od 1 sekunde.

3.4.2.2. Karakterizacija membrana s NaCl otopinom

Nakon stabilizacije prema prethodno opisanom postupku provedena je karakterizacija membrana (NF90, NF270, XLE) s NaCl otopinom. NaCl otopina kontinuirano je protiskivana kroz uređaj 0,5 h pri radnom tlaku od 10 bara uz održavanje temperature na $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Kontinuirano uvođenje otopine provođeno je recirkulacijom, vraćanjem retentata u spremnik ulazne otopine. Na frekvencijskom izmjenjivaču frekvencija je podešena na 26 Hz kako bi se osigurao protok struje retentata od približno 3 L min^{-1} . Masa permeata praćena je svake sekunde pomoću tehničke vase izravno spojene na računalo. Završetkom karakterizacije, membrana je kao i na početku isprana s 10 L demineralizirane vode. Faktor zadržavanja određen je mjerjenjem električne provodnosti permeata i pojne kapljevine uz pretpostavku da je električna provodnost linearno proporcionalna koncentraciji.

Faktor zadržavanja ili retencije računat je prema jednadžbi:

$$R_f = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (3.1.)$$

gdje je c_f koncentracija tvari u ulaznoj otopini, a c_p koncentracija tvari u permeatu. R_f je bezdimenzijski parametar, njegova vrijednost je ≤ 1 , tj. $\leq 100\%$ i ne ovisi o jedinici kojom je koncentracija u otopini izražena.

3.4.2.3. Propuštanje SE

Svi postupci propuštanja ulazne struje također su provedeni uz recirkulaciju retentata u spremnik s ulaznom otopinom. Obrada SE provođena je pri radnom tlaku od 10 bar u vremenskom razdoblju od 2 h pri sobnoj temperaturi od $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Primjećene oscilacije u radnom tlaku korigirane su otvaranjem i zatvaranjem prigušnog ventila dok je sobna temperatura osigurana regulacijom rashladne vodovodne vode. Po završetku rada, uzeti su uzorci permeata i ulazne struje. U svim fazama procesa (tlačna predobrada, karakterizacija membrana pomoću NaCl otopine, propuštanje onečišćene vode) protok je praćen na isti način. Permeat je prikupljan u određenom vremenu, dok je masa permeata određena vaganjem.

Protok PR [g h^{-1}] računa se pomoću sljedeće formule:

$$PR = \frac{m}{t} * k \quad (3.2.)$$

gdje je m [g] masa permeata, t [h] vrijeme sakupljanja permeata i k korelacijski faktor viskoznosti i gustoće na 25°C .

Formula pomoću koje je računat fluks J [$\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$]:

$$J = \frac{PR}{\rho * A} \quad (3.3.)$$

gdje je ρ gustoća vode pri 25°C , $\rho = 1 \text{ g m}^{-3}$ i A [m^3] radna površina membrane.

3.4.2.4. Čišćenje membrana

Membrane su isprane s oko 10 L demineralizirane vode pod radnim tlakom od 10 bar nakon čega su izvađene iz uređaja i sušene na zraku.

3.5. Analitičke metode

Analize su napravljene prema standardnim metodama (APHA/AWWA/WEF,1995.)³⁸ koje uključuju mjerena pH vrijednosti, električne provodnosti, mutnoće, KPK, ukupnog željeza, IC-a, DOC-a, TC-a, kationa (kalcijevi, magnezijevi, kalijevi, amonijevi, natrijevi te litijevi ioni) i aniona (fluoridni, kloridni, nitritni, bromidni, nitratni, fosfatni te sulfatni ioni) pomoću ionske kromatografije.

Uzorci za analizu DOC-a te koncentracije kationa i aniona filtrirani su kroz celulozno acetatne filtre Chromafil Xtra CA-45/25 (Macherey-Nagel, Njemačka) veličine pora 0,45 µm. Analiza membrana (čistih i nakon obrade SE) provedena je na ATR-FTIR-u Vertex 70 (Bruker, SAD) opremljenim s MIR izvorom svjetla. Radno područje u kojem su snimani spektri iznosilo je $\lambda = 400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Prije snimanja FTIR spektara sniman je pozadinski spektar, tj. snimao se zrak, kako bi se izbjegle moguće pogreške tijekom dalnjeg snimanja. pH vrijednost i električna provodnost [$\kappa, \mu\text{S cm}^{-1}$] uzorka izmjerene su pomoću multimetra HandyLab 680 (SI Analytics, Njemačka). Mutnoća [NTU] je mjerena turbidimetrom Turb 430 IR/Set (WTW, Njemačka). Analizator ugljika TOC-VWS (Shimadzu, Japan) koristio se za određivanje masenih koncentracija ugljika [mg C L^{-1}]. Tijekom rada praćene su vrijednosti TC i IC na čijem je temelju izračunat DOC kao razlika vrijednosti TC-a i IC-a ($\text{DOC} = \text{TC} - \text{IC}$). Ionskim kromatografom DIONEX ICS – 3000 (Thermo Fisher Scientific, SAD) provedena je kvalitativna i kvantitativa analiza kojima je određena prisutnost anionskih (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , Br^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) i kationskih vrsta (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , K^+). Za određivanje koncentracija elemenata u tragovima, korištena je masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (engl. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) pomoću uređaja ICP-MS, Element 2, Thermo Finnigan, Bremen, Njemačka. Tehnika u kojoj se kao ionizacijski izvor koristi induktivno spregnuta plazma te maseni spektrometar za detekciju nastalih iona, brza je i učinkovita multielementarna analiza koja ovu tehniku čini poželjnom u analizi metalnih onečišćenja. Prednost mu daje i mogućnost detektiranja izotopa. KPK [$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$] je određen pomoću spektrofotometra HachLange DR3900 (Njemačka).

4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu ispitana je mogućnost uporabe KOV-a kafilerijskog postrojenja Agroproteinka d.o.o. Pritom je UF, provedena na dva različita načina, poslužila kao predtretman NF/RO procesima u svrhu smanjenja membranskog blokiranja. Prvi način predobrade SE bio je pomoću membrane u obliku ravne plahte gdje je komercijalno dostupna UF MW membrana testirana SEPA CF II uređajem (Sterlitech Corporation, SAD) s ukriženim protokom ulazne i izlazne struje (permeata). Drugi način odnosi se na modul sa šupljikavim vlaknima, ZeeWeed 1 (ZW-1), proizvođača GE Water & Process Technologies (Mađarska). Dobiveni permeati potom su dodatno obrađeni procesom NF (NF90 i NF270) i RO (XLE), s membranama u obliku ravne plahte. Na temelju dobivenih vrijednosti o padu protoka dana je usporedba UF procesa te je utvrđeno koji način (modul) predobrade učinkovitije reducira membransko blokiranje, dok je vrsta membranskog blokiranja procijenjena pomoću modela modificiranih za ukriženo strujanje. Mogućnost ponovne uporabe pročišćene vode u industrijskom postrojenju za generiranje vodene pare u parnim kotlovima te pranje podova i vozila procijenjena je usporedbom dobivenih parametara s postojećim zakonskim regulativama.

Tablica 4. Parametri propisanih zakonskih regulativa za parne kotlove

	ABMA ⁴⁰		ASME ³⁹		US EPA ³⁹		BSS ³⁹
Radni tlak (psig)	0 – 300	301 – 450	0 – 300	301 – 450	0 – 150	151 – 700	0 – 300
TDS, mg L ⁻¹	700 – 3500	600 – 3000	–	–	700	500	3000
κ , $\mu\text{S cm}^{-1}$	1100 – 5400	900 – 4600	3500	3000	–	–	–
Ukupno željezo, mg Fe L ⁻¹	0,1	0,05	< 0,1	< 0,05	1,0	0,3	–
Ukupni bakar, mg Cu L ⁻¹	0,05	0,025	< 0,5	< 0,25	0,5	0,05	–
Ukupna tvrdoća, mg CaCO ₃ L ⁻¹	0,3	0,3	< 0,3	< 0,3	350	1	10
pH	8,3 – 10,0	8,3 – 10,0	7,5 – 10,0	7,5 – 10,0	7,0 – 10,0	8,2 – 10,0	8,5 – 9,5
TOC, mg CL ⁻¹	1	1	–	–	–	–	–
Mutnoća, NTU	–	–	–	–	–	–	5 – 10

Kako u hrvatskom zakonodavstvu ne postoje regulative niti smjernice za uporabu industrijskih otpadnih voda u tu svrhu, u Tablici 4 je dan pregled reguliranih parametara vodećih svjetskih organizacija vezanih uz očuvanje okoliša i regulaciju voda za parne kotlove, tj. Američkog udruženja za parne kotlove (engl. *American Boiler Manufacturers Association* -

ABMA), Američkog društva mehaničkih inženjera (engl. *American Society of Mechanical Engineers* – ASME), Agencije za zaštitu okoliša Sjedinjenih Američkih Država (engl. *U.S. Environmental Protection Agency* – US EPA) te Britanske standardne specifikacije 2468 (engl. *British Standard Specification 2468* – BSS).

4.1. Karakterizacija membrana

Nazivna svojstva odabranih NF (NF270 i NF90) membrana i RO membrane (XLE), prije provedbe membranskog separacijskog procesa, ispitana su s otopinom NaCl soli (Fluka, purum p.a. $\geq 99,5\%$), masene koncentracije $\gamma = 500 \text{ mg L}^{-1}$. Za navedenu otopinu koncentracije ulazne otopine i permeata određivane su konduktometrijski te je faktor zadržavanja izračunat prema izrazu (3.1.). Dobiveni rezultati prikazani su u Tablici 5.

Tablica 5. Efikasnost zadržavanja otopine NaCl za ispitivane membrane

	SE			UF MW			ZW – 1		
	NF270	NF90	RO XLE	NF270	NF90	RO XLE	NF270	NF90	RO XLE
$\kappa, \mu\text{S cm}^{-1}$ (pojna kapljevina)	941	967	996	982	960	987	1048	952	990
$\kappa, \mu\text{S cm}^{-1}$ (permeat)	356	70,7	69,7	287	97	48,7	342	93,3	49,9
$R_F, \%$	62,2	92,7	93,0	70,8	89,9	95,1	67,4	90,2	95,0

Kod RO XLE membrane uočen je znatno viši faktor zadržavanja (93,0 %, 95,1 %, 95,0 %) nego kod NF (NF270 i NF90) membrana (62,2 %, 70,8 %, 67,4 %; 92,7 %, 89,9 %, 90,2 %) što je u skladu s vrijednostima proizvođača membrane.

R je očekivano veći kod RO XLE membrane zbog manje veličine pora u odnosu na NF (NF270 i NF90) membrane. Za razliku od NF membrane gdje uklanjanje soli može, osim o mehanizmu isključenja veličinom, ovisiti i o Donnanovom efektu, kod RO membrane dominira mehanizam isključenja veličinom. Najmanje zadržavanje postignuto je s NF270 membranom kao rezultat njezine rahle i otvorene strukture pa je i protok u tom slučaju najveći. NF90 i RO XLE

imaju približno iste vrijednosti faktora zadržavanja što je rezultat njihove podjednake membranske strukture. Često se NF90 nalazi na samoj granici između NF i RO membrana i spada u "guste" NF membrane.

S obzirom na to da su membrane izrezivane s iste plahte, mogli bi se očekivati i podjednaki faktori zadržavanja. Međutim, nešto drugačije vrijednosti dobivene za istu vrstu membrane, primjerice za NF270 (62,2 %, 70,8 %, 67,4 %), mogu se pripisati uvjetima u kojima je provođen eksperiment (manji radni tlak, niža temperatura koja za posljedicu ima veću viskoznost, potencijalna oštećenja na membrani te nedovoljno dobro ispran sustav tijekom tlačne obrade).¹⁹

4.2. Sekundarni efluent

Prvi stupanj obrade KOV-a bio je SBR (engl. *Sequencing Batch Reactor*), tehnologija u kojoj heterotrofni mikroorganizmi otopljene organske tvari u otpadnoj vodi koriste kao izvor nutrijenata.⁴ Vrijednosti praćenih parametara u SE prikazani su u Tablici 6.

Tablica 6. Parametri SE, nakon tretmana SBR-om

		Kationi		Anioni	
Parametar	Vrijednost	Parametar	Vrijednost, mg L ⁻¹	Parametar	Vrijednost, mg L ⁻¹
pH	6,35	Li ⁺	< 0,01	F ⁻	< 0,01
Mutnoća, NTU	1,09	Na ⁺	64,97	Cl ⁻	159,95
$\kappa, \mu\text{S cm}^{-1}$	1272	NH ₄ ⁺	45,50	NO ₂ ⁻	18,65
KPK, mg O ₂ L ⁻¹	177	K ⁺	58,20	Br ⁻	< 0,01
TC, mg L ⁻¹	33,640	Mg ²⁺	26,40	NO ₃ ⁻	20,05
IC, mg L ⁻¹	10,600	Ca ²⁺	56,40	PO ₄ ³⁻	56,18
DOC, mg L ⁻¹	23,040			SO ₄ ²⁻	298,43

Teški metali	Vrijednost, µg L ⁻¹
³¹ P	13 500
⁹⁵ Mo	0,102
²⁰⁸ Pb	0,200
⁵⁵ Mn	109,805
⁵⁶ Fe	18,057
⁶³ Cu	15,331
⁶⁶ Zn	250,217
¹³⁸ Ba	18,572
⁷⁴ As	15,234

Biološkom obradom postižu se relativno dobri parametri, posebice u smanjenju organskog opterećenja. Međutim, usporedbom praćenih parametara SE i parametara definiranih zakonskim regulativama vidljivo je da biološki obrađen KOV ne zadovoljava uvjete za ponovnu uporabu u industrijskom postrojenju.

Naime, glavne izazove prilikom pripreme vode za parne kotlove predstavljaju korozija, stvaranje kamenca, te odnošenje (engl. *carryover*) vodenih čestica iz kotla³⁸ stoga su pH, TDS, κ te KPK najvažniji parametri koji se uzimaju u obzir prilikom pripreme vode za parne kotlove. TDS i električna provodnost ukazuju na prisutnost otopljenih soli i minerala u vodi. Nakon SBR-a većinu iona čine kationi kalcija, magnezija, natrija i kalija, te anioni klorida, sulfata i nitrata koji su uz povišene koncentracije pojedinačnih iona očitovane i visokim vrijednostima električne provodnosti te TDS-a. Kako bi se spriječila pojava korozije uzrokovanu povišenom koncentracijom klorida, sulfata, magnezija, kalcija i karbonata, ali i stvaranja kamenca, voda za parne kotlove mora biti izrazito visoke kvalitete (što je radni tlak kotla veći to je potrebna viša kvaliteta vode^{36,37}) sa što manjim udjelom otopljenih soli. pH vrijednost mjera je kiselosti (aciditeta), odnosno lužnatosti (alkaliteta) otopine. Uslijed preniske pH vrijednosti povećava se vjerojatnost stvaranja korozije dok je uslijed previsoke pH vrijednosti potencijal za stvaranje kamenca veći.³⁶ Stoga je vrlo važno održavati pH vrijednost unutar propisanog područja. S obzirom na to da je pH vrijednost vode nakon SBR-a niža od svih propisanih vrijednosti, potrebna je korekcija njezine vrijednosti za nekoliko jedinica. Poprilične količine organskih tvari izražene koncentracijama TC-a, IC-a, DOC-a te KPK, a čija je dopuštena koncentracija propisana jedino za TC potrebno je svesti na minimum.

Tipični SE nakon biološke obrade može sadržavati visoku koncentraciju otopljenih soli te poprilične količine otopljenih organskih tvari, posebice ekstracelularne polimerne i topljive mikrobiološke produkte koje luče mikroorganizmi.^{40,41,42} Sinergističkim djelovanjem s koloidnim česticama i prirodnim organskim tvarima pospješuju njihovo vezivanje na površinu membrane, te tako i u vrlo malim koncentracijama mogu biti uzrok membranskog blokiranja što povećava radne tlakove i učestalost čišćenja/zamjene membrane.⁴²

Usporedbom parametara SE s propisanim parametrima iz Tablice 4 može se vidjeti kako je prema ABMA potrebno smanjenje električne provodnosti za 21,38 %, te koncentracije kationa i aniona kako bi se udio otopljenih soli sveo na minimum. Prema ABMA je potrebno i smanjenje TC-a za 97,03 %, željeza za 99,45 %, bakra za 99,67 % te korekcija pH vrijednosti.

Vezano uz ponovnu uporabu vode za pranje i čišćenje podova i vozila unutar postrojenja, prema vodećim svjetskim organizacijama (US EPA, WHO) propisana granica za ukupne suspendirane čestice i mikroorganizame iznosi $\leq 30 \text{ mg L}^{-1}$. Razlog tomu je sprječavanje rasta mikroorganizama, odnosno stvaranje mikrobiološkog filma na stijenkama cijevi. Također, pročišćena voda ne smije biti u direktnom kontaktu s hranom i zaposlenicima dok se što nižim udjelom otopljenih soli te održavanjem pH vrijednosti u propisanom rasponu sprječava mogući nastanak korozije.^{44,45}

4.3. Membranska obrada SE bez prethodne obrade

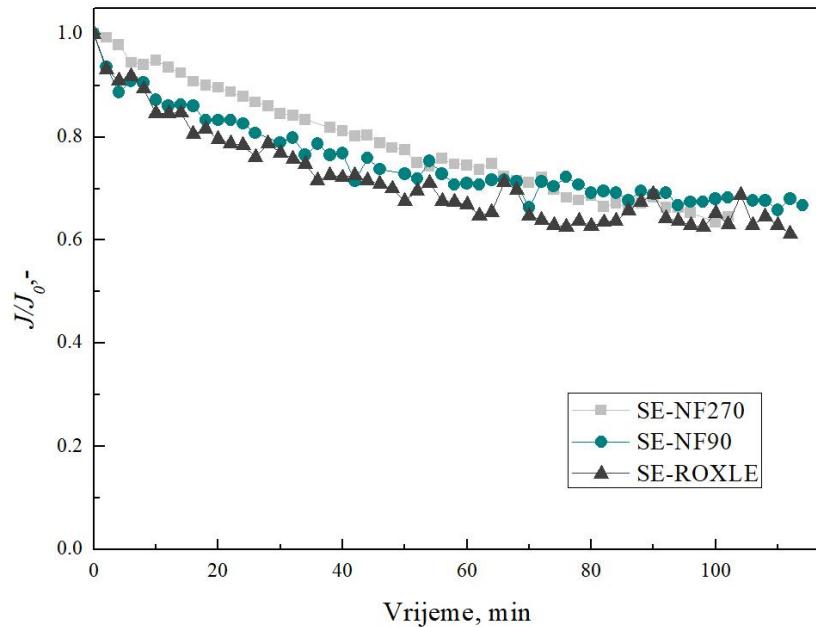
SE prethodno obrađen biološkom obradom najprije je direktno obrađen NF pomoću NF270 i NF90 te RO pomoću XLE membrane. Ispitivani parametri prikazani su u Tablici 7.

Tablica 7. Parametri nakon tlačne membranske obrade bez prethodne predobrade

Parametar	membrana		
	NF270	NF90	RO XLE
pH	6,89	5,82	6,95
Mutnoća, NTU	0,04	0,01	0,14
$\kappa, \mu\text{S cm}^{-1}$	506	48,8	25,9
KPK, mg O₂ L⁻¹	6,26	5,38	3,53
TC, mg L⁻¹	11,480	2,848	2,885
IC, mg L⁻¹	9,213	2,790	1,982
DOC, mg L⁻¹	2,267	0,058	0,903
Kationi	Koncentracija, mg L ⁻¹		
Li⁺	<0,01	<0,01	<0,01
Na⁺	42,77	2,86	2,76
NH₄⁺	12,77	2,25	1,35
K⁺	15,89	2,31	1,39
Mg²⁺	2,72	0,937	0,81
Ca²⁺	8,18	2,17	2,87
Anioni	koncentracija, mg L ⁻¹		
F⁻	<0,01	<0,01	<0,01
Cl⁻	129,84	4,20	2,67
NO₂⁻	<0,01	2,56	<0,01
Br⁻	<0,01	<0,01	<0,01
NO₃⁻	56,8	2,47	3,9
PO₄³⁻	<0,01	<0,01	<0,01
SO₄²⁻	3,24	<0,01	<0,01

Pritom je najbolja učinkovitost u smanjenju električne provodnosti, KPK, te IC-a dobivena pomoću RO XLE membrane i to za 97,96 %, 43,61 % te 81,30 %. NF90 pokazala se najučinkovitijom u smanjenju mutnoće za 99,08 %, TC-a za 91,53 % te DOC-a za 99,75 %. Pri uklanjanju kationa i aniona, najboljom se pokazala RO XLE izuzev za Ca^{2+} i NO_3^- gdje je gotovo podjednak, ali nešto bolji učinak, postignut s NF90 membranom. NF270 membrana pokazala se dobrom u smanjenju mutnoće, KPK, TC-a, IC-a te DOC-a, ali je dala puno lošije rezultate u smanjenju kationa i aniona u odnosu na druge dvije membrane.

Unatoč relativno malom organskom opterećenju SE ($23,04 \text{ mg L}^{-1}$ DOC, $177 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ KPK) u odnosu na KOV, bez njegove prethodne obrade dolazi do izrazitog membranog blokiranja NF (NF270 i NF90) te RO XLE membrana. Na Sl. 4 može se vidjeti da direktnim propuštanjem SE kroz NF270, NF90 te XLE membranu, nakon sat i pol kod NF270 membrane dolazi do pada protoka od 36,48 %, NF90 34,15 % te XLE 38,74 % što sprječava njihovu dulju primjenu u direktnoj obradi otpadnih voda. Najveći pad protoka zabilježen je kod RO XLE membrane što je rezultat njene izrazito guste strukture.



Slika 4. Usporedba protoka bez predtretmana

4.4. Predobrada ultrafiltracijom

U svrhu smanjenja blokiranja NF/RO membrana do kojeg dolazi pri izravnoj obradi SE provedena je predobrada SE s UF modulom sa šupljikavim vlaknima (ZW-1) te UF pomoću membrane u obliku ravne plahte. U Tablici 8. su dani rezultati analize obrađene vode.

Tablica 8. Parametri pročišćavanja SE ultrafiltracijom

ultrafiltracija			Vrijednost, $\mu\text{g L}^{-1}$		
Parametar	MW	ZW-1	Teški metali		
pH	6,85	7,08	^{31}P	9683,65	12048,6
Mutnoća, NTU	0,10	0,26	^{95}Mo	0,101	0,194
$\kappa, \mu\text{S cm}^{-1}$	990	981	^{208}Pb	0,756	6,113
KPK, mg O₂ L⁻¹	69,6	48,2	^{55}Mn	74,658	105,691
TC, mg L⁻¹	20,240	32,670	^{56}Fe	8,669	19,566
IC, mg L⁻¹	8,774	18,960	^{63}Cu	39,036	123,744
DOC, mg L⁻¹	11,466	13,710	^{66}Zn	276,203	583,249
Kationi	Vrijednost, mg L ⁻¹		^{138}Ba	14,874	17,642
Li⁺	< 0,01	< 0,01	^{74}As	13,066	14,669
Na⁺	69,91	94,99			
NH₄⁺	26,2	30,22			
K⁺	31,1	40,066			
Mg²⁺	8,23	10,7484			
Ca²⁺	20,2	25,9395			
Kationi	Vrijednost, mg L ⁻¹				
F⁻	< 0,01	< 0,01			
Cl⁻	148,7	158,95			
NO₂⁻	16,25	21,45			
Br⁻	< 0,01	< 0,01			
NO₃⁻	25,13	19,64			
PO₄³⁻	28,301	30,51			
SO₄²⁻	179,68	343,02			

Usporedbom parametara proizlazi njihova slična učinkovitost pri uklanjanju soli, TC-a, IC-a i DOC-a, smanjenju mutnoće i električne provodnosti, a budući da se radi o UF-u bez predtretmana, u permeatu ostaje prisutna poprilična količina ugljika. U odnosu na SE, MW membrana pokazala je bolju učinkovitost u redukciji organske tvari što se očituje kroz smanjenje vrijednosti TC-a, IC-a i DOC-a za 39,92 %, 17,23 % te 50,23 %. ZW-1 membranom postignuto je smanjenje TC-a za 2,88 % te DOC-a za 40,49 % te se pokazala boljom u smanjenju organskog opterećenja izraženog preko KPK vrijednosti gdje je postignuto smanjenje od 72,77 % u odnosu na 60,68 % postignuto MW membranom. MW pokazala je i bolju učinkovitost u uklanjanju svih ispitivanih iona izuzev nitrata.

S obzirom na to da UF učinkovito zadržava bakterije i viruse, dobiveni permeati mogu se smatrati sterilnim, stoga se uz prethodnu preventivnu dezinfekciju pomoću UV lampi ili dezinfekcije klorom, mogu koristiti u postrojenju za pranje podova i uređaja.

4.5. Membranska obrada permeata nakon UF kao predtretmana

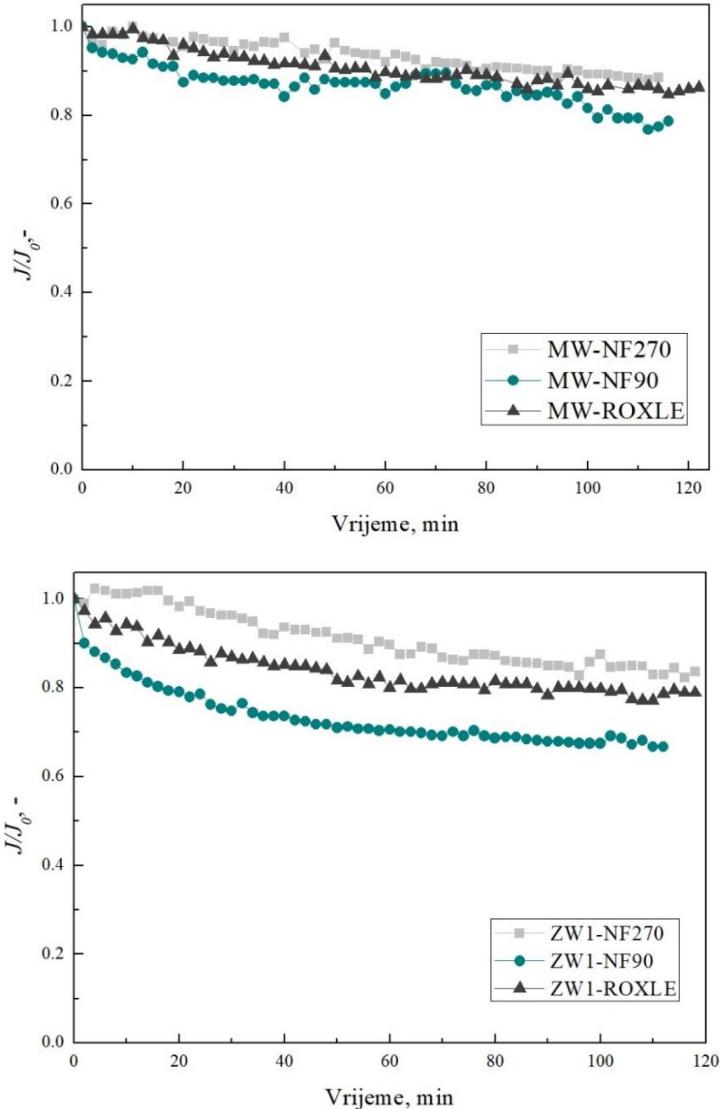
Nakon UF predobrade provedeni su NF/RO membranski procesi. U Tablici 9. su dani rezultati analize ispitivane vode.

Tablica 9. Ispitivani parametri uz prethodnu predobradu SE

Parametar	MW			ZW-1		
	NF270	NF90	ROXLE	NF270	NF90	ROXLE
pH	6,65	6,88	6,83	6,99	7,11	6,77
Mutnoća, NTU	0,03	0,11	0,08	< 0,01	0,29	0,10
$\kappa, \mu\text{S cm}^{-1}$	343	44,7	23,4	350	30,4	24,3
KPK, mg O ₂ L ⁻¹	14,5	6,92	5,89	6,18	6,81	4,00
TC, mg L ⁻¹	3,970	2,266	1,880	6,660	2,497	1,698
IC, mg L ⁻¹	2,490	1,055	0,967	5,210	0,770	1,037
DOC, mg L ⁻¹	1,480	1,211	0,913	1,450	1,727	0,661

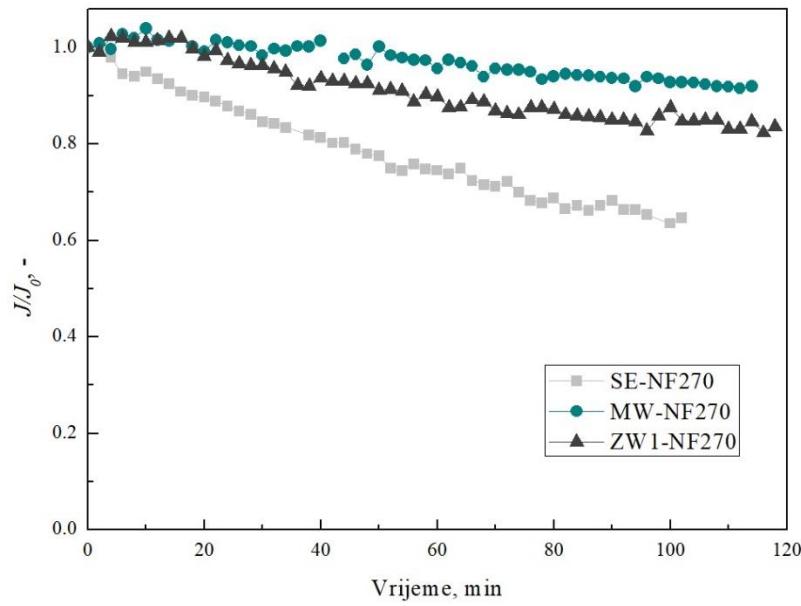
Kationi	Vrijednost, mg L ⁻¹					
Li⁺	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Na⁺	31,42	4,1	2,73	30,01	3,28	2,84
NH₄⁺	9,23	1,88	0,96	8,91	1,62	1,1
K⁺	10,8	2,04	1,32	10,77	1,88	1,38
Mg²⁺	1,98	0,79	0,85	2,11	0,901	0,81
Ca²⁺	6,86	2,25	3,19	6,1	2,42	2,33
Anioni	Vrijednost, mg L ⁻¹					
F⁻	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cl⁻	90,36	5,03	2,85	71,74	4,17	2,5
NO₂⁻	13,27	2,27	1,32	4,09	0,60	0,62
Br⁻	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
NO₃⁻	17,27	5,89	1,43	39,32	2,58	3,24
PO₄³⁻	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
SO₄²⁻	<0,01	0,23	<0,01	6,21	<0,01	1,19
Teški metali	Vrijednost, mg L ⁻¹					
³¹P	186,891	27,188	27,537	142,671	11,224	27,093
⁹⁵Mo	0,009	0,013	0,01	0,006	0,01	0,008
²⁰⁸Pb	0,073	0,171	0,053	0,091	0,02	0,066
⁵⁵Mn	6,39	8,522	0,142	9,554	0,172	0,222
⁵⁶Fe	0,668	1,089	0,385	0,143	1,704	0,917
⁶³Cu	1,891	2,489	1,038	1,062	0,484	0,958
⁶⁶Zn	31,606	14,391	5,446	40,905	6,186	10,223
¹³⁸Ba	2,978	1,243	0,333	2,449	0,905	0,871
⁷⁴As	2,038	3,764	0,115	0,562	4,862	0,874

NF/RO procesima ultrafiltracijski obrađenog sekundarnog efluenta dobiveni su još bolji parametri pročišćene vode te se uz blagu korekciju pH vrijednosti pročišćena voda može koristiti u postrojenju za generiranje vodene pare u parnim kotlovima. Niske vrijednosti električne provodnosti kao i niske koncentracije kationa i aniona ukazuju na neznatni udio otopljenih soli u dobivenim permeatima. RO XLE membrana pokazala se učinkovitom i u kombinaciji sa ZW-1, ali i u kombinaciji sa UF MW membranom. Da UF uspješno reducira membransko blokiranje NF i RO procesa može se vidjeti iz sljedećih grafičkih prikaza (Sl. 5). Korištenjem ZW-1 modula pad fluksa iznosi 11,5 % kod NF270, 30,0 % kod NF90 te 20,22 % kod XLE membrane. Veća učinkovitost u smanjenju membranskog blokiranja kod NF270 i XLE membrana može biti posljedica manjeg negativnog naboja i hrapavosti membranske površine u odnosu na NF90 membranu. Obradom permeata dobivenog UF MW membranom dobiveni su još bolji rezultati u korist smanjenja membranskog blokiranja. Zabilježen je pad fluksa od 9,6 % kod NF270, 14,6 % kod NF90 te 10,40 % kod RO XLE membrane. U ovom slučaju razlika u padu protoka nije značajna, ali je učinkovitost ipak nešto viša za NF90 membranu. Kako UF MW membrana ima niži MWCO (50 000 Da) u odnosu na ZW – 1 (200 000 Da), može učinkovitije zadržati glavne blokirajuće komponente. Usporedbom učinkovitosti UF provođene pomoću membrana u obliku ravne plahte i modula sa šupljikavim vlaknima dolazimo do zaključka kako je UF MW membrana učinkovitija u smanjenju membranskog blokiranja kod NF(NF90) i RO (XLE) procesa u odnosu na ZW-1. Naime, pomoću ZW-1 pad fluksa je kod NF270 smanjen za 67,0 %, kod NF90 za 1,6 % te kod RO XLE za 38,0 %, dok je pomoću UF MW pad fluksa smanjen za 72,4 % kod NF270, 50,1 % kod NF90 te za 68,1 % kod XLE membrane.

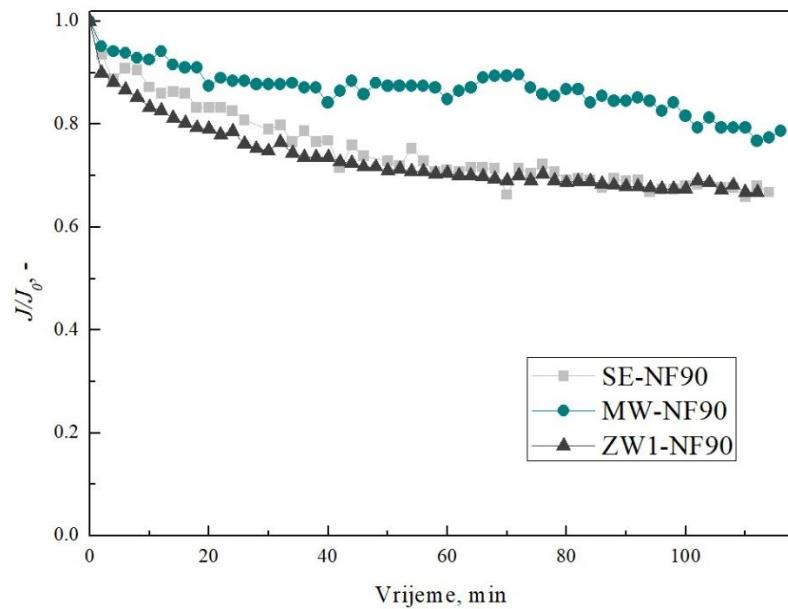


Slika 5. Grafički prikazi promjene normaliziranog fluksa permeata nakon NF (NF270, NF90) i RO (XLE) procesa prethodno obrađenog UF (gore: MW; dolje: ZW-1)

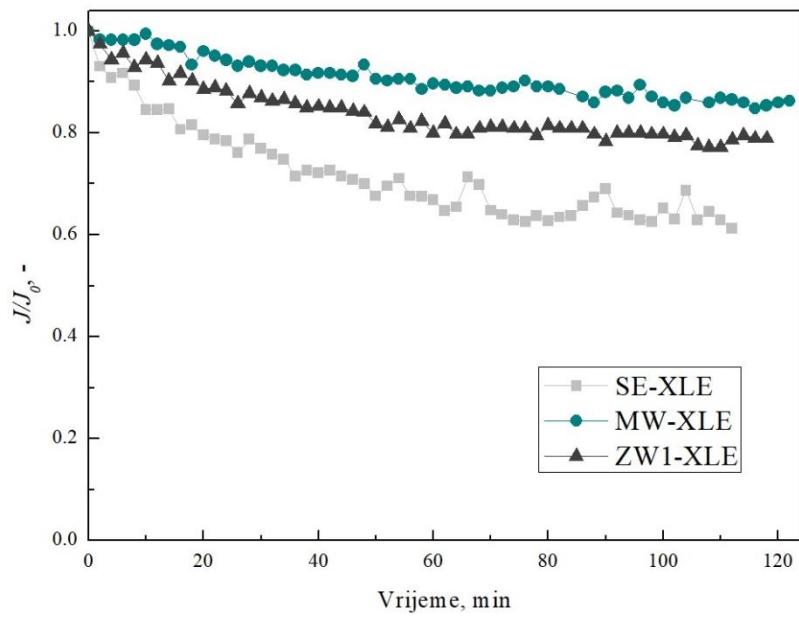
Na sljedećim grafičkim prikazima (Sl. 6, 7, 8) dana je usporedba normaliziranog fluksa u ovisnosti o vremenu za svaku korištenu membranu (NF270, NF90 i RO XLE) bez (SE-NF270, SE-NF90, SE-XLE) i sa predtretmanom (MW-NF270, MW-NF90, MW-XLE; ZW1-NF270, ZW1-NF90, ZW1-XLE). Može se primjetiti kako je UF MW imao najviše učinka za NF90 membranu (dijelom i RO XLE), ali ne i za NF270 dok je predtretman pomoću ZW-1 bio učinkovit za NF270, ali ne i za NF90 i ROXLE. S obzirom na to da MW membrana u odnosu na ZW-1 ima puno niži MWCO, može zadržati puno manje molekule, ujedno i glavne uzročnike membranskog blokiranja.



Slika 6. Grafički prikaz promjene normaliziranog fluksa permeata nakon NF270 bez (SE-NF270) i uz prethodnu obradu SE (MW-NF270, ZW1-NF270)



Slika 7. Grafički prikaz promjene normaliziranog fluksa permeata nakon NF90 bez (SE-NF90) i uz prethodnu obradu SE (MW-NF90, ZW1-NF90)



Slika 8. Grafički prikaz promjene normaliziranog fluksa permeata nakon RO XLE bez (SE-XLE) i uz prethodnu obradu SE (MW-XLE, ZW1-XLE)

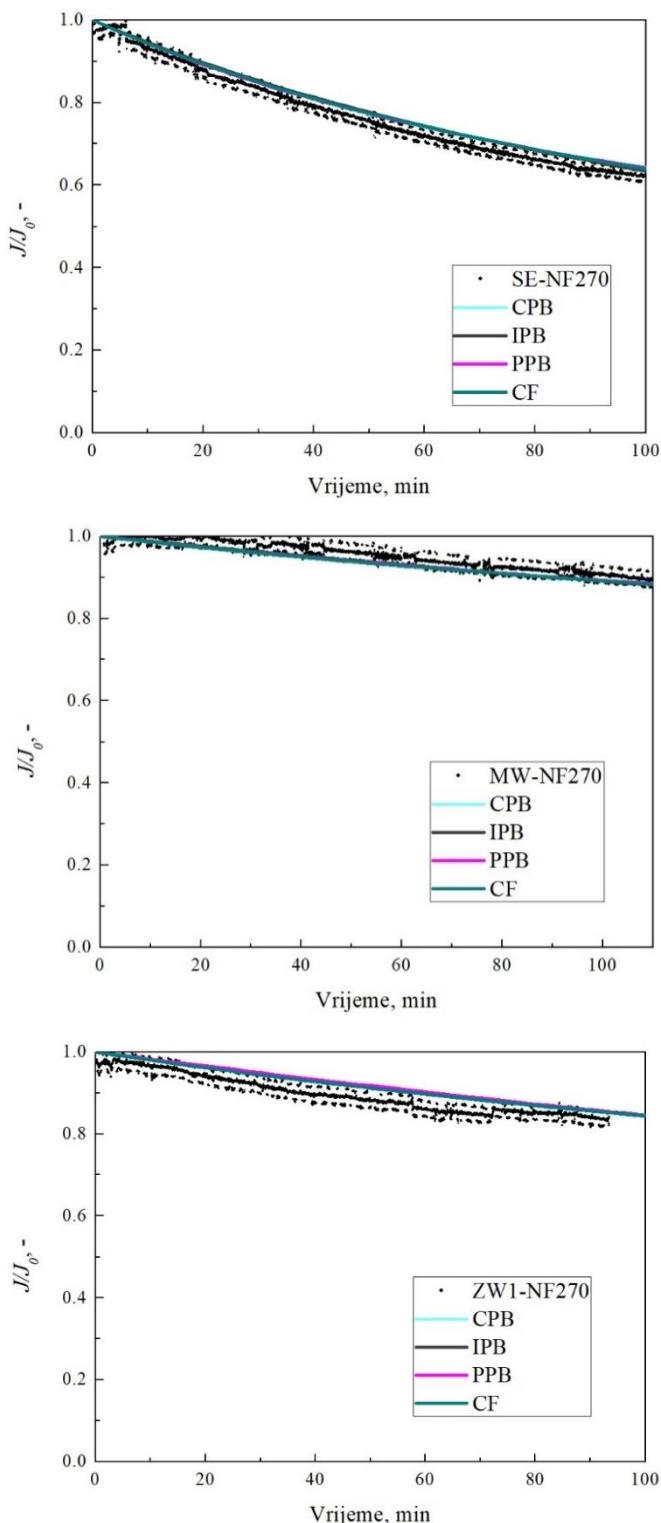
4.6. Procjena Hermijinih modela blokiranja

Opis mehanizama blokiranja dvije NF (NF270 i NF90) te RO XLE membrane ispitani je pomoću Hermijinih modela blokiranja prilagođenih za ukriženi tok.²⁷ Prema Hermiji četiri su osnovne vrste blokiranja: potpuno blokiranje (CPB), standardno blokiranje (IPB), umjereno blokiranje (PPB) i blokiranje uslijed formiranja kolača (CF). Na sljedećim grafičkim prikazima (Sl. 9, 10 i 11) pratimo u kojoj se mjeri Hermijini modeli poklapaju sa eksperimentalnim podacima.

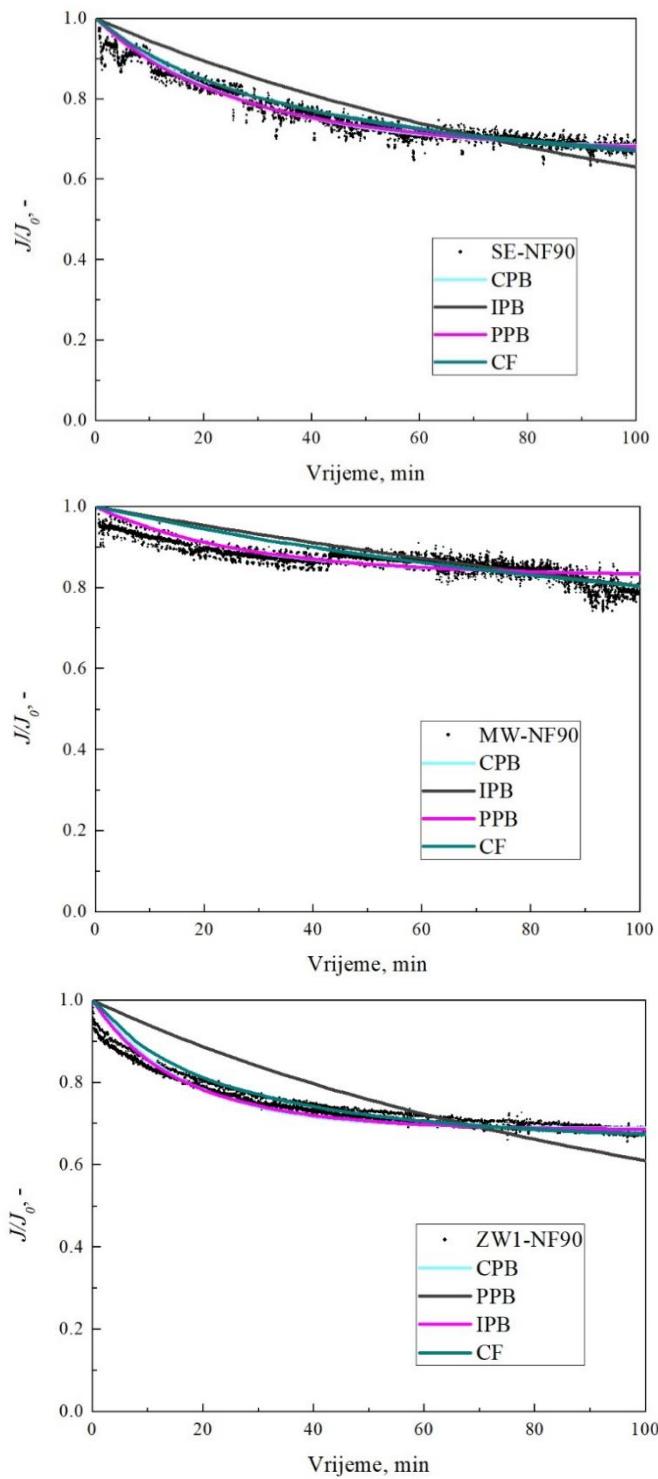
Uslijed izravne obrade SE pomoću NF/RO procesa, eksperimentalni podaci najbolje se opisuju modelima potpunog i umjerenog blokiranja pora dok model standardnog blokiranja pokazuje najveće odstupanje. Do potpunog blokiranja dolazi kada molekula koja je veća od pore membrane potpuno blokira njenu površinu smanjujući time njenu aktivnu površinu. Umjereno blokiranje uzrokuju molekule koje su približne veličine kao i veličina pora. Pritom molekula blokira ulaz pore, a na nju mogu doći i druge molekule. Model formiranja kolača dobro opisuje eksperimentalne podatke za NF270 membranu, ali pokazuje blago odstupanje za preostale dvije membrane. Za membrane s unutarnjim otporom, otpor kolača je često beznačajan u usporedi s otporom same membrane. S obzirom na to da NF270 ima veću permeabilnost u odnosu na NF90 i XLE veća je i vjerojatnost formiranja kolača.

Uslijed prethodne obrade SE UF pomoću ZW-1 modula sa šupljikavim vlaknima (Sl. 9.c, Sl. 10.c, Sl. 11.c) eksperimentalni podaci se najbolje opisuju pomoću modela potpunog i umjerenog blokiranja, dok model formiranja kolača pokazuje najveće odstupanje. Rezultat toga može biti učinkovito uklanjanje biopolimera koji uzrokuju stvaranje gela na površini membrane.

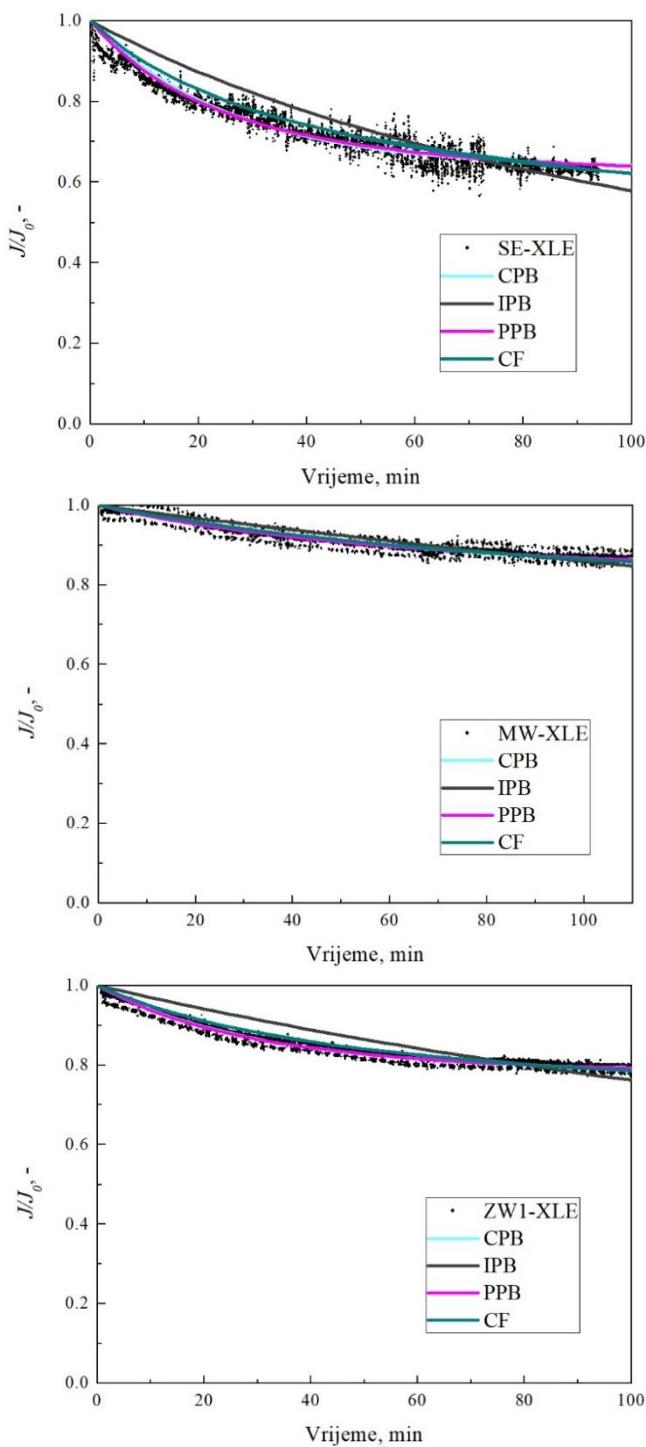
SE prethodno obrađen UF pomoću membrane u obliku ravne plahte (MW) (Sl. 9.b, Sl. 10.b, Sl. 11.b) najbolje se opisuje modelom standardnog blokiranja. Standardno blokiranje pora uzrokuju molekule koje su manje od pora membrane. Taloženjem takvih molekula na zidove pora membrane otpor prolasku permeata se povećava i dolazi do pada fluksa. Kako UF MW učinkovito uklanja makromolekule male molekulske mase, u otopini preostaju čestice još manje molekulske mase koje mogu ući u pore membrane te uzrokovati membransko blokiranje.



Slika 9. Model potpunog blokiranja (CPB), standardnog blokiranja (IPB), umjerenog blokiranja (PPB) te model blokiranja uslijed formiranja kolača (CF) tijekom NF SE pomoću NF270 membrane, sa (ZW1-NF270, MW-NF270) i bez predtretmana (SE-NF270).



Slika 10. Model potpunog blokiranja (CPB), standardnog blokiranja (IPB), umjerenog blokiranja (PPB) te model blokiranja uslijed formiranja kolača (CF) tijekom NF SE pomoću NF90 membrane, sa (ZW1-NF90, MW-NF90) i bez predtretmana (SE-NF90).

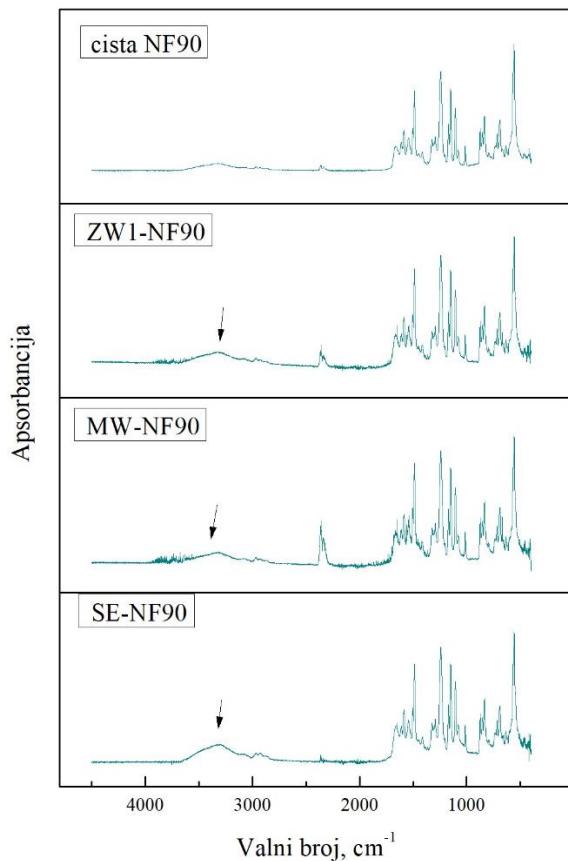


Slika 11. Model potpunog blokiranja (CPB), standardnog blokiranja (IPB), umjerenog blokiranja (PPB) te model blokiranja uslijed formiranja kolača (CF) tijekom RO SE pomoću XLE membrane, sa (ZW1-XLE, MW-XLE) i bez predtretmana (SE-XLE).

4.7. Spektroskopska analiza membranskog blokiranja

U svrhu dobivanja kemijskih i elementarnih informacija površinski selektivnog sloja čistih membrana te membrana nakon primjenjenih tlačnih procesa provedena je FTIR spektroskopija.^{28,41,46,47} Usporedbom dobivenih spektara omogućena je detekcija novih skupina, prilikom čega su spektri čistih membrana poslužili kao podloga za eliminaciju skupina površinskog sloja od skupina koje izazivaju membransko blokiranje tijekom obrade KOV-a. Snimljeni FTIR spektri korištenih poliamidnih membrana (NF270, NF90 i XLE) prikazani su Sl. 12, 13 i 14.

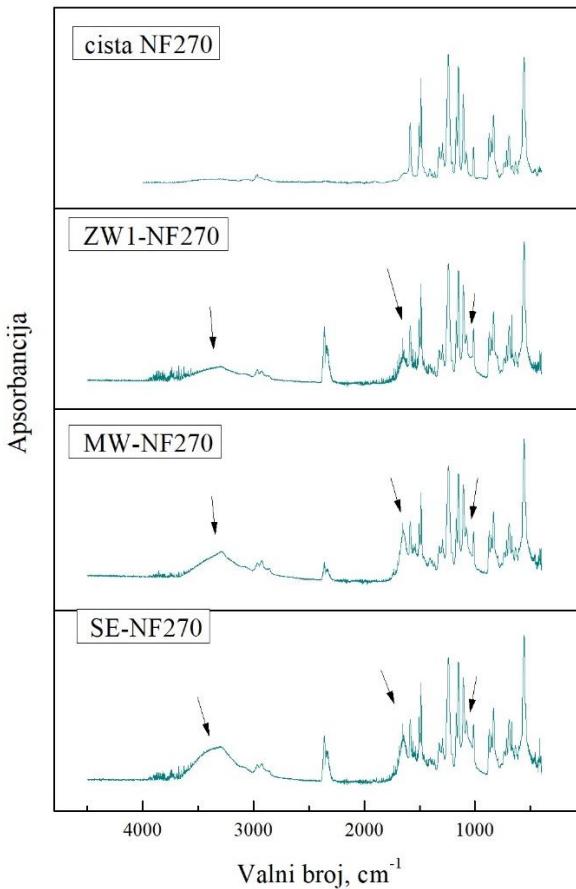
Spektar pri vrhu pojedine slike daje odziv površine čiste membrane, dok se drugi, treći i četvrti spektar odnose na odzive površine membrana nakon separacijskog procesa koje su po završetku svakog procesa isprane demineraliziranim vodom i osušene na zraku. Čista membrana je prije FTIR spektroskopije isprana demineraliziranim vodom radi uklanjanja konzervansa. U drugom i trećem slučaju korištenim procesima separacije prethodile su UF sa šupljikavim vlaknima (ZW1), odnosno UF pomoću MW membrane u obliku ravne plahte. Spektar na dnu pojedine slike odnosi se na odziv površine membrane bez predtretmana.



Slika 12. FTIR spektri NF90 membrane

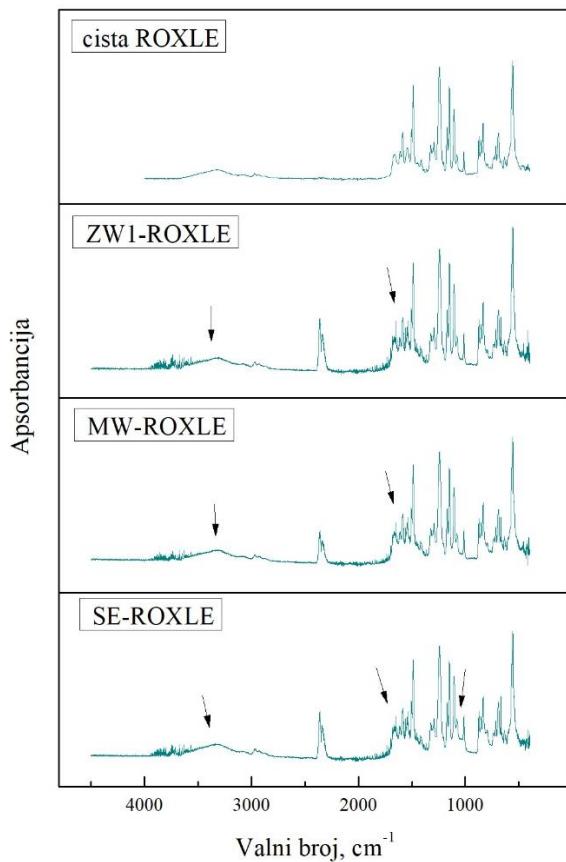
Prva promjena, na drugom, trećem i četvrtom spektru poliamidne NF90 membrane (Sl. 12), javlja se na području od otprilike 3100 do 3600 cm^{-1} gdje dolazi do rastezanja O-H veza. Područje od otprilike 3000 do 2900 cm^{-1} predstavlja rastezanje C-H veza, a potvrđeno je prisutnošću pikova u obliku CH₂, odnosno CH₃ skupine na 2960 cm^{-1} i 2923 cm^{-1} . Njihov intenzitet najjači je na četvrtom spektru, bez prethodne obrade SE.

Pik prisutan na drugom i trećem spektru na 2350 cm^{-1} predstavlja šum instrumenta.



Slika 13. FTIR spektri NF270 membrane

Prva promjena kod NF270 (Sl. 13) se kao i kod NF90 javlja na području od otprilike 3100 do 3600 cm⁻¹ gdje dolazi do rastezanja O-H veza te na području od otprilike 3000 do 2900 cm⁻¹ što predstavlja rastezanje C-H veza također potvrđeno prisutnošću pikova u obliku CH₂, odnosno CH₃ skupine na 2960 cm⁻¹ i 2923 cm⁻¹. I u ovom slučaju vrpcu je najizraženija na četvrtom spektru, bez prethodne obrade SE. Potpuno novi pik na 2350 cm⁻¹, najizraženiji nakon UF ZW-1 modulom, ne odnosi se na blokirajuće komponente već na šum instrumenta. Na 1580 cm⁻¹ i 1480 cm⁻¹ dolazi do povećanja intenziteta pikova karakterističnih za primarne i sekundarne amide što upućuje na prisutnost proteina i amino šećera te je najizraženije na četvrtom spektru gdje nije bilo prethodne obrade SE. Na 1050 cm⁻¹ dolazi do blagog povećanja intenziteta pika što upućuje na prisutnost polisaharida koji se često nalaze u SE kao mikrobiološki produkt.



Slika 14. FTIR spektri XLE membrane

Kod RO XLE membrane, u odnosu na prethodne dvije membrane ne dolazi do rasta intenziteta širenja vrpce u rasponu od 3100 do 3600 cm⁻¹ karakteristične za rastezanje O-H veza, ali je prisutan šum instrumenta u rasponu od 4000 do 3600 cm⁻¹ kao i pik na 2350 cm⁻¹ u sva tri slučaja s najmanjim intenzitetom na trećem spektru, odnosno uz predtretman UF MW. Kao i kod NF90 membrane prisutno je blago pojačanje intenziteta pika na 1637 cm⁻¹, prisutno na sva tri spektra, a koje upućuje na prisutnost amidne I vrpce, odnosno povećanu prisutnost proteina i amino šećera. Povećanje intenziteta pika na 1050 cm⁻¹ (rastezanje C-O veza) upućuje na prisutnost polisaharida.

5. ZAKLJUČCI

U ovom radu procjenjen je potencijal uporabe KOV-a u svrhu njegove ponovne uporabe unutar postrojenja za generiranje pare u parnim kotlovima te pranje podova s naglaskom na suzbijanje blokiranja NF/RO membrana UF predobradom.

Iz provedenih istraživanja može se zaključiti:

1. Biološkom obradom (SBR) KOV-a postižu se dobri rezultati u smanjenju organskog i anorganskog opterećenja no nedovoljno niske vrijednosti električne provodnosti te visoki udio otopljenih soli upućuju na potrebu za dodatnom obradom uslijed ponovne uporabe KOV-a unutar postrojenja.
2. Direktnom obradom SE, bez prethodne obrade, tlačnim membranskim procesima (NF i RO) postiže se dobra kvaliteta permeata, no zbog izrazitog membranskog pada protoka javlja se potreba za prethodnom obradom SE kako bi se smanjili ukupni troškovi, ali i produžio radni vijek membrane.
3. Obje UF membrane smanjuju pad fluksa tijekom kasnijih NF/RO procesa, pri čemu je dobiveni efekt izraženiji s ravnom MW membranom. UF MW membranom postignuto je smanjenje vrijednosti TC-a, IC-a i DOC-a za 39,92 %, 17,23 % te 50,23 %. ZW-1 modulom postignuto je smanjenje TC-a za 2,88 % te DOC-a za 40,49 % te se pokazala boljom u smanjenju organskog opterećenja izraženim preko KPK vrijednosti gdje je postignuto smanjenje od 72,77 % u odnosu na 60,68 % postignuto MW membranom. Kvaliteta dobivenih permeata, uz dodatnu dezinfekciju UV lampom ili dezinfekciju klorom, zadovoljava uvjete zakonskih regulativa te se mogu koristiti u postrojenju za pranje vozila i podova.
4. NF/RO procesima, uz prethodnu obradu UF procesima, dobiveni su permeati još bolje kvalitete te se mogu koristiti u parnim kotlovima za generiranje vodene pare.
5. Najbolji rezultati u pogledu membranskog blokiranja i kvalitete permeata dobiveni su kombinacijom UF MW i RO XLE.

6. POPIS POKRATA I SIMBOLA

A – radna površina membrane, [m^2]

ABMA – Američko udruženje proizvođača parnih kotlova, engl. *American Boiler Manufacturers Association*

ASME – Američko društvo mehaničkih inženjera, engl. *American Society of Mechanical Engineers*

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

BSS – Britanska standardne specifikacija 2468, engl. *British Standard Specification 2468*

c – množinska koncentracija, [mol L^{-1}]

CB – potpuno blokiranje pora, engl. *complete pore blocking*

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

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

IPB – standardno blokiranje pora, engl. *internal pore blocking*

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

J^* – fluks permeata u stacionarnom stanju, [$\text{m}^3 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$]

J_0 – početni fluks permeata, [$\text{m}^3 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$]

k – koreacijski faktor viskoznosti i gustoće na 25°C

KOV – kafilerijska otpadna voda

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

m – masa permeata, [g]

MF – mikrofiltracija

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

NF – nanofiltracija

p – tlak, [bar]

PPB – umjereno blokiranje pora, engl. *partial pore blocking*

PR – maseni protok, [g h^{-1}]

RO – reverzna osmoza

R_F – faktor zadržavanja, [%]

SE – sekundarni efluent

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

t – vrijeme sakupljanja permeata, [h]

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

TFC – tankoslojni kompozit, engl. *Thin film composite*

UF – ultrafiltracija

US EPA – Agencija za zaštitu okoliša Sjedinjenih Američkih država, engl. *United States Environmental Protection Agency*

WMO – Svjetske meteorološke organizacije, engl. *World meteorological organization*

WHO – Svjetska zdravstvena organizacija, engl. *World Health Organization*

γ – masena koncentracija, [mg L^{-1}]

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

ρ – gustoća, [kg m^{-3}]

7. LITERATURA

1. Mayer, D., Svjetske zalihe vode na početku XXI. stoljeća, u: Dekanić, I., Lay, V., Geopolitički aspekti nafte i vode, Zagreb, (2008), str. 143., 155–164.
2. Salgot, M., Folch, M., Wastewater treatment and water reuse, Current Opinion in Environmental Science & Health, 2 (2018) str. 64 – 74.
3. Vuorinen, H., Juuti, P., Katko, T., History of water and health from ancient civilizations to modern times, Water Supply, Vol. 7, 2007, str. 49–57.
4. Briški, F., Zaštita okoliša, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu i Element d.o.o., Zagreb, 2016., str. 45. – 46.
5. Vujević, D., Strahija, P., Todorović, T., Novak, M., Anić Vučinić, A., Mogućnosti ponovne uporabe vode pri proizvodnji proizvoda na bazi bitumena, Inženjerstvo okoliša, Vol. 2, No.1, 2015, str. 19. – 20.
6. <http://www.activewatersolutions.com/blog/how-to-utilize-reclaimed-water-for-industrial-uses>; (pristup 25. siječnja 2019.)
7. Šikić, Z., Sustavi gospodarenja vodom, Sveučilište u Zadru, Odjel za ekologiju, agronomiju i akvakulturu, Zadar, 2016., str. 1– 8.
8. <http://www.poslovni.hr/> (pristup 25. siječnja 2019.)
9. The United Nations World Water Development Report 2017: Wastewater, The Untapped Resource, UNESCO, Paris, 2017., str. 2.
10. Icekson-Tal, N., Avraham, O., Sack, J., Cikurel, H., Water reuse in Israel - The Dan Region Project: Evaluation of water quality and reliability of plant's operation (Vol. 3), 2003, str.1.
11. Mekonnen, M. M., Hoekstra, A. Y., A Global Assessment of the Water Footprint of Farm Animal Products, Ecosystems, Vol (3), 2012., str. 401–415.
12. <http://www.fao.org/> (pristup 21. siječnja 2019.)
13. Godfray, H. C. J., Aveyard, P., Garnett, T., Hall, J. W., Key, T. J., Lorimer, J., Pierrehumbert, R. T., Scarborough, P., Meat consumption, health, and the environment, Science, Vol 361 (6399), 2018, str. 1–8.
14. Gerbens-Leenes, P. W., Mekonnen, M. M., Hoekstra, A. Y., The water footprint of poultry, pork and beef: A comparative study in different countries and production systems, Water Resources and Industry, (2013), str. 1-2., 25-36.

15. Meeker, D. L., Hamilton, C. R., An Overview of the Rendering Industry, u Meeker, D., L., Essential Rendering: All About The Animal By-products Industry, National Renderers Association, National Renderers Association, Virginia, 2006, 1–17.
16. Sindt, G.L., Environmental Issues In The Rendering Industry, u Meeker, D.L., Essential Rendering: All About The Animal By-Products Industry, National Renderers Association, Virginia, 2006, 245–259.
17. Guerra, F., D., Smith, G., D., Jr., Alexis, F., Whitehead, D., C., A survey of VOC Emissions from rendering plants, *Aerosol and air quality research*, 17, 2017, str. 209–217.
18. Racar, M., Dolar, D., Špehar, A., Košutić, K., Application of UF/NF/RO membranes for treatment and reuse of rendering plant wastewater, *Process Safety and Environmental Protection*, 105 (2017) 386–392.
19. Košutić, K., Membranske tehnologije obrade vode, zbirka nastavnih tekstova, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, str. 52., 66.-72., 90.-93.
20. Dolar, D., Utjecaj poroznosti i ostalih karakteristika NF/RO membrana na njihovu separacijsku djelotvornost pri obradi voda, *Disertacija*, (2009) 3-48.
21. Li, N. N., Fane, A. G., Winston Ho, W. S., Matsuura, T., *Advanced Membrane Technology And Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008, str. 142-146.
22. Yordanov, D., Preliminary study of the efficiency of ultrafiltration treatment of poultry slaughterhouse wastewater, *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 16 (No 6), 2010, str. 700-704.
23. Koo, C. H., Mohammad, A. W., Suja, F., Recycling of oleochemical wastewater for boiler feed water using reverse osmosis membranes — A case study. *Desalination*, 271(1), 2011, str. 178-186.
24. Suárez, A., Fidalgo, T., Riera, F., A., Recovery of dairy industry wastewaters by reverse osmosis, *Production of boiler water, Separation and Purification Technology*, Vol 133, 2014, str. 204-211.
25. Sroka, E., Kamiński, W., Bohdziewicz, J., Biological treatment of meat industry wastewater, *Desalination*, 162, 2004, str. 85-91.
26. Kabuk, H. A., Coskun, T., Debik, E., Manav Demir, N., Baştürk, İ., Yıldırım, B., Temizel, D., Kucuk, S., Treatment of Poultry Slaughterhouse Wastewater Using a Membrane Process, *Water Reuse, and Economic Analysis*, Vol. 57, 2015

27. Hermia, J., Blocking Filtration, Application to Non-Newtonian Fluids, u: A. Rushton (Ed.) Mathematical Models and Design Methods in Solid-Liquid Separation, Springer Netherlands, Dordrecht, 1985, 83-89.
28. Farkaš, M., Miličić, N., Oporaba kafilerijske otpadne vode za navodnjavanje hibridnim postupkom koagulacije, pješčane filtracije i ultrafiltracije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2017., str. 9.
29. Raffin, M., Germain, E., Judd, S. J., Influence of backwashing, flux and temperature on microfiltration for wastewater reuse, Separation and Purification Technology, Vol 96, 2012, str. 147. – 153.
30. <http://www.wcponline.com/2010/08/18/pretreatment-technologies-for-reverse-osmosis-and-nanofiltration/>
31. Zheng, X., Khan, M., T., Croué, J., P., Contribution of effluent organic matter (EfOM) to ultrafiltration (UF) membrane fouling: Isolation, characterization, and fouling effect of EfOM fractions, Water Research, 65, 2014, 414-424.
32. Pećar, K., Bajtal, H., Obrada vode, Ultrafiltracija u pripremi pitke vode (1. dio), ECE, 2/2011, str. 132.-133.
33. Park, J., Lee, S., You, J., Park, S., Ahn, Y., Jung, W., Cho, K., H., Evaluation of fouling in nanofiltration for desalination using a resistance-in-series model and optical coherence tomography, Science of The Total Environment, 642 (2018) 349-355.
34. Vela, M. C. V., Álvarez Blanco, S., García, J. L., Bergantiños Rodríguez, E., Analysis of membrane pore blocking models applied to the ultrafiltration of PEG, Sep. Purif. Techn. 62 (2008) 489-498
35. Field, R., W., Wu, J., J., Modelling of permeability loss in membrane filtration: Re-examination of fundamental fouling equations and their link to critical flux, Desalination, 283 (2011) 68-74.
36. Oschmann, N., Nghiem, L. D., Schäfer, A. I., Fouling mechanisms of submerged ultrafiltration membranes in greywater recycling, Desalination, 179(1), 2005, 215-223.
37. Tang, C. Y., Kwon, Y.-N., Leckie, J. O., Effect of membrane chemistry and coating layer on physicochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes: II. Membrane physicochemical properties and their dependence on polyamide and coating layers. Desalination, 242(1), (2009), 168-182.

38. APHA/AWWA/WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Washington DC, 1995.
39. Jami, M., Amosa, M., Alkhatib, M. F. R., Jimat, D., Muyibi, S., Boiler-Feed and Process Water Reclamation from Biotreated Palm Oil Mill Effluent (BPOME): A Developmental Review, *Chem. Biochem. Eng.* 27 (4), 2013, str. 477–489
40. ABMA, Boiler Water Quality Requirements and Associated Steam Quality for Industrial/commercial and Institutional Boilers, American Boiler Manufacturers Association, Virginia, 2005, str. 24.
41. Jarusutthirak, C., Amy, G., Role of Soluble Microbial Products (SMP) in Membrane Fouling and Flux Decline, *Environmental Science & Technology*, 40 (2006) 969-974.
42. Shon, H. K., Vigneswaran, S., Snyder, S. A., Effluent Organic Matter (EfOM) in Wastewater: Constituents, Effects, and Treatment, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(4), 2006, 327–374
43. Lin, H., Zhang, M., Wang, F., Meng, F., Liao, B.-Q., Hong, H., Chen, J., Gao, W., A critical review of extracellular polymeric substances (EPSs) in membrane bioreactors: Characteristics, roles in membrane fouling and control strategies, *Journal of Membrane Science*, 460 (2014) 110-125.
44. US EPA Guidelines for Water Reuse, Washington D.C., 2012, Chapter 3, str. 20 – 25
45. Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater, World Health Organization, Vol 1, 2006
46. Zheng, X., Khan, M.T., Croué, J.-P., Contribution of effluent organic matter (EfOM) to ultrafiltration (UF) membrane fouling: Isolation, characterization, and fouling effect of EfOM fractions, *Water Research*, 65 (2014) 414–424.
47. Chen, Z., Luo, J., Hang, X., Wan., Y., Physicochemical characterization of tight nanofiltration membranes for dairy wastewater treatment, *Journal of Membrane Science* 547 (2018) 51–63

ŽIVOTOPIS

Rođena sam 23. rujna 1993. godine u Požegi, Republika Hrvatska. Osnovnoškolsko obrazovanje stekla sam u OŠ Zdenka Turkovića u Kutjevu. Srednjoškolsko obrazovanje nastavljam u Općoj gimnaziji u Požegi gdje sam maturirala 2012. godine. Iste godine upisujem studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu koje završavam 2016. godine obranom završnog rada na temu "*Utjecaj 2-propanola na fotokatalitičku razgradnju diklofenaka u vodi*". Iste godine upisujem diplomski studij Ekoinženjerstvo. Stručnu praksu odradila sam u Glavnem vodnogospodarskom laboratoriju u Hrvatskim vodama. Govorim engleski i njemački jezik.