

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

**DAVOR DOLAR**

**UTJECAJ POROZNOSTI I OSTALIH KARAKTERISTIKA  
NF/RO MEMBRANA NA NJIHOVU SEPARACIJSKU  
DJELOTVORNOST PRI OBRADI VODA**

**DISERTACIJA**

Zagreb, prosinac 2009.

Bibliografski podatci:

<i>UDK:</i>	66:532.71:621.372.542:615.33:628.16.04(043)=163.42
<i>Znanstveno područje:</i>	tehničke znanosti
<i>Znanstveno polje:</i>	kemijsko inženjerstvo
<i>Znanstvena grana:</i>	mehanički, toplinski i separacijski procesi
<i>Institucija:</i>	Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Zavod za fizikalnu kemiju
<i>Voditelj rada:</i>	Dr. sc. Krešimir Košutić, izv. prof.
<i>Broj stranica:</i>	164
<i>Broj slika:</i>	39
<i>Broj tablica:</i>	58
<i>Broj priloga:</i>	13
<i>Broj literaturnih referenci:</i>	157
<i>Datum obrane:</i>	22. prosinca 2009.
<i>Sastav povjerenstva za obranu:</i>	
Dr. sc. Branko Kunst, professor emeritus Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu	
Dr. sc. Krešimir Košutić, izv. prof. Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu	
Dr. sc. Slaven Dobrović, docent Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu	
Dr. sc. Antun Glasnović, red. prof. Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu	
Dr. sc. Bruno Zelić, izv. prof. Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu	

Rad je pohranjen u: knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Marulićev trg 20; Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice b.b.; Biblioteci Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1; Biblioteci Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5 i Biblioteci Sveučilišta u Osijeku, Trg sv. Trojstva 3.

Tema rada prihvaćena je na 118. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu održanoj dana 19. studenog 2007.

## S A Ž E T A K

Cilj disertacije bio je karakterizacija površinski selektivnog sloja, tj. utvrditi utjecaj eksperimentalnih parametara poroznosti desetak komercijalno raspoloživih reverzno osmotskih (RO) i nanofiltracijskih (NF) membrana na njihovu separacijsku učinkovitost pri uklanjanju različitih zagađivala iz voda. Ispitivane membrane izabrane su zbog njihove velike upotrebe diljem svijeta u postrojenjima za obradu otpadnih voda i u desalinacijskim uređajima.

Na laboratorijskom RO/NF uređaju eksperimentalno su, mjeranjem ovisnosti protoka vode o tlaku, određena dva tipična parametra: osjetljivost strukture selektivnog sloja na tlak,  $\alpha$  i permeabilnost čiste vode,  $\ln K$ . Vrijednosti parametra  $\alpha$  omogućile su podjelu membrana u tri grupe: rahle nanofiltracijske ( $\alpha \sim 50 \cdot 10^{-4}$ ), gусте nanofiltracijske ( $\alpha \sim 200 \cdot 10^{-4}$ ) i reverzno osmotske membrane ( $\alpha \sim 100 \cdot 10^{-4}$ ). Eksperimentalni parametri poroznosti dovedeni su u korelaciju s drugim veličinama kao što su veličina pora, njihova veličinska raspodjela (VRP krivulje) te efektivnim brojem pora u površinski selektivnom sloju. Navedeni parametri dobiveni su propuštanjem markera kroz membrane (8 bar) pri čemu se za izračun ovih veličina koristio tzv. "SF-PF" model. RO membrane karakteristične su po najmanjim porama, čije se dimenzije kreću oko 0.7 nm, a njihove VRP krivulje su u pravilu bimodalne. Guste NF membrane karakteristične su po srednjim veličinama pora (oko 0.8 nm), a VRP krivulje mogu biti bimodalne i trimodalne. VRP krivulje rahlih NF membrane su trimodalne gdje je većina pora smještena oko 0.9 nm, ali se pojavljuju i veće pore smještene na veličini pora oko 1.5 nm. Također su izvedeni zaključci o mehanizmu zadržavanja. Pokazano je da kod RO membrana veličina molekula igra glavnu ulogu pri zadržavanju organskih i anorganskih tvari, a kod NF membrane i druga fizikalno-kemijska svojstva, kao što su električna nabijenost membrana.

Eksperimentalni parametri poroznosti omogućili su odabir membrane za ispitivanje zadržavanja prije svega organskih zagađivala iz modelnih i realnih voda veterinarske industrije. Odabrana je jedna RO (XLE) i dvije NF membrane (NF90 i HL). Istraživanje je pokazalo da XLE i gasta NF90 membrana zadržavaju praktički potpuno veterinarske antibiotike, dok rahlia NF membrana (HL) nešto slabije zadržava pojedine grupe antibiotika. Prema svim dobivenim rezultatima utvrđeno je da je dominantni mehanizam zadržavanja ispitanih veterinarskih antibiotika mehanizam koji se temelji na isključenju po veličini.

Dobiveni rezultati na laboratorijskoj razini uspoređeni su s rezultatima na RO/NF pilot uređaju koji je konstruiran za tu svrhu. U pilot uređaju bila su ugrađena tri spiralna modula s XLE, NF90 i HL membranom. Pilot ispitivanje provedeno je na otpadnoj vodi iz proizvodnje veterinarskih lijekova vrlo složenog sastava koja je prije puštanja u pilot uređaj predobrađena koagulacijom s  $\text{FeCl}_3$  i flokulacijom s MagnaFloc LT20 flokulantom. Dobiveni rezultati pokazali su visoku efikasnost RO i NF membrana u obradbi otpadnih voda farmaceutske industrije. XLE i NF90 membrane potpuno su uklonile ispitivane antibiotike, dok je HL uspješnost zadržavanja antibiotika manjih molekulske masa bila do 90 %. Problem predobrade je potrebno doraditi kako bi se blokiranje membrana svelo na najmanju moguću mjeru.

Ispitivanja su pokazala da je osjetljivost na tlak površinskog poliamidnog sloja visokoprotočnih NF membrana (NF270, HL) posebno velika pa je potrebno daljnje istraživanje utjecaja tlaka i tlačne predobrade na stabilnost ove klase membrana.

**Ključne riječi:** reverzna osmoza, nanofiltracija, parametar osjetljivosti površinskog sloja na tlak, permeabilnost vode, veličinska raspodjela pora, efektivni broj pora, nova zagađivala, antibiotici

## **S U M M A R Y**

### **Effect of porosity and other characteristics of NF/RO membranes on their separation efficiency in water treatment**

The aim of this thesis was characterization of membranes skin in order to determine the influence of experimental parameters of porosity of a dozen commercially available reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) membranes on their separation effectiveness in removing various contaminants from water. Investigated membranes were selected because of their extensive use in wastewater treatment and desalination plants worldwide.

On a laboratory RO/NF set-up two typical parameters were determined by measuring the flow of water depending on the pressure: sensitivity of the skin on pressure,  $\alpha$ , and permeability of pure water,  $\ln K$ . According to values of the parameter  $\alpha$  the membranes could be divided into three groups: loose nanofiltration membranes ( $\alpha \sim 50 \cdot 10^{-4}$ ), tight nanofiltration ( $\alpha \sim 200 \cdot 10^{-4}$ ) and reverse osmosis membranes ( $\alpha \sim 100 \cdot 10^{-4}$ ). Experimental parameters of porosity are correlated with other quantities such as pore size, pore size distribution (PSD curves) and effective number of pores in the skin. The above mentioned parameters were obtained by passing markers through membranes (8 bars) and so called "SF-PF" model was used for calculation of these quantities. RO membranes are characterized by the smallest pores, with dimensions ranging around 0.7 nm, and their PSD curves were normally bimodal. Tight NF membranes are characterized by middle pore size (around 0.8 nm), and PSD curves can be bimodal and threemodeal. PSD curves of loose NF membranes were threemodeal with most of the pores located around 0.9 nm, but there were also larger pores located on the pore size of around 1.5 nm. The conclusion about the mechanism of retention was derived. It was shown that for RO membranes size of the molecules plays the key role in the retention of organic and inorganic substances, and for NF membranes and other physico-chemical properties, such as electrical charge of membranes are important.

Experimentally determined parameters of porosity enabled the selection of membranes for retention of primarily organic contaminants from model and real wastewaters from veterinary industry. Chosen were one RO (XLE) and two NF membranes (NF90 and HL). Research has shown that XLE and tight NF90 membranes retain practically complete by veterinary antibiotics, while loose NF membrane (HL) has poorer retention for certain groups of antibiotics. From to all the obtained results it was found that

the dominant mechanism of retention of the investigated veterinary antibiotics was the size exclusion.

The results obtained at laboratory set-up were compared with the results of the RO/NF pilot plant which was designed for this purpose. In the pilot plant three spiral wound modules with XLE, NF90 and HL membranes were installed. A pilot testing was conducted on wastewater from the production of veterinary drugs with a very complex composition, which was pretreated with  $\text{FeCl}_3$  coagulation and flocculation with Magnafloc LT20 flocculant before releasing in the pilot plant. The results obtained showed the high efficiency of RO and NF membranes in the treatment of pharmaceutical wastewater industry. XLE and NF90 membranes completely removed the investigated antibiotics, while the HL membrane retained up to 90 % of smaller antibiotics. Pretreatment process need to be upgraded in order to decrease blocking.

Tests showed that the pressure sensitivity of NF membranes with poliamide skin and high water flux (NF270, HL) was especially high and further research on pressure effect and pressure pretreatment on stability of this class of membranes is needed.

**Keywords:** reverse osmosis, nanofiltration, skin susceptibility on pressure, water permeability, pore size distribution, effective number of pores, emerging contaminants, antibiotics

*Zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Krešimiru Košutiću na stručnim savjetima i znanstvenim raspravama prilikom izrade ovog rada. Veliko hvala prof. dr. sc. Branku Kunstu na savjetima i pomoći tijekom mog dosadašnjeg rada, kao i članu komisije docentu Slavenu Dobroviću.*

*Zahvaljujem članovima Zavoda za fizikalnu kemiju na strpljivosti i pomoći, te svima koji su na bilo koji način pomogli u izradi ovog rada.*

*Zahvaljujem se članovima Zavoda za analitičku kemiju, posebno dr.sc. Danijeli Ašperger i dr. sc. Dragani Mutavdžić Pavlović pri radu s HPLC-om.*

*Na kraju, Veliko hvala mojoj obitelji, supruzi Sunčani ☆, roditeljima Branki i Božidaru, i bratu Damiru, na njihovoj velikoj moralnoj podršci i razumijevanju.*

# S A D R Ž A J

<b>1. UVOD</b>	1
<b>2. OPĆI DIO</b>	3
<b>2.1. Membranski separacijski postupci</b>	3
<b>2.2. Nanofiltracija i reverzna osmoza</b>	7
<b>2.3. RO/NF membrane</b>	8
2.3.1. Kompozitne membrane	10
<b>2.4. Karakterizacija RO/NF membrana</b>	13
2.4.1. Radni parametri	13
2.4.1.1. <i>Mjerenje zadržavanja s nabijenim molekulama</i>	13
2.4.1.2. <i>Mjerenje zadržavanja s nenabijenim molekulama</i>	15
2.4.1.3. <i>Mjerenje protoka vode</i>	15
2.4.2. Morfološki parametri	16
2.4.2.1. <i>Kontaktni kut</i>	16
2.4.2.2. <i>Izravne metode određivanja membranske poroznosti</i>	17
2.4.2.3. <i>Neizravne metode određivanja membranske poroznosti</i>	22
2.4.3. "SF–PF" model	23
<b>2.5. Primjena tlačnih membranskih postupaka</b>	26
2.5.1. Nanofiltracija i reverzna osmoza	26
2.5.2. Nova zagađivala	27
2.5.2.1. <i>Uklanjanje novih zagađivala</i>	29
2.5.3. Antibiotici	33
2.5.3.1. <i>Uklanjanje antibiotika</i>	35
2.5.4. Uklanjanje organskih tvari s RO/NF	36
<b>2.6. Ekonomski pregled</b>	40
<b>2.7. Blokiranje membrana</b>	45
<b>2.8. Čišćenje membrana</b>	47
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b>	49
<b>3.1. Uredaji za mjerenje</b>	49

3.1.1. Laboratorijski RO uređaj	49
3.1.2. Pilot postrojenje	51
3.1.2.1. <i>Moduli u obliku spiralnog namotaja</i>	52
3.1.3. Ostali uređaji za mjerjenje	54
3.1.3.1. <i>Analizator ugljika</i>	54
3.1.3.2. <i>Konduktometar</i>	54
3.1.3.3. <i>Turbidimetar</i>	54
3.1.3.4. <i>Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti</i>	54
3.1.4. Membrane	55
<b>3.2. Postupak i uvjeti rada</b>	58
3.2.1. Reverzno osmotski uvjeti mjerjenja u laboratoriju	58
3.2.2. Reverzno osmotski uvjeti na pilot postrojenju	59
<b>3.3. Karakterizacija s modelnim otopinama</b>	60
3.3.1. Testiranje membrana s otopinama markera	60
3.3.2. Ispitivanje s anorganskim solima	62
<b>3.4. Ispitivanje s otopinama veterinarskih antibiotika</b>	63
<b>3.5. Ispitivanje na pilot postrojenju</b>	68
<b>3.6. Stabilnost membrane</b>	69
<b>3.7. Čišćenje membrane</b>	70
<b>4. REZULTATI I DISKUSIJA</b>	71
<b>4.1. Karakterizacija membranske poroznosti</b>	71
4.1.1. Reverzno osmotske membrane	71
4.1.1.1. <i>Izračunavanje raspodjelnih krivulja i efektivnog broja pora</i>	75
4.1.2. Gaste nanofiltracijske membrane	79
4.1.3. Rahle nanofiltracijske membrane	87
4.1.4. Usporedba RO/NF membrana	92
4.1.5. Ponovljivost rezultata karakterizacije	98
4.1.5.1. <i>XLE membrana</i>	98
4.1.5.2. <i>NF90 membrana</i>	100
4.1.5.3. <i>HL membrana</i>	102
4.1.6. Površinski selektivni sloj	104
<b>4.2. Ispitivanje s otopinama veterinarskih antibiotika</b>	108

<b>4.3. Ispitivanje na pilot postrojenju</b>	114
<b>4.4. Stabilnost membrana</b>	116
4.4.1. Stabilnost RO membrana	123
4.4.2. Stabilnost gustih NF membrana	126
4.4.3. Stabilnost rahlih NF membrana	130
<b>5. ZAKLJUČCI</b>	135
<b>6. LITERATURA</b>	137
<b>7. POPIS OZNAKA</b>	151
<b>8. PRILOZI</b>	153

# **1. *UVOD***

Kroz povijest ljudi su podizali svoja naselja uglavnom tamo gdje je bilo dovoljno pitke vode. Porastom stanovništva te naglim razvojem industrije, naročito u 20. stoljeću, potreba za slatkim vodom je rasla brže od porasta broja ljudi na Zemlji. U mnogim razvijenim industrijskim zemljama praktički su iscrpljene zalihe podzemnih i površinskih voda ili je njihova kvaliteta, s druge strane ozbiljno ugrožena. Posljedice toga osjećaju se u nedostatku ili nestašici vode što pak rezultira i većom njezinom cijenom. Budući da oko 97 % ukupne količine vode na planetu Zemlji otpada na slanu vodu, taj se golemi vodenii resurs desalinacijskim tehnologijama sve više iskorištava za dobivanje pitke i procesne vode. S druge strane velika industrijska središta suočavaju se s ozbiljnim problemom zbrinjavanja otpadnih voda gdje membranski postupci također nalaze sve veću primjenu.

Membranski separacijski postupci definiraju se kao postupci koji pomoću membrane dijele ulaznu struju na dvije struje: permeat koji sadrži tvari koje prolaze kroz membranu i koncentrat koji sadrži tvari koje membrana zadržava. Membranski separacijski postupci razlikuju se prema pokretačkoj sili, gradijentu tlaka, gradijentu električnog potencijala, i gradijentu kemijskog potencijala. Tlačni membranski postupci su reverzna osmoza (RO), nanofiltracija (NF), ultrafiltracija (UF) i mikrofiltracija (MF), dok su elektrodijaliza i dijaliza rezultat gradijenta električnog, odnosno kemijskog potencijala. Osnovne razlike između navedenih postupaka su u korištenom tlaku i veličini čestica koje membrana zadržava. Princip tlačnog membranskog postupka je da se primjenom tlaka većeg od osmotskog na otopinu, neke komponente otopine protiskuju kroz membranu.

Membrana je glavni dio membranskog uređaja i separacijski učinak bilo kojeg membranskog postupka ovisi o svojstvima i ponašanju membrane. Zato je bitna karakterizacija membrane posebno njezinog površinskog selektivnog sloja. Danas postoje mnoge metode koje služe za karakterizaciju membranske poroznosti. Pojam poroznosti membrane odnosi se na veličinu pora, veličinsku raspodjelu pora, broj, gustoću, duljinu i savijenost pora. Membranska poroznost (za membrane s većim porama) može se mjeriti izravno, ali niti jedna od tih metoda ne može se primijeniti na guste reverzne osmotske i nanofiltracijske membrane koje imaju pore manje od 1 nm. U ovom radu korištena je neizravna metoda karakterizacija površinskog sloja membrane koja se temelji na modelu prijenosa tvari kroz pore membrane pod djelovanjem površinskih sila ("SF-PF"-model). Matematički se izračunavaju dimenzije pora i njihove veličinske raspodjele te efektivni broj pora uz pomoć izmjerениh protoka i koeficijenta zadržavanja odgovarajućih markera. S druge strane eksperimentalno su određivani parametri  $\alpha$  i  $\ln K$  koji govore o utjecaju tlaka

na površinski sloj membrane i koji se mogu povezati s veličinskom raspodjelom pora. Dobivena porozna slika omogućuje definiranje mehanizma zadržavanja tvari za svaku ispitivanu membranu te omogućuje predviđanje separacijskog ponašanja membrane u kontaktu s različitim organskim i anorganskim zagađivalima prisutnim u prirodnim površinskim i podzemnim vodenim resursima namijenjenim piću kao i u gradskim komunalnim i industrijskim otpadnim vodama.

Paleta membranskih proizvoda svakim danom je sve raznovrsnija i bogatija. S druge strane membrane su komercijalno sve dostupnije što omogućava sve veću primjenu tlačnih membranskih postupaka prije svega u proizvodnji i obradi pitke vode kao i u obradi otpadnih voda najrazličitijeg porijekla i kvalitete. Proizvođači membrane opisuju svoj proizvod preko nazivnih karakteristika, ali ti podatci često nisu dovoljni da bi separacijsko ponašanje membrane bilo u potpunosti predvidljivo od slučaja do slučaja. Stoga je uvijek dobrodošla dublja analiza, odnosno karakterizacija membranske poroznosti, pogotovo gornjeg površinski selektivnog sloja membrane na temelju koje se može izvršiti selekcija membrane za pojedine aplikacije. U tom smislu karakteriziran je niz membrane s dodatnim ciljem selekcije za uklanjanje iz voda prije svega organskih onečišćenja. U disertaciji će biti dani rezultati membranskog uklanjanja tzv. novih zagađivala (veterinarskih lijekova) koji zakonski još nisu razvrstani. Isto tako bit će prikazana uspješnost obrade otpadne vode iz veterinarske industrije na pilot uredaju, konstruiranom za tu svrhu.

## ***2. OPĆI DIO***

## 2.1. MEMBRANSKI SEPARACIJSKI POSTUPCI

Pripravom i razvojem reverzno osmotskih membrana asimetrične strukture na bazi celuloznog acetata Loeb i Sourirajan [1–3] 60-ih g. 20. st. postavljaju temelje tehničke primjene membranskih separacijskih postupaka [4–7]. Daljnja intenzivna ulaganja u razvoj i sintezu novih membranskih proizvoda rezultirala su boljim, prije svega permeabilnim i selektivnim karakteristikama membrana, njihovom nižom i dostupnijom cijenom i primjenom u najširem mogućem smislu. Time membranske tehnologije postupno zamjenjuju klasične separacijske postupke, a danas mnoge od njih i potiskuju.

Dobar primjer vidljiv je u obradi voda namijenjenih piću zato što novi propisi za filtraciju, dezinfekciju i dezinfekciju nusprodukata povećavaju interes za primjenom membranskih postupaka. Zbog zakonskih propisa postupci obrada voda moraju omogućiti uklanjanje ili deaktivaciju npr. virusa, bakterija i drugih štetnih tvari koje se nalaze u vodama. Takvi uvjeti traže ponekad i velike doze kemijskih sredstava za dezinfekciju, kao što je klor ili spojevi na bazi klora, ali je poznato isto tako da velike količine klora mogu stvarati štetne nusprodukte kao što su kancerogeni trihalometani (THM<sup>1</sup>) [8–11].

Opskrba pitkom vodom danas je kvalitativno i kvantitativno ograničena i u mnogim je dijelovima svijeta zapravo problematična. Raspoloživa količina vode može se ilustrirati sa činjenicom da 97 % vode na zemlji čine oceani, 2 % su ledenjaci, a samo 0.1 % rijeke i jezera. Podzemne vode čine preostalih 0.6 %. Oceani su bez nekog tretmana neiskoristivi jer je koncentracija soli oko  $35000 \text{ mg L}^{-1}$ , a više od pola podzemnih voda se nalazi na dubinama većim od 800 m. Dakle, na cijelu zemaljsku populaciju, za sve njihove potrebe, dolazi oko  $5 \cdot 10^{15} \text{ m}^3$  vode iz rijeka, jezera i plitkih vodonosnika [4]. Te vode, ako nisu jako zagađene, mogu se obrađivati konvencionalnim postupcima. Iz navedenog proizlazi da membranski postupci desalinacije mora i svih ostalih vrsta voda imaju nezamjenjivu ulogu u tehnologiji obrade voda.

Razvoj membranskih postupaka počeo je 20-ih godina prošlog stoljeća u različitim državama i prikazan je u tablici 2.1.

---

<sup>1</sup> eng. *Trihalomethanes*

**Tablica 2.1:** Razvoj (tehničkih) membranskih procesa [5]

Membranski procesi	Država	Godina	Primjena
<b>Mikrofiltracija<sup>a</sup></b>	Njemačka	1920.	Lab. primjena (bakterijski filter)
<b>Ultrafiltracija<sup>a</sup></b>	Njemačka	1930.	Laboratorijska primjena
<b>Hemodijaliza<sup>a</sup></b>	Nizozemska	1950.	Umjetni bubreg
<b>Elektrodijaliza<sup>b</sup></b>	SAD	1955.	Desalinacija
<b>Reverzna osmoza<sup>b</sup></b>	SAD	1960.	Desalinacija morske vode
<b>Ultrafiltracija<sup>b</sup></b>	SAD	1960.	Koncentriranje makromolekula
<b>Plinska separacija<sup>b</sup></b>	SAD	1979.	Recikliranje vodika
<b>Membranska destilacija<sup>a</sup></b>	Njemačka	1981.	Koncentriranje vodenih otopina
<b>Pervaporacija<sup>b</sup></b>	Njem./Niz.	1982.	Dehidracija organskih otapala

a – laboratorij, b – industrija

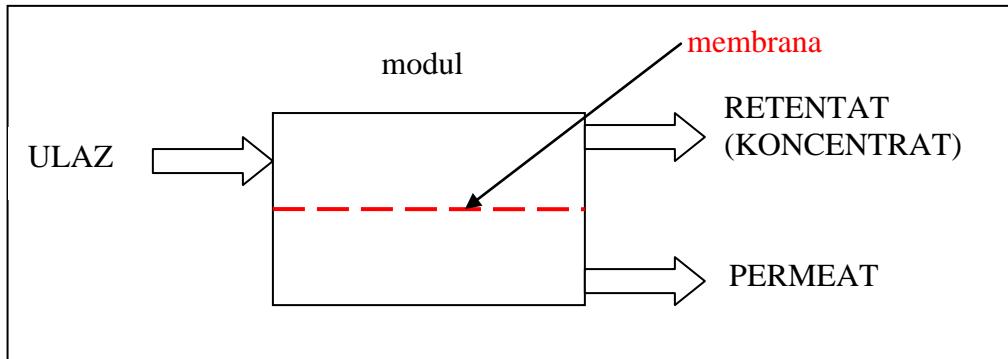
Posebno treba istaknuti razvoj i primjenu nanofiltracije u posljednjih 20-ak godina [12] uz očekivan rast od 50 – 100 % narednih godina u odnosu na 2000-tu (kapacitet nanofiltracije je oko  $5900 \text{ ML dan}^{-1}$ ). U zadnjoj dekadi interes za upotrebom membranskih tehnologija raste prije svega u proizvodnji pitke i procesne vode kao i u obradi otpadnih voda.

Taj rast uvjetovan je:

- porastom potražnje za vodom visoke kvalitete
- porastom oporabne otpadne vode
- boljom pouzdanošću membrane
- nižom cijenom membrane s obzirom na povećanu upotrebu
- višim standardima.

U SAD-u cijena membrane za separaciju i neseparaciju za 2005. godinu iznosila je 5 milijardi američkih dolara s prosječnim rastom od 6.6 % i očekuje se da 2009. godine dosegne 6.9 milijardi američkih dolara [13].

Membranski postupci mogu se definirati kao postupci koji pomoću membrane ulaznu struju (pojnu kapljevinu) dijele u dvije struje: permeat i retentat (koncentrat) kao što je prikazano na slici 2.1.



**Slika 2.1.** Shematski prikaz membranskog postupka.

Permeat predstavlja struju oslobođenu od tvari prisutnih u otopini, dakle skoro čistu vodu, a koncentrat predstavlja dio ulazne struje u kojoj su te iste komponente otopine zadržane i na taj način višestruko koncentrirane. Dakle, membranski postupci mogu se npr. koristiti za pročišćavanje otopina ili suspenzija ili za njihovo koncentriranje ovisno o tome koja nam je struja interesantnija.

Prednosti membranskih tehnologija su:

- kontinuirano zadržavanje
- manje energetske potrebe ili troškovi
- mogućnost kombiniranja s drugim separacijskim postupcima
- zadržavanje pod blagim uvjetima
- lakoća prenošenja u veće mjerilo
- varijabilnost membranskih proizvoda
- podešivost sustava
- minimalna potreba za aditivima.

Membranski postupci, kao i svi procesi, imaju i svoje mane. Kao nedostaci izdvajaju se:

- koncentracijska polarizacija

- membransko blokiranje
- relativno kratki životni vijek membrana (ispod 10 godina)
- niska selektivnost ili nizak protok
- faktor prenošenja u veće mjerilo je više–manje linearan.

Osnovna klasifikacija membranskih postupaka (tablica 2.2) može se postaviti prema sljedećim parametrima:

- pokretačkoj sili
- mehanizmu zadržavanja
- membranskoj strukturi
- fazama u kontaktu.

**Tablica 2.2:** Tehnički važniji membranski postupci (U – ulaz, P – permeat)

Membranske operacije	Pokretačka sila	Mehanizam zadržavanja	Struktura membrana	Faze	
				U	P
Mikrofiltracija	Tlak ( $\Delta p$ )	Zadržavanje čestica po veličini	Makropozna	L	L
Ultrafiltracija	Tlak ( $\Delta p$ )	Zadržavanje čestica po veličini	Mezopozna	L	L
Nanofiltracija	Tlak ( $\Delta p$ )	Zadržavanje čestica po veličini + [interakcije membrana – otopina (otopljena tvar) + elekt.odbijanje]	Mikropozna	L	L
Reverzna osmoza	Tlak ( $\Delta p$ )	Zadržavanje čestica po veličini + interakcije	Guste ("dense")	L	L
Pervaporacija	Aktivitet (tlak)	Otapanje / difuzija	Guste ("dense")	L	G
Membranska destilacija	Aktivitet (temp.)	Isparavanje	Makropore	L	L
Dijaliza	Aktivitet (konc.)	Difuzija	Mezopore	L	L
Elektrodijaliza	Elek. potenc.	Ionska izmjena	Izmjena iona	L	L

Pod pojmom makropora podrazumijevaju se pore veće od 50 nm, nanopore (mezopore) veličine 2 – 50 nm i mikropore manje od 2 nm.

Od membranskih separacijskih postupaka najveću praktičnu primjenu imaju tlačni membranski postupci: mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i reverzna osmoza (RO). Osnovna razlika između ovih postupaka je vrsta upotrijebljenih membrana (odnosno njihova veličina pora) i tlak koji je potrebno primijeniti da bi došlo do uspješnog razdvajanja komponenti u nekom sustavu. Za navedene membranske separacijske postupke veličina pora pada od mikrofiltracije do reverzne osmoze, a time raste radni tlak budući da je hidrodinamički otpor sve veći.

## 2.2. NANOFILTRACIJA I REVERZNA OSMOZA

Nanofiltracija (NF) definira se kao "proces između reverzne osmoze i ultrafiltracije koji zadržava molekule veličine 1–2 nm" [14]. Tehnički se počinje primjenjivati u ranim 1980-im, uglavnom ciljano na kombinirano mekšanje i uklanjanje organskih tvari [14]. Nanofiltracijske membrane dizajnjirane su za uklanjanje viševalentnih iona [15,16] (npr. kalcija i magnezija). Tlakovi koji se primjenjuju za nanofiltraciju kreću se od 5 do 20 bara.

Reverzna osmoza (RO) je tlačni membranski postupak gdje otopina prolazi kroz gustu membranu koja zadržava soli i otopljene tvari niskih molekulskih masa. Radni tlakovi za reverznu osmozu veći su od nanofiltracije i kreću se od 20 bara na više, ovisno da li se radi s bočatom vodom (20 – 40 bara) ili morskom vodom (40 – 80 bara).

Dakle, nanofiltracija i reverzna osmoza se koriste kada se otopljene tvari malih molekulskih masa, kao što su anorganske soli ili male organske molekule, moraju odvojiti od otapala. Oba procesa smatraju se kao jedan proces zato što su osnovni principi isti. U tablici 2.3 vidljiva je usporedba karakteristika zadržavanja između NF i RO postupka.

Nanofiltracijske membrane slične su reverzno osmotskim samo je njihova struktura otvorenija i negativno su nabijene. To utječe na razlike u zadržavanju jednovalentnih i dvovalentnih iona.

Nanofiltracijske i reverzno osmotske membrane nalaze se između otvorenih poroznih membrana (MF i UF) i gustih neporoznih membrana (pervaporacija). Zbog njihove velike otpornosti moraju se koristiti značajno veći tlakovi da bi određena količina otapala prošla kroz membranu.

**Tablica 2.3:** Usporedba koeficijenata zadržavanja između nanofiltracije i reverzne osmoze

Otopljena tvar	RO	NF
Jednovalentni ioni ( $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ )	> 98 %	< 50 %
Dvovalentni ioni ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ )	> 99 %	> 90 %
Bakterije i virusi	> 99 %	< 99 %
Mikro otopljene tvari ( $M_w > 100$ )	> 90 %	> 50 %
Mikro otopljene tvari ( $M_w < 100$ )	0–99 %	0–50 %

Osmotski tlak javlja se kada su dvije otopine različitih koncentracija (ili čisto otapalo i otopina) međusobno odijeljene propusnom membranom koja je propusna (permeabilna) za otapalo (vodu), ali ne i za otopljinu tvar. Kako bi voda mogla proći kroz membranu, radni tlak mora biti veći od osmotskog tlaka otopine. Ako je radni tlak manji od osmotskog tlaka ( $\Delta P < \Delta\pi$ ), voda prolazi iz razrijeđene otopine (čista voda) prema koncentriranoj otopini jer je kemijski potencijal molekula otapala u razrijeđenoj fazi puno viši (negativniji) od potencijala u koncentriranoj fazi. Ova razlika u kemijskom potencijalu uzrokuje protok molekula otapala iz razrijeđene u koncentriranu fazu (osmoza) sve dok se ne uspostavi osmotska ravnoteža. Ako je radni tlak veći od osmotskog tlaka ( $\Delta P > \Delta\pi$ ), voda teče od koncentrirane strane prema razrijeđenoj strani.

## 2.3. RO / NF MEMBRANE

Membrana je srce svakog membranskog postupka i može se definirati kao tanak, čvrst film koji dijeli dvije faze i ponaša se kao selektivna barijera. Takva definicija uključuje i definiciju za permeabilnu membranu i podrazumijeva kemijske razlike između permeata i ulazne faze. Važno je napomenuti da membrana nije definirana kao pasivni materijal, nego kao aktivni funkcionalni materijal. Npr. kod nanofiltracije pri zadržavanju tvari iz otopina važnu ulogu ima i naboj membrane (nanofiltracijske membrane su uglavnom negativno nabijene), a ne samo veličina čestica koje treba zadržati ili pak kod RO

gdje su važne različite interakcije membrane i komponenti s kojima membrana dolazi u kontakt.

Karakteristike i djelotvornost membrana mogu se objasniti pomoću dva parametra: **selektivnošću i protokom**. Protok,  $J$  ( $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) je definiran kao protok kroz jediničnu površinu membrane i proporcionalan je djelujućoj pogonskoj sili:

$$J = B(p - \Delta\pi) \quad (1)$$

gdje je :  $p$  – radni tlak  
 $\Delta\pi$  – razlika osmotskog tlaka ulazne otopine i izlaznog permeata  
 $B$  – veličina koja karakterizira membranu, a ovisi o svojstvima membrane, te o međudjelovanju membrane i komponenata otopine.

Selektivnost membrane izražava se koeficijentom zadržavanja ( $R$ ):

$$R_f = \frac{c_u - c_p}{c_u} \quad (2)$$

gdje je:  $R_f$  – koeficijent zadržavanja

$c_u$  – ulazna koncentracija

$c_p$  – koncentracija permeata.

Membrana se smatra dobrom ukoliko uz visok protok po jediničnoj površini (membranski protok) pokazuje i zadovoljavajući koeficijent zadržavanja.

Nadalje, za ponašanje membrane važna je i vremenska stabilnost, kako protoka permeata tako i koeficijenta zadržavanja (obično 5 – 8 godina). Koeficijent zadržavanja kod većine dobrih membrana je nepromjenjiv s vremenom [17].

Osim već navedenog, membrana mora biti što otporna na kemijsko i biološko djelovanje, a to u prvom redu ovisi o kemijskom sastavu membranskog materijala. Danas postoje membrane koje su stabilne u području pH 2 – 11 pa i širem, s time da im je postojanost ipak najveća u neutralnom pH području, između 5 i 7. Takve membrane su u pravilu i biološki postojane.

Membrane se mogu klasificirati [4] prema: **1.** mehanizmu zadržavanja, **2.** fizikalnoj morfologiji i **3.** kemijskoj prirodi.

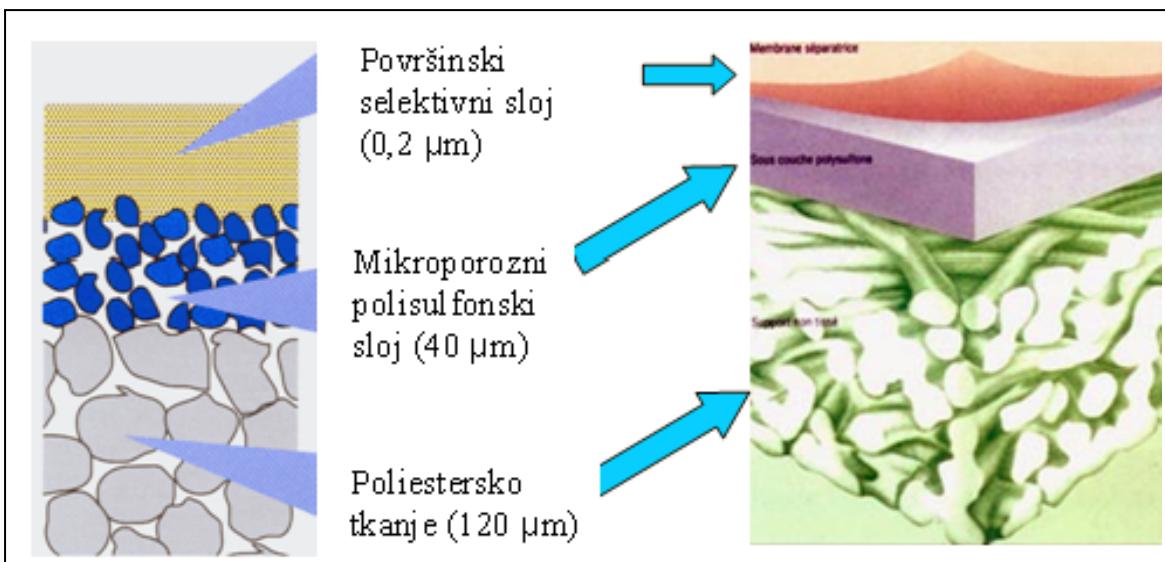
1. Postoje tri glavna mehanizma zadržavanja. Prvi je zadržavanje temeljeno na razlici u veličini čestica i veličini pora membrane. Drugi mehanizam zadržavanja temelji se na razlici u interakcijama i difuzivnosti materijala membrane i otopine koja dolazi u kontakt s membranom i treći je zadržavanje temeljeno na razlici u naboju čestica koje treba zadržati (elektrokemijski učinak).
2. Prema morfologiji ovisi da li je poroznost ista ili različita po cijelom presjeku. Ukoliko je ista, riječ je o izotropnim membranama, a ukoliko je različita govorimo o anizotropnim membranama. Anizotropne membrane mogu biti asimetrične (napravljene od istog materijala) i kompozitne (sastavljene) membrane.  
Pojmom asimetrične strukture reverzno osmotskih membrana opisuje se nejednolika poroznost po vertikalnom presjeku. U kontakt s otopinom, čije komponente treba zadržati, dovodi se slabo porozni i vrlo tanki površinski selektivni sloj koji membrani daje visoku sposobnost zadržavanja otopljenih tvari, dok se u smjeru prolaza permeata poroznost membrane postupno ili skokovito povećava da bi se smanjio otpor prolazu permeata.
3. Prema kemijskoj prirodi membrane mogu biti organske (polimerne) i anorganske.

### 2.3.1. Kompozitne membrane

Tipična kompozitna membrana sastoji se od tri sloja:

- tanki gornji površinski selektivni sloj debljine 100 – 200 nanometra [18,19]
- mikroporozne podloge debljine  $\approx 40 \mu\text{m}$  [18] (engl. *supporting sublayer*)
- poliesterskog tkanja koji membrani daje mehaničku stabilnost.

Na slici 2.2 prikazan je presjek kompozitne membrane. Dobro je poznato da o površinskom selektivnom sloju ovise glavna svojstva kompozitne membrane pa se kontinuirano radi upravo na poboljšavanju svojstava selektivnog sloja. Gornji gusti sloj je dakle najkritičniji dio membrane koji određuje permeabilnost, selektivnost, hrapavost površine i hidrofobnost [20]. Površinski selektivni sloj najuspješnijih komercijalnih proizvoda sastavljen je od umreženih aromatskih poliamida koji su proizvedeni međufaznom polimerizacijom.



Slika 2.2. Presjek kompozitne membrane.

Tipična kompozitna membrana sastoji se od mikroporozne podloge, na koju je naknadno lijevan ultra tanki sloj na gornjoj površini. Podloga je debela, porozna, neselektivna i može podnijeti visoke tlakove.

McCutcheon i Elimelech [21] prikazali su SEM prikaz presjeka kompozitne membrane na kojoj se vide poliestersko tkanje i polisulfonska podloga, dok se poliamidni površinski sloj ne vidi zbog svoje male debljine. Međutim, navedena podloga nije intenzivno istraživana iako ima presudan utjecaj na svojstva membrane. Odabir podloge za poliamidnu membranu je ograničen na polisulfon (PSf) [22], s obzirom na činjenicu da je relativno hidrofilan i kompatibilan s vodenom otopinom amina za međufaznu polimerizaciju. Širenjem odabira podloge očekuje se poboljšanje svojstava tankoslojnih kompozitnih membrana. Ghosh i Hoek [23] pokazali su da svojstva kompozitne membrane ovise o PSf podlozi. Ako je podloga više permeabilna i hidrofilna, poliamid–polisulfon kompozitna membrana biti će niske permeabilnosti, a ako je podloga jako porozna i relativno hidrofobna, kompozitna membrana biti će više permeabilna.

Poliamidne membrane su visoko selektivne i termički otporne. Glavni nedostatak poliamidnih membrana je osjetljivost na slobodni klor koji se koristi za dezinfekciju bakterija u pitkoj vodi i stvara drastične promjene u svojstvima takve membrane.

Utjecaj klora na aromatske poliamide i poliamidne membrane istraživali su Soice i ostali [24] i Tessaro i ostali [25] kako bi shvatili povod promjena svojstava zbog kloriranja. Pokazali su da izlaganje kloru zaustavlja prijenos vode kroz membranu, međutim nema dokaza za cijepanje polimernih lanaca ili morfoloških promjena koje dovode do manjeg zadržavanja soli kroz poliamidni film pri konstantnoj pH vrijednosti. Postoji nekoliko metoda za dezinfekciju ulazne vode za uništenje mikroorganizama. Jedan od njih [26] je upotreba klora, ali kao što je navedeno, klor može utjecati na svojstva poliamidne membrane i mogu raščlaniti huminsku kiselinu koja postaje biološki dostupna mikroorganizmima. Kipper da Silva i ostali [26] ispitivali su utjecaj monokloramina na poliamidne membrane i pokazali da je monokloramin manje agresivan od slobodnog klorova i klor dioksida pod sličnim uvjetima.

Kompozitne membrane mogu se pripraviti iz različitih materijala i različitim postupcima priprave. Anorganske membrane imaju bolje kemijske i termičke stabilnosti od polimernih membrana. Veliki nedostaci takvih membrana su što su jako krhke i skuplje od organskih. Zbog navedenih razloga najviše se koriste u kemijskoj industriji za agresivne i visoko temperaturne tretmane i za zadržavanje organskih otapala koje nije moguće zadržati polimernim membranama. Najvećim dijelom radi se o keramičkim membranama koje se pripravljaju iz oksida, nitrida i karbida aluminija, cirkonija ili titana.

Za organske membrane mogu se koristiti svi polimeri, ali zbog tehničke primjene izbor polimera je relativno sužen.

Celuloza i njezini derivati su hidrofilni polimeri koji imaju nisku cijenu, malu tendenciju adsorpcije, izvrsna permeabilna svojstva vode i nisku propustljivost za soli. Slaba im je strana podložnost hidrolizi, ne podnose više temperature i bakterijski nisu otporne.

Aromatski poliamidi imaju izvrsna permselektivna svojstva (visoka selektivnost prema solima), bolja termička i kemijska svojstva i bolju hidrolitičku stabilnost od celuloznih estera, ali su jako osjetljive na klor koji izaziva degradaciju amidne grupe i oksidativnu degradaciju.

Poliakrilonitril (PAN) koristi se za ultrafiltraciju i hemodializu i manje je hidrofilan.

Polisulfon (PSf) i polietersulfon (PES) koriste se za pripravu hidrofobnih membrana sklonih adsorpciji s dobrim kemijskim, mehaničkim i termičkim svojstvima.

Politetrafluoretilen (PTFE), poliviniliden flourid (PVDF), polietilen (PE), polikarbonat (PC), izotaktički polipropilen (PP) daju hidrofobne membrane s odličnim kemijskim i termičkim svojstvima.

## 2.4. KARAKTERIZACIJA RO/NF MEMBRANA

Učinak zadržavanja bilo kojeg membranskog postupka prije svega ovisi o membranskim karakteristikama. Kakva će membrana imati svojstva, koeficijent zadržavanja i protok permeata, najviše ovisi o poroznosti membrane (naročito njezinog gornjeg selektivnog sloja), a manje o radnim varijablama sustava, kao što su radni tlak i koncentracija otopljenih tvari.

Membrane se mogu razlikovati prema nekoliko kriterija: materijal, morfologija, mehanizam zadržavanja, upotreba i dr., a metode karakterizacije prema nekim autorima mogu se podijeliti u tri grupe [12]:

- radni parametri
- morfološki parametri
- naboj.

Karakteristike tih metoda prikazane su u tablici 2.4.

### 2.4.1. Radni parametri

Pod radnim parametrima podrazumijevaju se mjerena zadržavanja i protoka nabijenih i nenabijenih molekula (za vodene i organske otopine), te mjereno protok vode jer te otopine daju izravne informacije o karakteristikama membrane u prirodnom okruženju.

#### 2.4.1.1. Mjerenje zadržavanja s nabijenim molekulama

Membrane imaju različite karakteristike i morfologiju što se može primijetiti kod zadržavanja ionskih tvari u vodi. Kod nabijenih membrana Donnanov efekt često dominira ili doprinosi zadržavanju. To pokazuje raspodjelu iona između membrane i otopine, a to znači da u slučaju negativno nabijene membrane ko-ioni (anioni s istim nabojem kao i membrana) će biti odbijeni. Prema tome, koncentracija ko-iona na membrani bit će mala u

skladu s brzinom transporta. Zadržavanje dakle ovisi o naboju membrane, ali i o radijusu iona, difuzivnosti, koncentraciji, protoku, pH [27–29].

U slučaju smjese soli, efekt električnog naboja membrane biti će još naglašeniji. U smjesi soli zadržavanje ko-iona s najnižim nabojem se drastično smanjuje, a može postati i negativno zato što se zadržavanje ko-iona s velikim nabojem teško mijenja [29–31].

**Tablica 2.4:** Karakterizacijske metode za membrane i njihove karakteristike

	Metoda	Karakteristike
<b>Radni parametri</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Mjerjenje zadržavanja s nabijenim molekulama</li> <li>■ Mjerjenje zadržavanja s nenabijenim molekulama</li> <li>■ Mjerena protoka vode: koeficijent permeabilnosti</li> <li>■ Mjerena protoka otopina: koeficijent permeabilnosti</li> </ul>	Naboj površine, veličina sita i pora Sita-, veličina pora Otpornost membrane Otpornost membrane
<b>Morfološki parametri</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Plinska adsorpcija / desorpcija</li> <li>■ Permoporometrija</li> <li>■ Mikroskopske metode           <ul style="list-style-type: none"> <li>Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)</li> <li>Elektronski pretražni mikroskop visoke energije zračenja (SEM)</li> <li>Atomski mikroskop (AFM)</li> </ul> </li> <li>■ Spektroskopske metode           <ul style="list-style-type: none"> <li>ATR-FTIR</li> <li>ESR/NMR</li> <li>Raman spektroskopija</li> <li>XPS (ESCA)</li> </ul> </li> <li>■ Kontaktni kut           <ul style="list-style-type: none"> <li>Metoda zračne kapi</li> <li>Metoda kapi</li> </ul> </li> </ul>	Veličina pora, površina Veličina pora / poroznost Veličina pora / poroznost  Hrapavost površine, veličina pora, poroznost  Hidrofobnost
<b>Naboj</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Elektrokinetička mjerena</li> <li>■ Titracija</li> <li>■ Impedancijska spektroskopija</li> </ul>	Zeta potencijal, naboj površine Kapacitet izmjene iona/ukupni naboj Vodljivost iona

#### **2.4.1.2. Mjerenje zadržavanja s nenabijenim molekulama**

Kod poroznih membrana (npr. porozne anorganske membrane) do zadržavanja dolazi uslijed isključenja po veličini koji povezuje veličinu pora i veličinu otopljene tvari, a kod neporoznih membrana javlja se transport koji se temelji na interakcijama membrana otopina i difuziji otopine.

Budući da se nanofiltracijske membrane koriste za uklanjanje tvari molekulskih masa od 200 do 2000 Da, za karakterizaciju se koriste dekstrani, polietilenglikoli i šećeri (glukoza, sukroza i rafinoza). Zbog činjenice da pore nemaju iste dimenzije, odnosno da je za svaku membranu tipična krivulja veličinske raspodjele pora (VRP krivulja), često se kao parametar za karakterizaciju membrana koristi granična molekulska masa komponente (MWCO). MWCO je definiran kao molekulska masa komponente koju membrana zadržava najmanje 90 % [5] i određuje se [27] organskim spojevima različite molekulske mase pri neutralnom pH. Boussu i ostali [32] određivali su MWCO za komercijalne membrane pomoću polietilenglikola (PEG). Eksperimentalno određeno zadržavanje polietilenglikola u ovisnosti o koncentraciji i usklađivanje te krivulje s log-normal modelom [33] dovodi do određivanja MWCO-a, tj. do molekulske mase polietilenglikola sa zadržavanjem od 90 %. Kod ultrafiltracije takav pojam može se prihvati jer je prisutan mehanizam zadržavanja čestica po veličini, ali kod nanofiltracije treba uzeti u obzir i druge parametre kao što su prije svega naboј, ali i adsorpcija, koncentracijska polarizacija, koncentracija, tlak. Van der Bruggen i ostali [34] pokazali su da drugi parametri (veličina, oblik, topljivost, interakcije, hidrofobnost itd.) također utječu na zadržavanje.

#### **2.4.1.3. Mjerenje protoka vode**

Najjednostavnija eksperimentalna karakterizacija je određivanje protoka čiste vode za svaku membranu. Navedenu karakterizaciju dobivamo određivanjem protoka vode u ovisnosti o tlaku. Wu i ostali [28] pokazali su da je protok otopina NaCl i MgCl<sub>2</sub> gotovo linearan, dok su Košutić i ostali [35] pokazali da je protok demineralizirane vode također proporcionalan s tlakom. Košutić i ostali [36] su iz ovisnosti protoka o tlaku (koja je također gotovo linearna) dobili dva karakteristična parametra ( $\alpha$  i  $\ln K$ ). Međutim, ne postoji

jedinstvena korelacija između protoka i zadržavanja. Dobivene vrijednosti za protok vode mogu ovisiti o kvaliteti vode i o predtretmanu membrane.

## 2.4.2. Morfološki parametri

Poznavanje parametara kao što su hidrofobnost, hraptavost površine i kemijска struktura mogu pomoći pri procjeni ponašanja membrane.

### 2.4.2.1. Kontaktni kut

Mjerenje kontaktnog kuta vrlo je rasprostranjena metoda za određivanje hidrofobnosti čvrstih materijala [27,32,37]. U membranskoj znanosti kontaktni kut je mjeru koja označava stupanj kvašenja membrane, tj. količini vode koja će se adsorbirati, koja se tada interpretira kao hidrofobnost membrane. Kada voda kvasi površinu, tj. pokazuje mali kontaktni kut (kutovi niži od  $90^\circ$ ), površina ima sposobnost međudjelovanja s molekulama vode (dipolima). Dolazi do interakcija disocirajućih grupa na površini membrane s molekulama vode i takva je površina hidrofilna. Kada su kontaktni kutovi blizu ili iznad  $90^\circ$  pokazuju značajnu hidrofobnost. Postoje dvije osnovne izravne metode mjerenja kontaktnog kuta: metoda kapi [26,27,38] i metoda mjerenja mjeđuhurića zraka. McCutcheon i Elimelech [26] pokazali su da hidrofilnost ili kvašenje podloge igra glavnu ulogu za protok vode kroz asimetričnu membranu. Rezultati su pokazali da voda ne kvasi potpuno poliestersko tkanje i polisulfonsku podlogu u kompozitnoj reverzno osmotskoj membrani što uzrokuje pad protoka vode.

Poroznost membranske strukture obično se opisuje veličinom (radijusom) pora te njihovom veličinskom raspodjelom pora, brojem pora, njihovom gustoćom, oblikom i duljinom te faktorom savijenosti. Može se tvrditi da je zapravo najvažnije odrediti veličinu pora u membrani i njihovu veličinsku raspodjelu jer se ključni mehanizam zadržavanja temelji na efektu isključenja prema veličini (efekt prosijavanja). Membranska poroznost, najčešće izražena veličinom pora i veličinskom raspodjelom pora (VRP krivulja), može se mjeriti i određivati primjenom dvije grupe metode [39]:

1. fizikalne (izravne) metode
2. neizravne metode.

#### 2.4.2.2. Izravne metode određivanja membranske poroznosti

Fizikalne (izravne) metode dobro su poznate metode za određivanje porozne strukture membrana, a uključuju:

- A. mikroskopske metode
- B. spektroskopske metode
- C. metodu mjerjenja tlaka mjeđurića i prijenosa plina [40,41]
- D. permoporometriju (metoda ravnoteže kapljevina–plin) [42,43]
- E. termoporometriju (metoda ravnoteže čvrsto–kapljevito) [44,45].

##### A. Mikroskopske metode

U mikroskopske metode ubrajaju se elektronski pretražni mikroskop visoke energije zračenja, SEM, elektronski pretražni mikroskop niske energije zračenja, FESEM, transmisijski elektronski mikroskop, TEM i atomski mikroskop, AFM. Mikroskopskim metodama izravno se dobije informacija o membranskoj morfologiji (oblik, veličina i raspodjela te gustoća pora i struktura presjeka membrane), ali se ne može odrediti duljina i savijenost pora. Najveći problem kod SEM i TEM mikroskopskih metoda je priprema membranskog uzorka za snimanje, a osim toga ovdje se radi s elektronskim zračenjima visokih energija što sve zajedno može oštetiti površinu naročito polimernih membrana. Prvi korak kod pripreme uzorka je sušenje uzorka [18,46,47], bez da se uništi originalna struktura membrane. Za navedeni postupak koristi se tehnika sušenja smrzavanjem sa tekućim dušikom [48].

Prema Merin i Cheryan [49] prvi elektronski mikrograf za polimernu membranu objavili su Riley i ostali 1964. godine [50] koristeći TEM–replika tehniku. Mnoge slike membranskih površina koje su dobivene sa SEM i TEM metodama objavljene su sedamdesetih godina prošlog stoljeća, ali na njima nisu bile vidljive pore. Merin i Cheryan [49] su 1980-e uspješno prikazali pore na membranskoj površini koristeći replika tehniku i TEM. Može se reći da u osamdesetim godinama prošlog stoljeća počinje intenzivno istraživanje membranske porozne strukture mikroskopskim SEM, TEM, FESEM i AFM metodama. Uglavnom su se proučavale porozne strukture mikro– i ultrafiltracijskih membrana, relativno većih pora (10 – 50 nm), a u manjoj mjeri nano– i reverzno osmotske

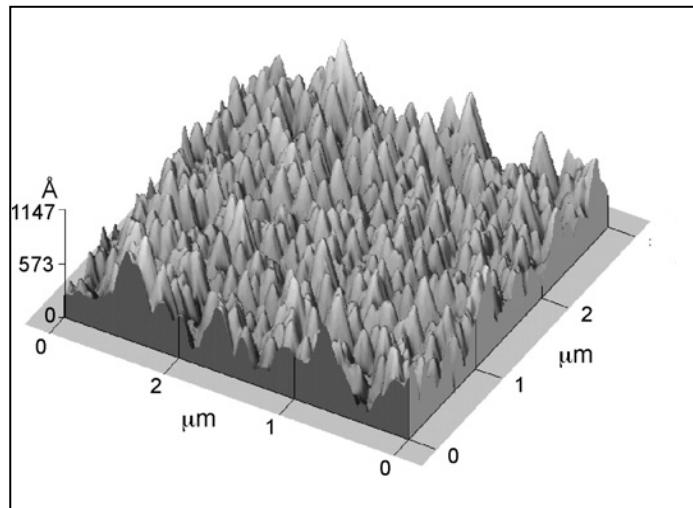
membrane. Razvoj strojne podrške omogućio je bolju kompjutersku analizu fotografije membrane dobivene SEM tehnikom, uz puno veću rezoluciju.

Dakle, SEM i TEM služe za prikaz i karakterizaciju površine membrane ili poprečnog presjeka membrane i to je jedan od nedostataka ovih metoda. Međutim, potvrđeno je [48] postojanje gustog selektivnog sloja s asimetričnom poroznom polisulfon (PSf) strukturu i moguća je samo gruba procjena debljine površinski selektivnog sloja. Također je potvrđeno [48,51] da selektivni sloj nije jednolike debljine i da je poliamidni selektivni sloj veće gustoće od ostatka membrane. Navedene metode imaju veliki značaj pri ispitivanju pojave blokiranja membrane [52,53].

FESEM omogućuje kvalitativnu informaciju o hrapavosti površine i položenju zagađivala na membranu. Mondal i Wickramasinghe [54] koristili su FESEM za analiziranje membrana prije i nakon pročišćavanja voda pri proizvodnji ulja i plinova i pokazali da se tijekom tlačne obrade na membrani adsorbiraju organske i anorganske tvari.

AFM metodom, koju je uveo Binning 1986. godine, moguće je snimati mikrostrukturu organskih materijala (samo površinski sloj) uz rezoluciju nanometarskog reda veličine. Pri tome se uzorak ne treba sušiti pa se time manje i oštećuje, a dobivena porozna slika bliža je onoj koja odgovara poroznosti membrane u stvarnim radnim uvjetima. Prvo se metoda koristila na mikro- i ultrafiltracijskim membranama [55], ali se razvojem tehnologije počinje primjenjivati i za nanofiltracijske i reverzno osmotske membrane [56]. Boussu i ostali [32] koristili su bezkontaktni AFM (nema kontakta šiljka i uzorka membrane) i blago dodirujući AFM (šiljak oscilira, ali periodično lagano dodiruje površinu membrane). AFM metoda omogućuje mjerjenje na više područje skeniranja ( $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$  do  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ). Međutim, radovi [32,52] pokazuju da srednja hrapavost ovisi o veličini područja skeniranja, tj. hrapavost je veća ako je veće područje skeniranja. Iz toga se može zaključiti da se srednja hrapavost može uspoređivati jedino kada se radi o istom području skeniranja. Hrapavost također ovisi i o uzorku. Boussu i ostali [52] pokazali su da hrapavost raste nakon tlačnog rada s destiliranim vodom u usporedbi s čistom nekorištenom membranom. Moguće objašnjenje može biti u zbivanju membrane zbog radnog tlaka pomoću kojeg površina membrane dobiva više dubljih/viših dolina/brežuljaka. Dakle, prikladna referenca je hrapavost nakon rada s destiliranim vodom. Pomoću AFM

prikaza dobiva se hrapavost površine membrane koja je prikazana s dolinama i brežuljcima što je prikazano na slici 2.3.



**Slika 2.3.** AFM slika za DESAL-5-DL membranu (područje skeniranja  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ) [52].

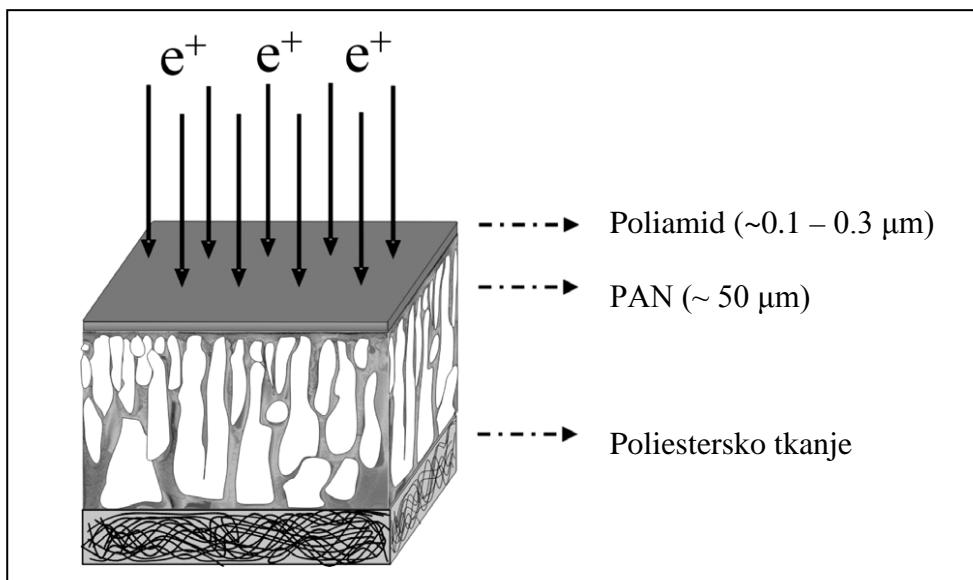
Zbog određenih nedostataka SEM-a (ne može se raditi s mokrim uzorkom, potreban je visoki vakuum u komori, a to znači dugačku pripravu uzorka da se ukloni voda) koristi se ESEM. Navedena metoda omogućava korištenje mokrih uzoraka [46]. Tom metodom Zhang i ostali [57] potvrdili su da kompozitna membrana koja ima asimetričnu strukturu ima dva kompaktna sloja i porozni sloj. Također su pokazali da je modificirana nanosilika ravnomjerno dispergirana u PSf-u.

U literaturi se mogu naći i druge mikroskopske metode određivanja morfologije membrana, međutim ovdje se neće ulaziti u detalje pojedine metode. Eid Al-Rawajfeh i ostali [58] koristili su polarizirani optički mikroskop, POM za određivanje površinske morfologije poliamid/poli(vinilalkohol) različitih masenih udjela i raznih temperatura kristalizacije. She i ostali [59] koristili su ultramikroskop X-zrakama, XuM koji daje cjelovitiju sliku membrane kao trodimenzionalnu strukturu i koju je moguće koristiti za membrane s porama manjim od 100 nm.

### B. Spektroskopske metode

Za karakterizaciju membrana koriste se i mnoge spektroskopske metode. U zadnje vrijeme koristi se spektroskopska metoda poništenja pozitrona, PALS [37,53,60,61]. S PALS metodom pozitroni se injektiraju u uzorak, kao što je prikazano na slici 2.4, i taj pozitron ( $e^+$ ) difundira u polimer, stvara par s elektronom i nastaje pozitronij. Orto stanje pozitronija uhvaćeno je u šupljini unutar uzorka. Životni vijek orto pozitronija povezuje veličine šupljina, a vjerojatnost povezuje s koncentracijom šupljina. PALS metoda je tako korisna za određivanje unutarnje poroznosti membrane.

Koriste se spori snopovi pozitrona s energijom od 0 do 60 keV pri atmosferskom tlaku. Kada pozitroni udare u uzorak stvaraju se sekundarni elektroni koji se detektiraju s mikrokanalnom pločom i stvaraju startni signal, dok određivanje jednog od poništenih  $\gamma$  s fotomultiplikacijskom cijevi stvara završni signal mjerena životnog vijeka. PALS metodom Boussu i ostali [61] pokazali su da neke nanofiltracijske membrane imaju bimodalnu veličinsku raspodjelu pora.



**Slika 2.4.** Shematski prikaz poništenja pozitrona PA površinski selektivnog sloja [62].

Velik značaj pri karakterizaciji membrana ima elementarni sastav, debljina i hrapavost selektivnog sloja i elementarni sastav PSf podloge. Za takvo određivanje koristi se RBS<sup>2</sup> [48,63]. RBS se koristi za određivanje elementarnog sastava materijala kao funkcija dubine. Međutim, upotreba RBS-a za karakterizaciju polimernog materijala relativno je rijetka, uglavnom zbog relativno visoke energije ionskih zraka (2 MeV) koje mogu uzrokovati ireverzibilnu promjenu polimera, uključujući stvaranje dvostrukih veza, umrežene strukture i emisije plinskih produkata. Ioni koji ulaze u polimerni materijal gube energiju međudjelovanjem s elektronima i nukleusima. Mi i ostali [63] pokazali su da se polimerna oštećenja tijekom RBS analize mogu smanjiti pažljivim kontroliranjem eksperimentalnih uvjeta (smanjenjem temperature smanjuje se oštećenje na poliimidnom filmu). Budući da RBS zraka može penetrirati 1 – 2 μm može se odrediti elementarni sastav površinski selektivnog sloja i podloge, kao i debljina i hrapavost površinski selektivnog sloja [48]. Određivanje debljine površinski selektivnog sloja moglo bi imati veliki značaj u određivanju svojstava membrana (više u rezultatima i diskusiji).

Kemijski sastav površine selektivnog sloja također se određuje sa XPS<sup>3</sup> [64,65]. XPS je jako osjetljiva površinska tehnika gdje se površinski selektivni sloj izlaže X-zrakama i mjeranjem kinetičke energije emitiranih elektrona određuje se kemijski sastav tog sloja debljine 1 – 10 nm. Ova tehnika može detektirati sve elemente osim vodika s limitom detekcije oko 0.01 za monosloj ili 0.1 % za veći dio materijala. Tang i ostali [19] pokazali su sa XPS rezultatima da površina poliamidne nanofiltracijske i reverzno osmotske kompozitne membrane sadrži kisik, dušik, ugljik i malo sumpora.

Važne kemijske i elementarne informacije također se dobivaju s ATR–FTIR<sup>4</sup> spektroskopijom [19,47,54]. ATR–FTIR spektroskopija ima dubinu penetracije od nekoliko stotina nm do nekoliko μm ovisno o ulaznoj valnoj duljini. Ta metoda je više površinski osjetljiva u području visokih valnih duljina s dubinom penetracije  $\sim$ 200 nm duž 4000–2600 cm<sup>-1</sup>. Dubina penetracije je veća od 300 nm pri valnim duljinama manjim od 2000 cm<sup>-1</sup>, što znači da je moguće dobiti kemijske informacije površinski selektivnog sloja i polisulfonske podloge. ATR–FTIR spektri (ovisnost apsorbancije i valne duljine) snimaju se pri sobnoj temperaturi i uzorci se suše pri sobnoj temperaturi.

<sup>2</sup> engl. **Rutherford Backscattering Spectrometry**

<sup>3</sup> engl. **X-ray Photoelectronic Spectroscopy**

<sup>4</sup> engl. **Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy**

Kombinacija XPS i ATR–FTIR metoda može dati vrijedne informacije o kemijskoj prirodi kompozitne membrane pri iznimno različitim duljinama skale.

Izravnim metodama uglavnom se rješava problematika porozne strukture mikrofiltracijskih i ultrafiltracijskih membrana, odnosno membrana relativno većih pora, dok se za nanofiltracijske i naročito reverzno osmotske membrane, čija je veličina pora ispod 1 nm, te metode nisu pokazale pogodne.

Stoga se karakterizacija porozne strukture nanofiltracijskih i reverzno osmotskih membrana provodi na drugačiji, neizravan način koji se temelji na molekulskom prijenosu referentnih tvari (markera) kroz membranu.

#### ***2.4.2.3. Neizravne metode određivanja membranske poroznosti***

U znanstvenim i stručnim krugovima prihvaćeno je da protok permeata (maseni, volumni),  $PR$  i koeficijent zadržavanja,  $R_f$  neke membrane u najvećoj mjeri ovise o poroznosti njezine strukture. Dakle, karakterizacija membrane je moguća ako znamo odnos između protoka permeata i koeficijenta zadržavanja. Pod karakterizacijom membrane podrazumijevamo deblinu sloja, zakrivljenost, veličinu pora, gustoću pora itd. Da bi se eksperimentalno mjerljive veličine  $PR$  i  $R_f$  povezale s membranskom poroznom strukturom, nužno je postaviti model prijenosa kroz membranu.

U zadnjih nekoliko desetljeća istraživana su tri glavna pristupa za analizu prijenosnih fenomena kroz poroznu membranu. To su:

- model ireverzibilne termodinamike [66,67]
- Steffan–Maxwellov model
- hidrodinamički model, odnosno model pora.

### 2.4.3. "SF – PF" model<sup>5</sup>

Kod tlačnih membranskih postupaka prijenos tvari odvija se pod djelovanjem gradijenta tlaka između obje strane membrane. Na kojem mehanizmu se temelji selektivnost membranskog postupka ovisi o složenosti sustava membrane – otopina, dakle o membrani (njezinoj poroznosti i kemijskom sastavu), o otopini koja se protiskuje kroz membranu, te o karakteru sila koje vladaju na granici faza.

Model koji je nekako najbliži stvarnosti je model prijenosa tvari kroz pore pod djelovanjem površinskih sila, tzv. "SF–PF" model koji su razvili Matsuura i Sourirajan [68], a koji kvalitativno proizlazi iz Sourirajanovog koncepta preferencijalne sorpcije jedne od komponenti otopine na granici faza membrana–otopina i kapilarnog toka kroz pore membrane.

Shodno navedenom, mehanizam reverzno osmotskog zadržavanja određuju dva različita učinka:

1. ravnotežni učinak, koji se odnosi na preferencijalnu sorpciju u blizini membranske površine
2. kinetički učinak uslijed kojeg dolazi do pokretljivosti, odnosno permeabilnosti otopljene tvari i otapala kroz pore membrane.

Za ravnotežni učinak odgovorni su privlačni i odbojni gradijenti potencijala uz selektivni površinski sloj membrane, dok na kinetički efekt utječu kako ravnotežni tako i prostorni učinak, koji su povezani sa strukturom molekula te veličinskim odnosom tih molekula i pora koje čine aktivnu površinu.

Predloženi mehanizam prijenosa tvari kroz membranu kvantitativno su izrazili Matsuura i Sourirajan [69–71] u obliku "SF–PF" modela koji matematički opisuje relativna međudjelovanja selektivne površine membrane i otopine koja je u kontaktu s membranom. Te se interakcije definiraju pomoću elektrostatskih ili Lennard–Jonesovih funkcija površinskih potencijala, dok se prijenos otopljene tvari i otapala kroz membranu pod djelovanjem tih sila opisuje odgovarajućim jednadžbama prijenosa tvari kroz poru cilindričnog oblika. Ukoliko je otopljena tvar ionskog karaktera, funkcija potencijala predstavljat će elektrostatsko odbijanje zbog Coulombovih sila relativno dugog doseg, dok

<sup>5</sup> engl. *Surface Force – Pore Flow*

se Lennard–Jonnesova funkcija rabi za slučaj neionskih otopljenih tvari, a predstavlja sumu van der Waalsova privlačnih sila relativno kratkog doseg i po dosegu istih odbojnih sila koje nastaju preklapanjem elektronskog oblaka na granici faza. Sila trenja koja se suprotstavlja gibanju otopljene tvari kroz pore membrane također je definirana funkcijom potencijala.

Za karakterizaciju međudjelovanja polimerne membrane i otopine na granici faza potrebno je poznavati niz fizikalno–kemijskih parametara (polarni i nepolarni karakter polimernog materijala, njegov afinitet prema organskim i anorganskim tvarima, debljinu adsorbiranog sloja vode, konstantu distribucije otopljene tvari, konstante površinskih i odbojnih sila i sile trenja), za što su poslužili kromatografski podaci za kapljevine pod visokim tlakom. Također je potrebno poznavati fizikalno–kemijske parametre otopljene tvari (polarne, steričke i nepolarne parametre).

Fizikalna predodžba od koje polazi Matsuura jest da membransku površinu čini skup paralelno poredanih pora cilindričnog oblika, kroz koje selektivno prolaze otapalo i otopljena tvar pod djelovanjem površinskih sila. Na temelju tog modela moguće je odrediti poroznost površinski selektivnog sloja membrane na način da se prvo izračuna koeficijent zadržavanja ( $R_{\text{rač.}}$ ) za različite referentne tvari (markere), potom usporedi s eksperimentalno dobivenim vrijednostima ( $R_{\text{eksp.}}$ ), što onda omogućava procjenu prosječne veličine pora i veličinske raspodjele pora u površinski selektivnom sloju membrane.

Kaštelan–Kunst i ostali [72] predložili su modificiranu indirektnu metodu za određivanje veličine pora i veličinske raspodjele pora bazirane na "SF–PF" modelu koji su predložili Matsuura i Sourirajan. Isti model primijenio se kod određivanja porozne strukture RO membrane pripravljenih od celuloznog triacetata. Međutim autori su postupak izračunavanja veličine i raspodjele pora djelomično promijenili. Umjesto prepostavljene Gaussove normalne raspodjele, izračunavali su najbolje prilagođavanu krivulju veličinske raspodjele pora. Izračunavanje teorijskih koeficijenata zadržavanja temelji se na općenitom konceptu definiranja temeljnih veličina (volumen, brzina prijenosa tvari, koncentracija otopljene tvari na izlazu pore) za jednu poru i sumiranjem tih veličina za skup pora.

Primjenom ovako modificiranog postupka izračunavanja radiusa pora i veličinskih raspodjela pora za celulozno triacetatne reverzno osmotske membrane, Kaštelan–Kunst i ostali dolaze do saznanja da selektivnu površinu spomenutih membrane uglavnom čine pore čiji je radius manji od 1.2 nm, a da je broj većih pora (do 4–5 nm) neznatan, dok su pripadajuće VRP krivulje široke i višemodalne. Ovi nalazi pokazali su se logični jer se

radilo o laboratorijski pripravljenim membranama kod kojih je nemoguće postići unimodalnu raspodjelu veličina pora. Osim veličine i raspodjele pora, autori su izračunali još jednu veličinu koja karakterizira poroznost selektivne površine, a to je efektivni broj pora,  $N$ .

Košutić i ostali [36] isto tako određivali su poroznost površinski selektivnog sloja komercijalnih reverzno osmotskih i nanofiltracijskih membrana pomoću "SF–PF" modela, uz spomenute modifikacije u postupku određivanja VRP krivulja. Dobiveni rezultati za reverzno osmotske membrane pokazali su da su one zapravo unimodalne pri čemu se srednji radius pora za četiri ispitivane membrane kretao između 0.67–0.78 nm. Što se tiče nanofiltracijskih membrana pokazali su da je srednji radius pora nešto veći od reverzno osmotskih membrana i da su uglavnom bimodalne.

Poroznost membrane opisana je veličinom pora, veličinskom raspodjelom pora i efektivnim brojem pora u površinskom selektivnom sloju. Porozna struktura membrane odražava se na njezinu permeabilnost čiste vode,  $J_w/\Delta P$  ( $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ). Konstantna vrijednost permeabilnosti vode, tj. linearna ovisnost  $J_w$  s tlakom upućuje na nepromijenjenu poroznost membrane. Ako protok vode u ovisnosti o tlaku odstupa od linearnosti, tj. permeabilnost čiste vode nije konstantna, znači da je došlo do promjena u poroznoj strukturi membrane. Zbog toga, mjeranjem ovisnosti permeabilnosti o tlaku može se karakterizirati površinski selektivni sloj membrane. Permeabilnost čiste vode RO/NF membrana pokazuje njihovu osjetljivost na tlačne promjene. To se može prikazati slijedećom jednadžbom:

$$\frac{J_w}{\Delta P} = K \cdot e^{-\alpha \Delta P}. \quad (3)$$

Ta jednadžba može se napisati u logaritamskom obliku:

$$\ln\left(\frac{J_w}{\Delta P}\right) = \ln K - \alpha \cdot \Delta P, \quad (4)$$

koja omogućava određivanje dva tipična parametra,  $\ln K$  i  $\alpha$ , koji karakteriziraju poroznost površinski selektivnog sloja membrane.  $K$  je permeabilnost vode membrane koji ovisi o radiusu pora, zakriviljenosti, viskoznosti vode i debljini selektivnog sloja, i  $\alpha$  predstavlja mjeru osjetljivosti površinski selektivnog sloja na tlak. Ti mjerljivi parametri nisu povezani s teorijskim modelima membranske poroznosti. Međutim, njihova važnost može se

prepoznati kada se povežu s VRP krivuljama koje prikazuju njihovu specifičnu strukturu i njihov utjecaj na permeabilnost vode i zadržavanja otopljenih tvari u vodi.

## 2.5. PRIMJENA TLAČNIH MEMBRANSKIH POSTUPAKA

Primjena membranskih separacijskih postupaka [73] sve je veća zahvaljujući novim kvalitetnijim membranama. Mikrofiltracija se danas uglavnom koristi za uklanjanje čestica većih od  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  iz otopina, a ultrafiltracija kada treba odvojiti velike molekule od malih. Oba membranska postupka svoju punu primjenu nalaze u prehrambenoj, farmaceutskoj, biomedicinskoj, biotehnološkoj industriji, industriji celuloze i papira, kemijskoj industriji, pri obradi najrazličitijih otpadnih voda te kao postupci predobrade, npr. RO postupaka desalinacije morske ili bočate vode [74–77].

### 2.5.1. Nanofiltracija i reverzna osmoza [4,12,78]

Reverzna osmoza može se koristiti kao pročišćavanje otapala (permeat je produkt) i koncentriranje otopljene tvari (ulaz je produkt). Najveća upotreba reverzne osmoze je u pročišćavanju vode, pretežno bočate i posebno morske vode za proizvodnju pitke vode [79–83]. Reverzna osmoza se kod koncentriranja koristi u prehrambenoj industriji (koncentriranje sokova, šećera, kave), u galvanskoj industriji (koncentriranje otpadne vode) i u mlječnoj industriji (koncentriranje mlijeka prije proizvodnje sira).

Nanofiltracija je membranski postupak vrlo sličan RO pa se često zajedno kombiniraju i nadopunjaju. Prvotna namjera primjene NF bila je mešanje vode, ali se područje primjene brzo širi tako da se danas koriste za desalinaciju bočate vode, za uklanjanje mikrozagađivala, pri obradi otpadnih voda, obradi bojila u tekstilnoj industriji i u drugim industrijskim područjima.

Iz svega navedenog proizlazi da je primjena tlačnih membranskih operacija neograničena. Reverzno osmotski postupak moguće je provoditi diskontinuirano (uz recirkulaciju ulazne slane otopine) i kontinuirano (ako je na raspolaganju velika

membranska površina). Rad desalinacijskih postrojenja, u kojima se obrađuju veliki volumeni vode uvijek je kontinuiran, a sam proces može se realizirati u jednom stupnju, no može biti i dvostupnjevit. Stupnjevitost procesa uglavnom ovisi o tipu slane vode koja se obrađuje, o svojstvima zadržavanja membrana i o radnom tlaku. Konverzija se u industrijski realiziranim desalinacijskim postrojenjima kreće između 30 i 85 %. Kada se radi o desalinaciji boćate vode konverzija je obično visoka, do 85 %, a kod desalinacije morske vode konverzija je rijetko veća od 40 %.

Membranski separacijski postupci sve veću primjenu u svijetu imaju u obradi otpadnih voda (gradskih, a naročito procesnih i industrijskih). Kao što je u uvodu navedeno dolazi do sve većeg zagađenja vodenih resursa, jer se otpadne industrijske vode ispuštaju izravno u prirodne vodonosnike. Membranske tehnologije preuzimaju dominantnu ulogu u obradi voda najrazličitijeg porijekla, a njihove prednosti nad klasičnim separacijskim tehnikama (koagulacija, flokulacija, taloženje, filtracija, ionska izmjena, adsorpcija) temelje se na sljedećim činjenicama:

- učinkovitijem uklanjanju svih nepoželjnih komponenata otopljenih u vodi
- prilagodbi membranskog sustava specifičnim potrebama i kapacitetu, lakom podizanju sustava na višu razinu, zauzimanju malog prostora i lakom postavljanju na bilo koji teren
- stalnom smanjenju troškova (kapitalnih i operativnih).

Industrijske otpadne vode opterećene su raznim organskim i anorganskim onečišćenjima, a često su takve vode i toksične. Ispuštanjem otpadnih voda u prirodne vodotokove (rijeka, jezera) izravno se utječe na svojstva prirodnih voda. Zbog toga je nužno takve vode obraditi i pročistiti prije ispuštanja u vodenim prijemnik. Istraživanja pokazuju opravdanost uvođenja membranskih tehnologija u obradi otpadnih voda.

### **2.5.2. Nova zagađivala**

Pojam "nova zagađivala" podrazumijeva uglavnom sintetske organske tvari. Njihova fizikalno-kemijska svojstva predstavljaju potencijalnu opasnost za okoliš i ljudsko zdravlje. Svest o njihovoj opasnosti počela se buditi unatrag nekoliko desetljeća, ali još uvijek

izostaju sustavna istraživanja njihova štetnog djelovanja. Do danas, zakonski nije regulirano korištenje novih zagađivala i njihova dopuštena koncentracija u okolišu, premda ona, zahvaljujući dobroj topljivosti u vodi i slaboj razgradnji prodiru u okoliš kroz prirodne filterske sustave i klasična postrojenja za obradu otpadnih voda. U vodenim sustavima prisutna su u malim količina, uglavnom u  $\mu\text{g L}^{-1}$  ili manje. Stoga su istraživanja pojavljivanja "novih zagađivala" u okolišu i njihova negativnog utjecaja na zdravlje živih bića jedan od prioriteta znanstvene politike Europske zajednice.

U tu vrstu novih organskih zagađivala ubrajaju se:

- lijekovi za ljudsku i veterinarsku uporabu
- sredstva za osobnu higijenu
- površinski aktivni tvari i produkti njihove razgradnje
- plastifikatori
- industrijski aditivi
- boje
- novi pesticidi.

Najveću grupu tih spojeva čine farmaceutski pripravci i aktivne tvari u sredstvima za osobnu higijenu (PPCP<sup>6</sup>). Za razliku od agrokemikalija, većina ovih proizvoda ispušta se u okoliš kontinuirano putem kanalizacijskog sustava industrija i domaćinstava. Navedeni spojevi su prvenstveno i najčešće izloženi metabolizmu korisnika, nakon čega su izlučeni metaboliti i nepromijenjeni izvorni spojevi izloženi dalnjim promjenama prilikom klasične obrade otpadnih kanalizacijskih voda. Poznato je [84,85] da mnogi od navedenih spojeva "prežive" biološku razgradnju te kao takvi završavaju u prihvatnim vodama. Mnoge od njih te njihove metabolite nalazimo posvuda u okolišu, osobito u površinskim vodama i vrlo su otporni na sve utjecaje iz okoliša.

Najveći problem predstavljaju upravo lijekovi koji se koriste u humanoj i veterinarskoj praksi, a to su:

- protuupalni lijekovi – protiv upalnih procesa, artritisa (Ibuprofen, Diklofenak, Naproksen)
- antibiotici – antimikrobni agensi (Penicilin, Azitromicin, Amoksicilin)

---

<sup>6</sup> engl. **Pharmaceuticals and Personal Care Products**

- hipolipemici – protiv visoke koncentracije kolesterola u krvi (Bezafibrat, Klofibrična kiselina, Atorvastatin)
- $\beta$ -blokatori – protiv visokog tlaka, angine pektoris, srčanih bolesti (Atenolol, Betaksolol, Propranolol)
- psihijatrijski lijekovi, lijekovi za liječenje ulkusa, antidiabetici, diuretici, kemoterapeutici.

Goleme količine farmakološki aktivnih tvari godišnje se upotrijebi u humanoj medicini za liječenje i prevenciju bolesti. Na životinjskim farmama i ribogojilištima koriste se za prevenciju bolesti, protiv parazita te kao promotori rasta i dodaci hrani. Velike emisije ovih tvari u okolišu također su rezultat njihovog proizvodnog procesa i uporabe u kućanstvima, no glavni je cilj da se takve otpadne vode adekvatno obrade u svrhu njihove ponovne upotrebe, a nužno je odrediti i zakonom regulirati maksimalno dopuštene koncentracije (MDK vrijednosti) farmaceutika u okolišu [86].

Danas su farmaceutici predmet istraživanja velikog broja znanstvenika, zato što se u humanoj i veterinarskoj medicini upotrebljava velik broj različitih lijekova. Za veći broj zagađivala nisu poznati podatci o toksičnosti te opasnosti koje mogu uzrokovati. Uzrok nedostatka podataka o pojavljivanju ovih tvari u okolišu leži, između ostalog, u nedostatku normiranih metoda. Intenziviranje analitičkih i ekotoksikoloških ispitivanja ubrzat će normizaciju određivanja aktivnih farmaceutskih tvari i donošenje zakonskih propisa o njihovoj maksimalno dopuštenoj koncentraciji u okolišu.

Opasnost zbog pretjerane upotrebe antibiotika leži i u stvaranju bakterijske rezistentnosti [87].

#### **2.5.2.1. Uklanjanje novih zagađivala**

Nakada i ostali [88] istraživali su velik broj farmaceutskih kemikalija i endokrinskih disruptora (EDCs<sup>7</sup>) u gradskoj otpadnoj vodi u Tokiju. Ciljevi njihovog rada bili su: (1) identificirati koncentracije raznih farmaceutika i EDCs-a u ulazu i izlazu iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u Tokiju i (2) odrediti efikasnost uklanjanja farmaceutika i

<sup>7</sup> engl. *Endocrine Disrupting Chemicals*

EDCs-a tijekom primarnog i sekundarnog tretmana. U uzorcima otpadnih voda pronađene su sljedeće koncentracije određenih tvari: aspirin ( $7300 \text{ ng L}^{-1}$ ), krotamiton ( $921 \text{ ng L}^{-1}$ ), ibuprofen ( $669 \text{ ng L}^{-1}$ ), triklosan ( $511 \text{ ng L}^{-1}$ ) i diethiltoluamid ( $503 \text{ ng L}^{-1}$ ) i navedeno je da su te koncentracije jednog reda veličine niže od vrijednosti objavljenih u SAD-u i Europi. Ovdje je navedeno par farmaceutika i EDCs-a zbog toga što su najrasprostranjeniji farmaceutici u neobrađenoj otpadnoj vodi. Aspirin, ibuprofen i timol uklonjeni su efikasno tijekom primarnog + sekundarnog tretmana ( $> 90\%$ ). S druge strane, farmaceutici amidnog tipa (ketoprofen i naproksen) pokazali su slabo uklanjanje ( $< 50\%$ ), vjerojatno zbog njihove niske hidrofobnosti ( $\log K_{ow} < 3$ ).

Kasprzyk-Hordern i ostali [89] pratili su 5 mjeseci razne farmaceutike, EDCs, aktivne tvari u sredstvima za osobnu higijenu (PPCPs) u otpadnim vodama i prijemnim vodama u Južnom Wales-u, Velika Britanija. Istraživanje je pokazalo da su PPCPs prisutni u jako velikim količinama u sirovoj otpadnoj vodi. Dobiveno je ukupno 10 kg za 55 istraživanih PPCPs-a u otpadnim vodama koje ulaze u postrojenje za obradu otpadnih voda u Coslech svaki dan, što upućuje na njihovu veliku upotrebu.

U radu Košutić i ostali [90] ispitivano je uklanjanje pesticida iz prirodnih voda u Slavoniji, Hrvatska, s dvije komercijalne nanofiltracijske membrane. Uklanjanje pesticida je očekivano veliko, 40 – 99 %, ovisno o membrani. Da se objasni njihovo zadržavanje s nanofiltracijskim membranama osim efekta veličine, u obzir treba uzeti i specifične fizikalno-kemijske interakcije. Prikazani podatci pokazuju prihvatljivo visoka zadržavanja za sve pesticide koje prate njihovu veličinu, osim triadimefona. Sve molekule pesticida manje su od pora membrane koje pokazuju VRP krivulje (dobivene su bimodalne krivulje s prvim maksimumom oko 1.0 nm i drugim maksimumom koji predstavlja pore oko 1.5 nm). Ako uzmemo u obzir navedene parametre, rezultati pouzdano pokazuju važnost mišljenja zadržavanja čestica po veličini kao osnove za razumijevanje uklanjanja pesticida s nanofiltracijskim membranama. Međutim, autori su naveli da zadržavanje raznih i strukturno kompleksnih pesticida nije moguće opisati jednim parametrom, tj. da u obzir treba uzeti i utjecaj hidrofobnosti ( $\log K_{ow}$ ) i njihov dipolni moment. Tvari s većim  $\log K_{ow}$  (hidrofobnije) imaju veće zadržavanje što se slaže s dobivenim rezultatima.

Velik utjecaj na uklanjanje pesticida u modelnim otopinama ima matrica, tj. da li se radi s destiliranom vodom, vodom iz vodovoda ili slavine i riječnom vodom. Zhang i ostali [91] istraživali su uklanjanje dva pesticida (atrazin i simazin) s četiri tipa nanofiltracijskih membrana. Korištene su dvije koncentracije ispitivanih pesticida. Prvo je rađeno s  $5 \text{ mg L}^{-1}$

i nakon toga s  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  u različitim matricama vode. Dobiveno je da je zadržavanje pesticida bilo veće u riječnoj i vodovodnoj vodi nego u destiliranoj vodi. Pretpostavlja se da je adsorpcija iona unutar pora membrana uzrokovala taj porast zadržavanja, iako prisutnost NOM-a poboljšava zadržavanje na temelju veličine čestica, hidrofobnost NOM-triazine kompleksa, a javljaju se i elektrostatska odbijanja. Manji efekt blokiranja pora pretpostavlja se s obzirom na prisutnost NOM-a, što objašnjava razlike između vode iz slavine (NOM nije prisutan) i vode iz rijeke (NOM prisutan). Osim navedenog zadržavanje je također određeno i veličinom pesticida i veličinom pora membrane. Budući da je atrazin nešto veća molekula, zadržavanje je veće.

U sljedećem radu istraživano je zadržavanje 22 EDCs i PhAC<sup>8</sup> iz sirove vode i vode iz jezera Ontario filtrirane s  $5 \mu\text{m}$  filtrom, efluenta iz membranskog bioreaktora i laboratorijske Milli-Q vode. Istraživanje s rahlom i gustom NF i RO membranom radili su Comptron i ostali [92]. Dobiveno je da RO (X20) pruža dobro zadržavanje ( $>90\%$ ) EDCs-a i PhAC-a iz svih voda. Obratno rahla NF (NF270) pruža slabo i promjenjivo zadržavanje što pokazuje da su pore membrane relativno veće od veličine komponente. U radu je navedeno da onečišćenje i prisutnost organskih tvari doprinose većem zadržavanju EDCs-a i PhAC-a, dok veće koncentracije dvovalentnih iona doprinose njihovom nižem zadržavanju.

Nonilfenol (NP), tertbutilfenol (TBP), bisfenol A (BPA) i druge istraživane tvari sadrže hidroksilnu ili karboksilnu grupu i zbog toga su pogodne za stvaranje vodikove veze s prikladnim supstratom (u ovom slučaju membranom), ali i s drugim otopljenim tvarima u otpadnoj vodi i zbog toga potiču adsorpciju. Navedene komponente su niskih molekulskih masa i srednjeg do visokog log  $K_{ow}$ . To upućuje na adsorpciju na hidrofobni materijal kao što je membranska površina. Osim navedenih razloga na adsorpciju mogu utjecati i druga fizikalno-kemijska svojstva organskih otopljenih tvari (dipolni moment i dielektrična konstanta) i svojstva membrane (polimerni materijal, hidrofobnost i hrapavost površine). Zbog navedenih razloga Nghiem i Schäfer [93] su ispitivali adsorpciju i ispuštanje nekoliko EDCs-a tijekom NF/RO procesa. Rezultati prikazani u ovom radu govore da membrana može poslužiti kao veliko sakupljalište EDCs-a i njihovo ispuštanje je vjerojatno tijekom čišćenja membrane i mijenjanja pH vrijednosti. Kompletna desorpcija EDCs-a sa sredstvima za čišćenje i pri visokim pH vrijednostima rezultira visokim koncentracijama

---

<sup>8</sup> engl. **Pharmaceutically Active Compounds**

EDCs-a u iskorištenom sredstvu. Tretman koncentrata i sredstva za čišćenje treba uzeti u obzir kada je riječ o EDCs-u.

U sljedećem radu Nghiem i ostali [94] istraživana je uloga elektrostatskih interakcija na uklanjanje farmaceutika s rahlom TFC–SR2 nanofiltracijskom membranom koja je relativno hidrofilna, ima negativni naboј i ima relativno otvorene pore s prosječnim radiusom pora 0.64 nm. Dok je zadržavanje neioniziranog farmaceutika karbamazepina relativno neovisna o kemiji otopine, zadržavanje ioniziranih farmaceutika, sulfametoksazola i ibuprofena, jako ovisi o pH otopine i ionskoj jakosti. Zadržavanje farmaceutika raste dramatično kako se tvar transformira iz neutralne u negativno nabijenu česticu s porastom pH otopine iznad  $pK_a$  vrijednosti. Suprotno tome, ionska jakost otopine potiskuje dvosloj ili Debyejevu duljinu i zbog toga smanjuje efektivnost elektrostatskih interakcija kao glavnog mehanizma zadržavanja s rahlom NF membranom. Međutim, takvo smanjenje je relativno malo i zadržavanje negativno nabijenog sulfametoksazola i ibuprofena s rahlom nanofiltracijskom membranom ostaje dosta visoko (50 – 85%).

Verliefde i ostali [95] istraživali su s dvije različite NF membrane (Desal HL i Trisep TS80) zadržavanje pozitivno i negativno nabijenih i neutralnih farmaceutika pri različitim svojstvima ulazne vode (različite ionske jakosti i pH, s i bez prisutnosti NOM-a i dvovalentnih kationa). Zadržavanje svih farmaceutika bilo je relativno visoko ( $\geq 75\%$ ) za obje membrane. Jasno je dokazano da je zadržavanje pozitivno nabijenih (baznih) farmaceutika manje od zadržavanja neutralnih farmaceutika, a koja su niža od zadržavanja negativno nabijenih (kiselih) farmaceutika. To se može objasniti s elektrostatskim interakcijama otopljene tvari i membranske površine. Za negativno nabijene otopljene tvari, odbijanje s naboјem postoji između otopljene tvari i negativno nabijene površine membrane, dok za neutralne otopljene tvari, nema interakcija naboja s površinom membrane, ali za pozitivno nabijene otopljene tvari naboј promovira odbijanje naboja. To uzrokuje porast koncentracije pozitivno nabijenih otopljenih tvari na površini membrane u usporedbi s otopinom u masi (otopljene tvari su privučene prema suprotnom naboju membrane), što rezultira nižim zadržavanjem. Za negativno nabijene otopljene tvari je suprotno: odbijanje naboja rezultira nižom koncentracijom negativno nabijenih otopljenih tvari na površini membrane, a time i većim zadržavanjem. Taj koncept može se zvati koncentracijska polarizacija naboja.

Rezultati pokazuju da se pri pH 3 zadržavanje baznih farmaceutika drastično povećava u usporedbi sa zadržavanjem pri pH 7. Za Desal HL membranu to je vjerojatno zbog

elektrostatskih odbijanja između pozitivno nabijene otopljene tvari i pozitivno nabijene membrane. Dodatni dokaz za manje zadržavanje pozitivno nabijenih farmaceutika pri pH 7 nije samo zbog prisutnosti elektrostatskih odbijanja, nego da elektrostatska odbijanja uzrokuju dodatno smanjenje zadržavanja zbog činjenice da se zadržavanje gotovo svih farmaceutika povećava s povećanjem pH od 7 do 10. Pri pH 10 membrane su negativnije nego pri pH 7, ali većina baznih farmaceutika su pri tom pH neutralno umjesto pozitivno nabijene. Prema tome, elektrostatske interakcije između membrane i otopljene tvari ne smiju nastati pri pH 10, ali zadržavanje je veće nego pri pH 7. To dokazuje da je niže zadržavanje pozitivno nabijenih tvari u usporedbi s nenabijenim otopljenim tvarima uzrokovano privlačenjem naboja između suprotnog naboja otopljene tvari i površine membrane. Za neutralne otopljene tvari pH nema utjecaj na zadržavanje. Sve vrijednosti zadržavanja relativno su konstantne u testiranom pH području.

Verliefde i ostali [95] kao i neki drugi autori prikazali su i utjecaj pH na veličinu pora. Pri nižim pH vrijednostima permeabilnost većine membrana je veća, zbog prisutnosti elektrostatskih odbijanja između aktivnih grupa na površini membrane. Pri većem pH elektrostatska odbijanja između tih grupa uzrokuju bubreњe membrane, što uzrokuje skupljanje pora ili šupljina. Stoga, pri nižem pH membranske pore su veće stvarajući manje zadržavanje čestica po veličini i time niže zadržavanje.

Prisutnost NOM-a u površinskoj vodi dovodi do povećanja zadržavanja negativno nabijenih farmaceutika i smanjenja zadržavanja pozitivno nabijenih farmaceutika, vjerojatno zbog povećanja negativnog naboja površine. Dodatak  $\text{Ca}^{2+}$ -iona dovodi do zaštićivanja naboja površine membrane što dovodi do povećanja zadržavanja pozitivno nabijenih otopljenih tvari i smanjenja zadržavanja negativnih. Za neutralne farmaceutike prisutnost NOM-a i  $\text{Ca}^{2+}$ -iona ne utječe na zadržavanje.

### **2.5.3. Antibiotici**

Antibiotici su jedno od najvećih otkrića moderne medicine. Definiraju se kao organski spojevi koji sprječavaju razvoj i razmnožavanje mikroorganizama ili njihovo uništavanje. Mogu biti prirodnog podrijetla (proizvodi su izmjene tvari kod bakterija, gljivica ili pljesni) ili polusintetski odnosno sintetski spojevi. Upotrebljavaju se u liječenju

zaraznih bolesti ljudi, životinja i biljaka koje uzrokuju bakterije, a na virusne ne djeluju. Specifično utječe na gram(+) ili gram(–) mikroorganizme, pa se razlikuju antibiotici širokog i uskog spektra djelovanja [96].

Nuspojave primjene antibiotika su alergijske reakcije, toksično djelovanje, biološke promjene (remete crijevnu floru), a tijekom vremena mikrobi mogu postati otporni (rezistentni) na djelovanje antibiotika. Različiti antibiotici među sobom mogu djelovati sinergistički ili antagonistički. Neki se antibiotici rabe kao dodatak prehrani domaćih životinja te kao konzervansi u mesnoj i ribljoj industriji [96,97].

Mikroorganizmi mogu biti otporni na antibiotike. Prirodna otpornost proizlazi iz određenih karakteristika mikroorganizma, koje druge bakterije nemaju, dok se stečena otpornost prenosi s jedne generacije bakterija na drugu. Rezistentnost na antibiotike stvara se ovisno o brzini kojom određena vrsta bakterije uspijeva razviti modificirane enzime na koje pojedini antibiotici ne djeluju.

Prevencija i kontrola bolesti zahtijeva razvoj, ali i umjerenu uporabu postojećih. Upravo iz tog razloga je klasifikacija antibiotika vrlo različita, ovisno da li se gleda sa stajališta proizvođača, medicinara ili korisnika [98]. Antibiotici se mogu klasificirati prema kemijskoj strukturi, mikrobiološkom porijeklu ili prema načinu djelovanja. U ovom radu biti će spomenuta samo podjela u deset skupina na temelju kemijske strukture i fizikalno-kemijskih svojstava antibiotika:

- sulfonamidi (sulfagvanidin, sulfadiazin, sulfadimidin)
- diaminopirimidini (trimetoprim)
- $\beta$ -laktami – penicilini i cefalosporini
- fluorokinoloni (enrofloksacin, norfloksacin, ciprofloksacin)
- tetraciklini (oksitetraciklin, doksiciklin)
- makrolidi (eritromicin, tilozin, rifampicin)
- linkozamidi (linkomicin, klindamicin)
- aminoglikozidi (streptomicin, amikacin, gentamicin, neomicin)
- glikopeptidi (vankomicin i teikoplanin)
- ostali antibiotici: polieteri, amfenikoli, nitrofurani.

U tablici 3.9 prikazana su fizikalno-kemijska svojstva ispitivanih veterinarskih antibiotika.

### 2.5.3.1. Uklanjanje antibiotika

Adams i ostali [99] procijenili su učinkovitost konvencionalnog procesa obrade pitke vode pod tipičnim uvjetima za uklanjanje sedam tipičnih antibiotika: karbadoks, sulfadimetoksin, sulfametazin, sulfamerazin, sulfatiazol, sulfaklorpiridazin i trimetoprim. Eksperimenti su rađeni s deioniziranom vodom i vodom iz rijeke Missouri u koju su dodani antibiotici. Dobiveni rezultati pokazuju da je uklanjanje antibiotika učinkovito s RO, aktivnim ugljenom i s oksidacijom. Međutim, koagulacija/flokulacija/sedimentacija s Al i Fe solima, ultraljubičasto zračenje i ionska izmjena nisu dovoljno učinkovite za uklanjanje antibiotika.

Određivanje faktora zadržavanja određenih veterinarskih antibiotika iz modelnih voda radili su Košutić i ostali [100]. U tom radu ispitivano je uklanjanje 8 veterinarskih antibiotika. Uklanjanje je rađeno s karakteriziranim RO/NF komercijalnim membranama i dobiveno je iznimno visoko zadržavanje ( $> 98\%$ ) s reverzno osmotskim i gustim NF membranama, dok je s rahlim NF membranama zadržavanje nešto manje ( $> 65\%$ ). Budući da VRP krivulje pokazuju da se veličine pora nalaze u području od 0.6 do 1.5 nm za korištene membrane, glavni mehanizam za zadržavanje ispitivanih membrana je mehanizam temeljen na razlici veličina čestica i veličina pora.

Iako konvencionalne i napredne tehnologije obrade voda efikasno uklanjaju antibiotike, oni su još uvijek prisutni u završnom efluentu u malim  $\mu\text{g L}^{-1}$  koncentracijama. U radu Watkinson i ostali [101] prikazano je uklanjanje 28 ljudskih i veterinarskih antibiotika s konvencionalnim (aktivni mulj) i naprednim (MF/RO) obradama otpadnih voda u Brisbane, Australija. Dominantni antibiotici u ulaznoj otpadnoj vodi su cefaleksin ( $4.6 \mu\text{g L}^{-1}$ ), ciprofloksacin ( $3.8 \mu\text{g L}^{-1}$ ), safaklor ( $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ ), sulfametoksazol ( $0.36 \mu\text{g L}^{-1}$ ) i trimetoprim ( $0.34 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Rezultati u radu pokazuju da obje tehnologije značajno smanjuju koncentraciju antibiotika s prosječnim uklanjanjem od 92 %, međutim antibiotici su pronađeni u efluentu nakon obrade. Koncentracije antibiotika u efluentu nakon aktivnog mulja kretale su se od 0.05 do  $0.6 \mu\text{g L}^{-1}$ , ovisno o antibiotiku, dok su se koncentracije antibiotika nakon MF/RO kretale od 0.001 do  $0.045 \mu\text{g L}^{-1}$ , također ovisno o antibiotiku. MF/RO se pokazala boljom metodom.

Koyuncu i ostali [102] istraživali su uklanjanje pet različitih tetraciklina i šest sulfanamida. Tetraciklini imaju najveći afinitet adsorpcije na membranu. Skoro 80 % klorotetraciklina adsorbirano je na površinu membrane. U radu se koristila nanofiltracijska

NF200 membrana. Ispitivana membrana ima MWCO oko 300 Da. Efikasnost uklanjanja raste s molekulskom masom tvari i veće je od 95 % nakon molekulske mase od 300 Da. Potpuno uklanjanje dobiveno je za tetracikline koji imaju molekulska masu veću od 450 Da. Budući da je MWCO ispitivane membrane oko 300 Da, razumljivo je slabo zadržavanje pri niskim molekulskim masama. Za sulfanamide dobivene su velike promjene faktora zadržavanja jer jako ovise o svojstvima otopine.

#### 2.5.4. Uklanjanje organskih tvari s RO/NF

Glavni parametar pri modeliranju zadržavanja organskih molekula s NF i RO membranama je veličina molekula. Očito je da će permeacija kroz membranu biti lakša za male molekule nego za veće, tako da će se zadržavanje povećavati s veličinom molekule. Najdostupniji i najjednostavniji parametar veličine molekule je molekulska masa. Većina studija fokusirana je na molekulska masu za dobivanje informacija o NF zadržavanju nenabijenih molekula. MWCO ne pruža informacije o zadržavanju molekula koje imaju molekulska masu ispod MWCO. Međutim, zadržavanje se može razlikovati za molekule s drugim kemijskim strukturama ili svojstvima (naboj i polarnost).

Da bi se povezalo zadržavanje s veličinom molekule, što je glavni faktor za određivanje zadržavanja, u radu Van der Bruggen i ostali [103] korišteni su razni parametri za veličinu molekule: molekulska masa, Stokesov promjer, ekvivalentni molarni promjer i promjer određen s izračunom energije minimizacije. U nanofiltracijskim eksperimentima za svaki veličinski parametar izračunata je korelacija sa zadržavanjem. Ekvivalentni molarni promjer je mjera veličine molekule, ali ne uzima u obzir strukturu (npr. molekule s dugim lancima smanjene su u sferu), a Stokesov radius je nešto veći od drugih parametara, jer je voda oko molekule također uzeta u račun. Pronađeno je da još dva faktora imaju utjecaj na zadržavanje organskih molekula (polarnost molekule i naboj molekule). Važnost tih faktora ovisi o molekulama kao i o tipu membrane.

Dobivena je dobra ovisnost između zadržavanja i raznih parametara veličine (molekulska masa, Stokesov promjer, ekvivalentni molarni promjer i izračunati molarni promjer). Molekulska masa ne može se koristiti za modeliranje jer ne predstavlja geometriju molekule. Ostala tri parametra koja su korištena u ovom radu daju više ili manje usporedivu ovisnost. Molekule s visokim dipolnim momentom imaju niže zadržavanje u usporedbi s

nepolarnim molekulama. Taj efekt koji je neovisan o predznaku naboja membrane (pozitivan ili negativan), može se objasniti s elektrostatskim interakcijama usmjeravajući dipol prema membrani. Nadalje, ponašanje zadržavanja organskih molekula također ovisi i o efektu naboja. Ovisno o prirodi membrane (naboj) dobivene su veće ili niže vrijednosti zadržavanja od očekivanog na bazi molekulske mase ili ostalih parametara. Postoji važna razlika između membrana za taj efekt: utjecaj naboja je mali za membrane s malim porama, ali može biti važan kada su pore veće. Kada su pore jako velike efekt nabojta može biti odlučan faktor u određivanju zadržavanja jako nabijenih membrana.

Wu i ostali [28] pripravili su termički stabilne kompozitne membrane s međufaznom polimerizacijom i određivali su njihova svojstva zadržavanja za organske tvari malih molekulske mase (metanol, etanol, n-butanol itd.). Zadržavanje je raslo s porastom molekulske mase organskih tvari od 19 % za molekulsku masu od  $32.04 \text{ g mol}^{-1}$  do 97.8 % za molekulsku masu  $198.17 \text{ g mol}^{-1}$ . Kao objašnjenje navedeno je da organske tvari s većom molekulskom masom mogu imati veći volumen što može rezultirati jasnjim zadržavanjem na temelju veličine.

U radu autora Zhao i Yuan [104] objavljeno je zadržavanje organskih otopljenih tvari s molekulskom masom u rangu od 180 do 600 u vodenim i organskim otapalima pomoću nekoliko komercijalnih nanofiltracijskih membrana otpornih na otapalo. Autori su dobili da je zadržavanje nabijenih organskih molekula s nanofiltracijskim membranama više u vodi nego u organskim otapalima. Za neutralne molekule zadržavanje u vodi i organskom otapalu je komplikirano. Veće zadržavanje neutralnih molekula u vodi nego u organskim otapalima primijećeno je za hidrofilne NF membrane, dok za hidrofobne NF membrane zadržavanje neutralnih molekula u vodi i organskom otapalu ovisi o membranskom materijalu i otapalu. MWCO određen u određenom otapalu nije koristan za predviđanje zadržavanja u organskim otapalima, tj. MWCO za nanofiltracijske membrane ovisan je o otapalu.

Koncentracija, temperatura i pH imaju utjecaj na zadržavanje organskih zagađivila pomoću NF membrana. U radu Arsuaga i ostalih [105] ispitivano je zadržavanje fenola i malične kiseline i njihove smjese u ovisnosti o navedenim parametrima s kompozitnom NF90 membranom. U svim slučajevima protok permeata raste s porastom radnog tlaka i smanjuje se s porastom koncentracije ispitivanih organskih tvari. Pri istim uvjetima tlaka i koncentracije protok malične kiseline je malo niži od fenola. To je povezano s adsorpcijom na površini membrane. U radu autora [106] pokazano je da molekule s molekulskom

masom oko  $100 \text{ g mol}^{-1}$  prikazuju visoku tendenciju adsorpcije na poliamidnoj NF membrani (NF70 i UTC-20). Zadržavanje za obje organske komponente povećano je s povećanjem tlaka. Pod sličnim radnim uvjetima, malonska kiselina ima bolje zadržavanje od fenola. Temperatura i pH pokazuju različit utjecaj na zadržavanje testiranih molekula. Dok porast temperature ima negativan efekt na zadržavanje fenola pri 1.52 MPa, za malonsku kiselinu nije primijećen značajan utjecaj. Pad pH vrijednosti otopine značajno poveća zadržavanje fenola, neovisno o izvoru korištenih protona.

Površinske vode sadrže značajnu količinu EDCs-a koji potječe uglavnom iz kućanstva, obrade otpadnih voda i poljoprivrede. U radu Braeken i Van der Bruggen [107] istraživalo se zadržavanje estradiola, estrona i salicina s dvije NF membrane i utjecaj raznih parametara na njihovo zadržavanje. Za estradiol dobiveno je zadržavanje 75 % (UTC-20) i 85 % (NF270), a za estron 83 % (UTC-20) i 65 % (NF270). Ta zadržavanja su nešto manja od očekivanih na temelju MWCO-a i također su niža od zadržavanja salicina (> 90%) koji ima sličnu molekulsku masu, ali je hidrofilniji. Međutim, razlike u zadržavanju između estrona, estradiola i salicina su manja od onih između komponenata s molekulskim masama ispod MWCO-a za obje membrane. Ako se uzme u obzir hidrofobnost tih komponenata, očito je da hidrofobnost ima utjecaj na zadržavanje. Estron i estradiol imaju usporediv  $\log K_{ow}$ , dok salicin ima puno manji  $\log K_{ow}$  i polarnije grupe, što rezultira većom vjerojatnošću stvaranja vodikovih veza s molekulama vode i zbog toga većim hidratiziranim molekulama. Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da i veličina molekule i hidrofobnost utječu na zadržavanje otopljenih organskih komponenata.

Sa sličnim komponentama radili su Koyuncu i ostali [102]. Rađeno je uklanjanje hormona (estron, progesteron, testosteron,  $17\alpha$ -ethinilestradiol, estriol, estradiol) iz voda. Dobivene su visoke vrijednosti zadržavanja s time da na zadržavanje utječe ionski sastav, prisutnost huminskih kiselina itd. Povećanje uklanjanja hormona u prisutnosti huminskih kiselina objasnili su prisutnošću NOM-a. Hormoni se mogu povezati s funkcionalnim grupama prisutnim u NOM-u i stvarati makromolekulski kompleks. To može povećati efekt isključenja na temelju veličine i adsorpcije na površini membrane. Hormoni također mogu stvarati kompleks s kalcijem i to isto tako utječe na zadržavanje hormona.

Organske tvari imaju velik utjecaj na blokiranje membrana. U radu Lee i ostali [108] istraživali su utjecaj otopine i hidrodinamike na blokiranje RO s alginatom – modelnom otopinom polisaharida u sekundarnom efluentu otpadne vode. Rezultati pokazuju da blokiranje RO membrana raste s padom pH, porastom ionske jakosti i

dodatkom kalcijevih soli. Kod fiksne ionske jakosti i pH otopine prisutnost dvovalentnog kalcijeva iona pri tipičnim koncentracijama koje su pronađene u sekundarnom efluentu otpadne vode ima dramatičan efekt na blokiranje membrana. Međutim, za slične koncentracije dvovalentnog magnezijeva iona blokiranje je zanemarivo. To ponašanje pripisalo se nedostatku stvaranja alginat gela u prisutnosti magnezija. Veliko onečišćenje u prisutnosti kalcija pripisano je stvaranju debelog, gustog alginat gel sloja na površini membrane s kalcij-alginat kompleksiranja i umrežavanja alginat makromolekula s kalcijem. Pored svojstava otopine, hidrodinamičkih uvjeta – početni protok permeata i brzina križnog toka – također utječu na onečišćenje membrana s alginatom. Povećanje početnog protoka stvara veću brzinu onečišćenja, dok porast brzine križnog toka smanjuje onečišćenje. Zbog toga je korisno optimiziranje hidrodinamičkih uvjeta kako bi se smanjilo organsko onečišćenje.

Braeken i ostali [109] istraživali su doprinos konvekcije, difuzije i naboja tijekom prijenosa otopljenih organskih komponenti u vodenoj otopini koristeći NF membrane. Efekt naboja istraživao se mijenjanjem pH ulazne otopine, što je utjecalo i na naboje membrane i naboje komponente. Zaključeno je da je konvekcija dominantni mehanizam prijenosa organskih komponenti. Nadalje, prijenos otopljenih tvari ovisi o svojstvima komponenata. Nenabijene komponente pokazuju blagi pad zadržavanja pri većem pH, što se može objasniti povećanjem pora uslijed povećanja odbijanja između naboja komponenata i membrane. Difuzija kroz membranu s gustim porama (izražena s MWCO) postaje važnija kako raste molekulska masa komponente, jer zadržavanje čestica po veličini u uskim porama uglavnom utječe na konvektivni prijenos. Također je zaključeno da na konvektivni i difuzijski prijenos utječu elektrostatska odbijanja i molekulska masa. Velike, nenabijene komponente pokazuju blagi porast difuzije i konvekcije pri visokom pH, što se može objasniti povećanjem pora zbog porasta odbijanja između nabijenih kiselih grupa. Efekt zadržavanja manjih, nenabijenih komponenti je teže razumjeti i povezan je s hidrofobnosti i adsorpcijskim efektom. Za nabijene komponente primijećen je pad s porastom pH zbog povećanja odbijanja između naboja komponente i membrane. Pronađeno je da je konvekcija dominantan mehanizam uključen u prijenos otopljenih tvari tijekom nanofiltracije. Međutim, doprinos difuzije raste kada je konvektivni prijenos spriječen zbog elektrostatskih odbijanja ili zadržavanje čestica po veličini.

## 2.6. EKONOMSKI PREGLED

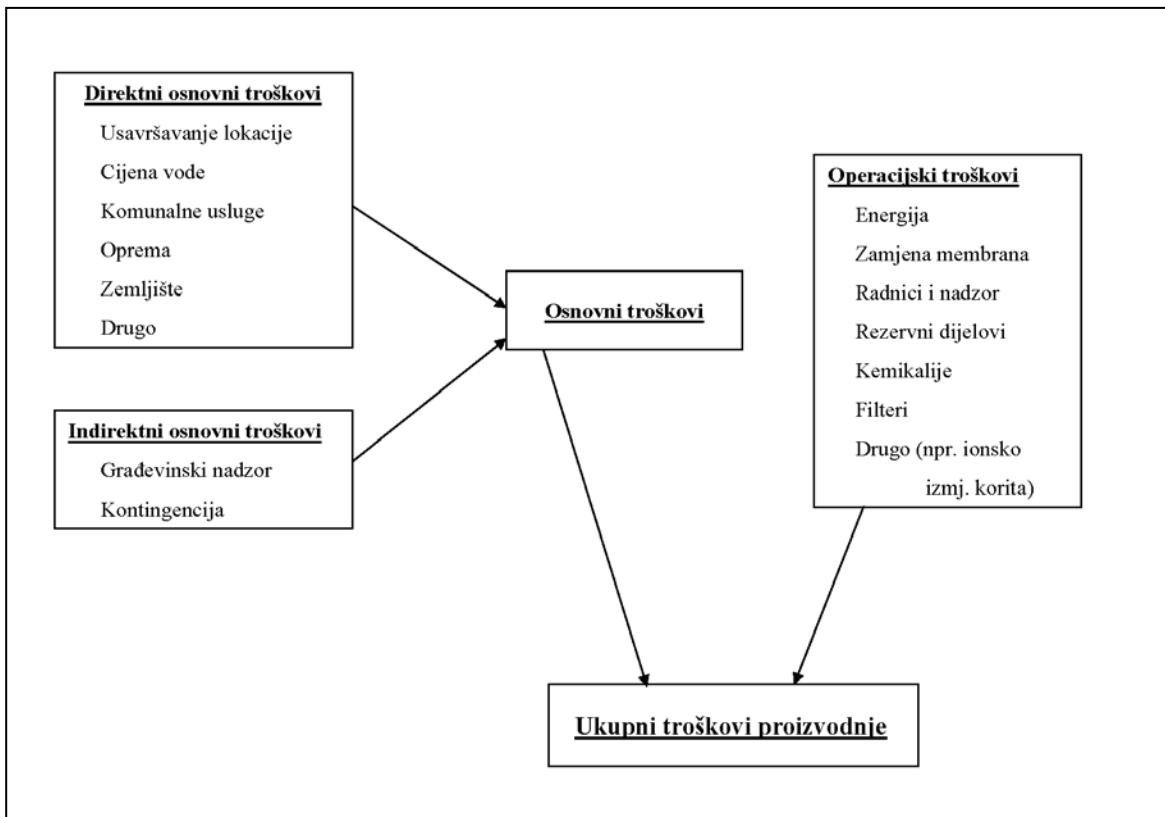
Glavni faktor u određivanju cijena obrade voda s reverznom osmozom je prisutna razlika u kapitalnim troškovima<sup>9</sup> i radnim troškovima<sup>10</sup> za reverzno osmotski sistem [7]. Razlozi varijacija cijena su:

- velike razlike u sastavu ulazne struje
- velike razlike kapaciteta u RO tehnologiji, uključujući membrane, membranske module, opremu i dizajn sustava
- konkurentno okruženje RO industrije i odgovarajući tehnološki prođor
- veličina sustava
- tražena kvaliteta produkta.

Zbog navedenih razlika procjena reverzno osmotskog sustava je u nekim slučajevima otežana i manje usporediva. Nadalje, veći proizvođači membranskih modula razvili su sofisticirani kompjuterski program za pripremu ponuda za RO sisteme s određenim detaljima ulaznih parametara, kao što su točne ulazne karakteristike, cijena energije i tražena kvaliteta vode. Npr. na stranicama Hydranautics-a [110] dostupan je program *IMSDesign* koji može poslužiti za dizajniranje membranskog sustava korištenjem njihovih membrana. Također na tržištu postoje i drugi softveri, kao što su *IPSEpro* i *RESYSpro* koji omogućavaju tehničke, ekonomske i ekološke analize [111]. Na slici 2.5 prikazane su kategorije cijena. Te kategorije pokrivaju cijene koje se mogu naći u većini RO upotrebe. Danas su desalinacijske metode energetski zahtjevne, posebno destilacijske metode, dok tlačni membranski postupci desalinacije traže za svoj rad manje količine energije. Procjene troškova specifične su za određeno mjesto i cijena po kubnom metru mijenja se od instalacije do instalacije. Te raznolikosti javljaju se zbog toga što cijena vode ovisi o mnogo faktora, jedinstvenih u svakom slučaju, od kojih su najvažniji desalinacijska metoda, salinitet vode, izvor energije, kapacitet desalinacijskog postrojenja i drugi faktori.

<sup>9</sup> engl. *capital cost*

<sup>10</sup> engl. *operating cost*



**Slika 2.5.** Prikaz troškova za reverzno osmotski sustav [7].

Otopljene soli u bočatoj vodi variraju od 2000 do 10000 ppm i to utječe na cijenu proizvedene vode. U tablici 2.5 prikazane su cijene za proizvodnju vode ovisno o ulaznoj vodi i o veličini postrojenja (račun za 1 € = 1.25 \$). Za desalinacijske sisteme mogu se koristiti konvencionalni izvori energije i obnovljivi izvori energije (vjetar, solarna energija itd.). Cijena proizvedene vode s konvencionalnim izvorima energije (plin, ulje, struja) mnogo su manje.

Cijena desalinacije pada zadnjih godina zbog tehnološkog poboljšanja i zbog saznanja porasta cijena fosilnih goriva u svijetu. Za konvencionalne sisteme cijena morske vode je od  $0.4 \text{ € m}^{-3}$  do više od  $3 \text{ € m}^{-3}$ , dok je za bočatu vodu cijena skoro upola manja. Kada se koristi obnovljiv izvor energije cijena je puno veća i u nekim slučajevima može doseći čak  $15 \text{ € m}^{-3}$ , zbog skupih sustava dostave energije. Međutim, te cijene su protuteža prednostima očuvanja okoliša.

**Tablica 2.5:** Prikaz cijene vode po  $\text{m}^3$  za različite ulazne vode i različite veličine postrojenja

Tip ulazne vode	Veličina postrojenja ( $\text{m}^3 \text{ dan}^{-1}$ )	Cijena (po $\text{m}^3$ )
<b>Bočata voda</b>	< 20	4.50 – 10.32 €
	20 – 1200	0.62 – 1.06 € (0.78 – 1.33\$)
	40000 – 46000	0.21 – 0.43 € (0.26 – 0.54\$)
<b>Morska voda</b>	< 100	1.20 – 15.00 €
	250 – 100	1.00 – 3.14 €
	100 – 4800	0.56 – 1.38 € (0.70 – 1.72\$)
	15000 – 60000	0.38 – 1.30 € (0.48 – 1.62 \$)
	100000 – 320000	0.36 – 0.53 € (0.45 – 0.66 \$)

U Hrvatskoj prvo desalinacijsko postrojenje postavljeno je na otoku Lastovu [112]. Danas je kapacitet tog postrojenja povećan i iznosi nešto manje od  $1000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$  pitke vode. U tablici 2.6 prikazani su kapitalni troškovi i operacijski troškovi za RO desalinacijsko postrojenje iz bočate vode.

**Tablica 2.6:** Troškovi za desalinaciju na otoku Lastovu za prosječnu proizvodnju 54,000 m<sup>3</sup> god<sup>-1</sup> (u američkim dolarima)

	Cijene
<b>Kapitalni izdaci</b>	
Instalirana oprema (s predtretmanom i dodatnom pumpom)	125,000
Građevinski radovi <sup>a</sup>	541,695
Ukupno	666,695
Kapacitet po instaliranoj jedinici, m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup>	2,222
Amortizacija (10 % kamate i 20-god životni vijek), \$ m <sup>-3</sup> :	
Za prosječnu proizvodnju	1.45
Za dizajniranu proizvodnju	0.73
<b>Troškovi izvršenja i održavanja (\$ m<sup>-3</sup>)</b>	
Električna struja	0.21
Radna snaga (dva rukovaoca)	0.28
Zamjena membrana (5 godina)	0.05
Filtri	0.01
Kemikalije	0.03
Rezervni dijelovi	0.02
Ukupno	0.60
<b>Ukupna proizvodna cijena po jedinici vode (\$ m<sup>-3</sup>)</b>	
Za prosječnu proizvodnju	2.05
Za dizajniranu proizvodnju	1.33

<sup>a</sup> Zgrade, skladištenje proizvedene vode s dvije pumpe, tank za koncentrat s dvije pumpe, cjevovod do mora (odlaganje koncentrata) 1800 m, električna oprema, itd.

U zadnjih 30–ak godina došlo je do velikog porasta proizvodnje membrana i također do sve bolje tehnološke izrade modula. Zbog navedenih razloga cijene izrade postrojenja za proizvodnju pitke vode, a i za obradu otpadnih voda padaju. Prvi spiralni reverzno osmotski element promjera 8" komercijaliziran je 1975. godine, dok je 2006. godine komercijaliziran modul promjera 18". Moss i Skelton [113] prikazali su u svojem radu razlike između ta dva modula koje su bazirane na ekonomskoj uštedi. U tablici 2.7 prikazane su razlike između 8"

i 18" za cijevi protoka  $2000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ , a u tablici 2.8 prikazane su razlike za postrojenje kapaciteta  $19000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ .

**Tablica 2.7:** Razlike za module  $8'' \times 40''$  i  $18'' \times 60''$

Modul	$8'' \times 40''$	$18'' \times 60''$
Broj cijevi	16	3
Broj elemenata	112	15
Broj cijevnih spojeva	48	9
Broj O-ringova	256	36

**Tablica 2.8:** Usporedba veličine područja i volumenskih kapaciteta za RO kapaciteta  $19000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$

	8"	18"
Broj cijevi	114	21
Broj elemenata	798	105
Veličina područja	$6.7 \times 7.7 \text{ m}$	$4.4 \times 9.5 \text{ m}$
Volumenski kapacitet	$85.7 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1} \text{ po m}^3$	$103.5 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1} \text{ po m}^3$

Dakle, jedan od razloga smanjenja cijena obrada voda je u povećanju dimenzija membranskih modula. U radu [114] Yun i ostali prikazali su razlike u cijeni postrojenja koji proizvode  $7 \cdot 10^5 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$  permeata. Moduli koji su korišteni u tom radu su  $8'' \times 40''$ ,  $8'' \times 60''$  i  $16'' \times 60''$ . U rezultatima se vidi da za dizajn koji koristi 16" elemente može smanjiti 12.4 % (4.2 milijuna američkih dolara po godini) u kapitalnim i operacijskim troškovima, te u troškovima održavanja. Većina te uštede bazira se na smanjenju količine cijevi, nosača, raznoj opremi za uvježbavanje (tj. instrumentima, čišćenje i predfiltrima) kao što je prikazano u tablici 2.7 i 2.8.

## 2.7. BLOKIRANJE MEMBRANA

Nanofiltracija je atraktivn proces u obradi voda zbog visokog zadržavanja viševalentnih iona i otopljenih organskih komponenti kao i zbog upotrebe nižih tlakova od reverzne osmoze. Međutim, blokiranje membrana je najveći problem u efikasnosti membranskih postupaka. Blokiranje membrana uzrokuje pogoršanje i kvantitete i kvalitete obrađene vode i stoga rezultira većim troškovima obrade. U obradi voda i otpadnih voda, nanofiltracijske membrane su podvrgnute blokiranju s koloidnim česticama (koloidno blokiranje) kao i otopljenim organskim komponentama (organsko blokiranje), koje se ne uklone predtretmanima. Koloidi su definirani kao fine suspendirane čestice veličine od nekoliko nanometara do nekoliko mikrometara. Blokiranje membrana može se podijeliti na vanjsko blokiranje površine (stvaranje kolač/gel sloja na uzvodnoj strani membrane) i onečišćenje blokiranjem pora [119]. Kada dođe do blokiranja površine membrane, dolazi do pada protoka što dovodi do povećanja operacijskih troškova zbog potražnje energije, kemijskog čišćenja, smanjenja trajanja membrane i dodatnog rada na održavanju.

Tipovi blokiranja se s obzirom na materijal blokiranja mogu podijeliti u tri grupe [120–122]:

1. anorgansko uslijed taloženja anorganskih tvari (uglavnom  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) na površini membrane
2. organsko zbog NOM-a pronađenog u procesnoj struji (huminske kiseline, proteini i karbohidrati)
3. biološko zbog mikrobiološkog dodatka na površinu membrane praćeno njihovim rastom i umnožavanjem u prisutnosti adekvatnih hranjivih tvari u neobrađenoj vodi ili hranjivih tvari na površini membrane.

Membransko blokiranje s koloidnim česticama određeno je s koncentracijskom polarizacijom i stvaranjem kolača na površini membrane. Za membrane s unutarnjim otporom, tj. nanofiltracijskim i reverzno osmotskim, otpor kolača je često beznačajan u usporedbi sa samom membranom. Međutim, porast osmotskog tlaka s obzirom na povećanje koncentracijske polarizacije iona soli unutar koloidnog kolača može rezultirati značajnim padom protoka tijekom rasta kolača [123,124]. Stvaranje koloidnog kolača ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima membranske površine (naboj površine, hrapavost i hidrofobnost), karakteristikama koloidne čestice (veličina i naboj čestice), svojstvima

otopine (pH i ionska jakost) i hidrodinamičkim uvjetima sustava (brzina križnog toka i transmembranski tlak) [123,125]. Veličina čestica, brzina križnog toka i transmembranski tlak utječe na debljinu, poroznost i permeabilnost kolača [125]. Taloženje koloida na membransku površinu povećava se hrapavošću površine membrane [126]. Za kemijski inertne koloidne materijale, kao što je silika, koloidne čestice se zadrže u kolaču s nespecifičnim interakcijama (uglavnom interakcije električnog dvosloja) i transmembranski tlak. Stoga, za takve slučajeve onečišćenje je reverzibilno. Organsko onečišćenje je komplikirano zbog specifičnih interakcija između kemijskih funkcionalnih skupina na membranskoj površini i organskih tvari, i može uzrokovati reverzibilan ili irreverzibilan pad protoka. Onečišćenje membrane u prisutnosti NOM-a ovisi o: karakteristikama membrane, uključujući strukturu površine kao i kemijska svojstva površine, sastavu ulazne otopine uključujući ionsku jakost, pH, koncentraciji monovalentnih i dvovalentnih iona, svojstva NOM-a (molekulsu masu i polarnost), hidrodinamički i radni uvjeti na površini membrane, uključujući protok permeata, tlak, koncentracijsku polarizaciju i svojstva prijenosa mase graničnog sloja kapljevine [127].

U brojnim radovima objavljeno je da dvovalentni kationi povećavaju organsko onečišćenje. Dvovalentni kationi, kao što su  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  povećavaju brzinu organskog onečišćenja stvaranjem kompleksa s NOM-om, glavnim zagadivalom u prirodnim vodama [127–131].

Van der Bruggen i ostali [106,132] proučavali su problem blokiranja u slučaju filtriranja vodenih otopina koje sadrže organske komponente i pronašli da je adsorpcija organskih tvari na površini membrane glavni mehanizam blokiranja. Pokazano je da je adsorpcija (i stoga blokiranje) uglavnom određena hidrofobnošću membrane i otopljenih tvari.

Kada se filtrira vodena otopina nabijenih komponenti (soli ili organske kiseline), bitan je naboј membrane. U literaturi se koriste elektrostatska odbijanja i privlačenja za objašnjenje fenomena pada protoka i blokiranja [133–135]. Hirose i ostali [136] pokazali su približno linearnu ovisnost između hrapavosti površine membrane i protoka permeata kada se filtrira otopina natrij klorida. To su objasnili uzimanjem u obzir nejednolikosti gornjeg selektivnog sloja kao proširenje efektivnog membranskog područja.

Biološko blokiranje javlja se kada su uključeni biološki aktivni organizmi. Membransko bioblokiranje uzrokovano je bakterijama, a u manjoj mjeri s fungima i drugim

mikroorganizmima. Biološko blokiranje je dinamički proces mikrobiološke kolonizacije i rasta mikroorganizama, i stvara se mikrobiološki biofilm. Može se kontrolirati s:

- uklanjanjem razgradivih komponenata iz ulazne vode
- osiguravanjem relativno čistih doza kemikalija
- obavljanje efektivnog čišćenja.

## 2.8. ČIŠĆENJE MEMBRANA

Čišćenje se definira kao "proces u kojem je materijal oslobođen tvari koja nije sastavni dio materijala" [127]. Čišćenje membrana koristi se kada se primijeti značajan pad protoka permeata ili zadržavanja soli, ili kada je potrebno povećati transmembranski tlak da se zadrži traženi protok vode. Fizikalno čišćenje uključuje obrnuto ispiranje permeatom, čišćenje zrakom i automatsko čišćenje mekanom spužvom. Fizikalno-kemijske metode koriste mehaničko čišćenje s dodatkom kemijskih sredstava zbog poboljšavanja učinkovitosti čišćenja. Optimalni odabir (najmanje oštećenje membrane i maksimalna učinkovitost čišćenja) sredstava za čišćenje funkcija je membranskog materijala kao i zagađivala. Rezultate čišćenja ponekad je teško procijeniti na temelju obnovljenog protoka. Važno je znati na koji način sredstvo za čišćenje međudjeluje s membranom i da li stvarno mijenja strukturu površine membrane.

Velik broj sredstava za čišćenje komercijalno je dostupno i dijele se u šest kategorija: alkalne otopine, kiseline, metalna kelatna sredstva, površinski aktivne tvari, oksidirajuća sredstva i enzimi. Komercijalna sredstva za čišćenje su često smjese tih komponenti, ali u većini slučajeva pravi sastav sredstava za čišćenje je nepoznat. Odabir odgovarajućeg sredstva ovisi o ulaznoj otopini. Zbog toga, mnoga prijašnja istraživanja sa sredstvima za čišćenje ne pružaju korisne informacije za pojašnjavanje mehanizma kemijskog čišćenja.

Alkalne otopine čiste membransko blokiranje organskim komponentama hidrolizom i otapanjem. Alkalne otopine povećavaju pH otopine, i time povećavaju negativni naboj i topljivost organskog onečišćenja. Npr. kada je karboksilna funkcionalna grupa organskog blokiranja deprotoonirana u alkalnim uvjetima, topljivost raste približno za tri reda veličine

[137]. U prisutnosti dvovalentnih kationa (npr.  $\text{Ca}^{2+}$ ) formiraju se kompleksi koji stvaraju jako kompaktnu gel mrežu onečišćenog sloja. Metalna kelatna sredstva, kao što je EDTA, uklanja dvovalentne katione iz kompleksnih organskih molekula i poboljšava čišćenje onečišćenih membrana [138]. Površinski aktivne tvari su komponente koje imaju i hidrofilnu i hidrofobnu grupu i djelomično su topljive i u organskom i u vodenom otapalu. Površinski aktivne tvari mogu otopiti makromolekule stvaranjem micela oko njih i pomažu uklanjanju onečišćenja s površine membrane.

Čišćenje uglavnom uključuje otapanje materijala s površine membrane pri čemu nekoliko faktora može utjecati na proces kemijskog čišćenja: temperatura, pH, koncentracija sredstva za čišćenje, kontaktno vrijeme otopine za čišćenje i membrane. Isto tako radni uvjeti, kao što su brzina križnog toka i tlak mogu utjecati na učinkovitost čišćenja [127].

### ***3. EKSPERIMENTALNI DIO***

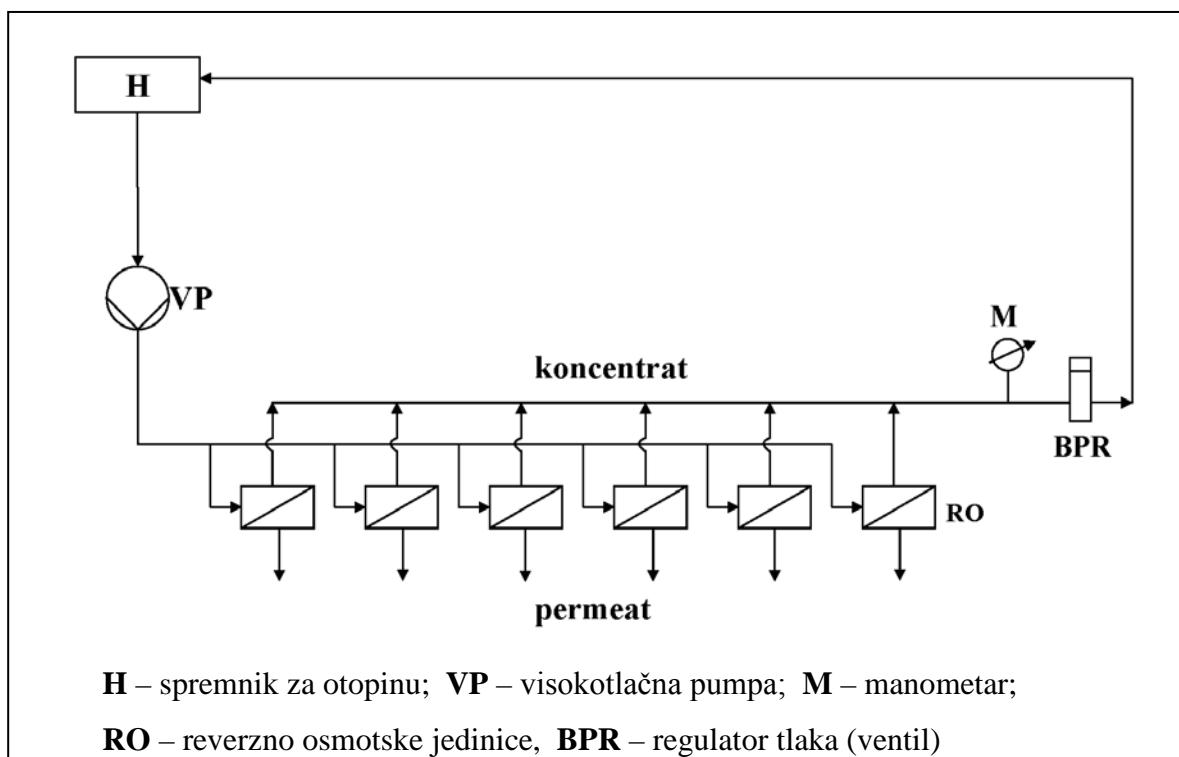
U disertaciji je rađena laboratorijska karakterizacija nekoliko komercijalno raspoloživih reverzno osmotskih i nanofiltracijskih membrana. Membrane su testirane s otopinama markera kako bi se neizravno dobila porozna struktura membrane (veličinska raspodjela pora i efektivni broj pora na površinski selektivnom sloju membrane). Također je ispitivana stabilizacija novih komercijalnih reverzno osmotskih i nanofiltracijskih membrana.

Nakon detaljne karakterizacije radilo se na ispitivanju membrana pri obradi otpadnih voda u laboratoriju. Ispitivalo se zadržavanje veterinarskih antibiotika u binarnim i modelnim otopinama. Laboratorijski testirane membrane ispitale su se s realnom industrijskom otpadnom vodom na pilot postrojenju.

## **3.1. UREĐAJI ZA MJERENJE**

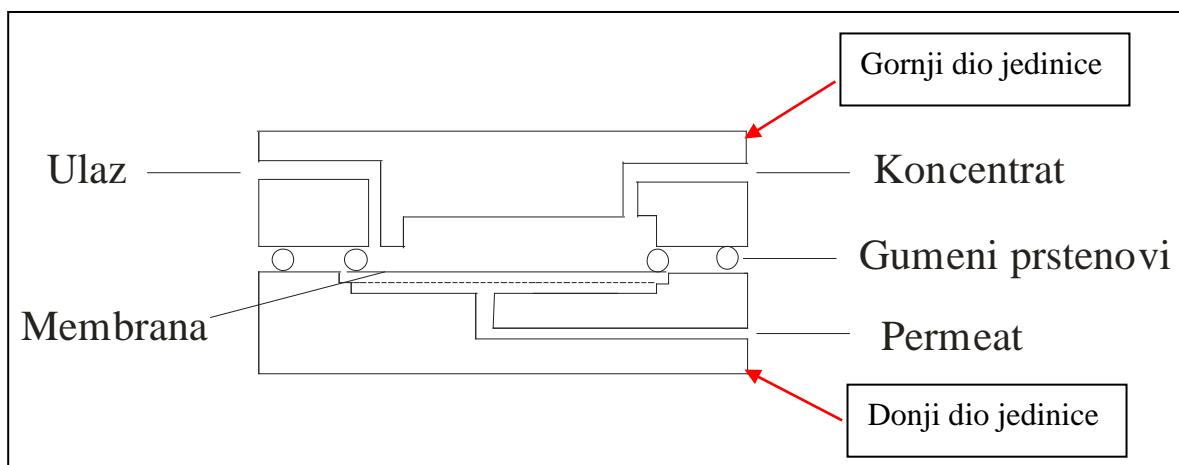
### **3.1.1. Laboratorijski RO uređaj**

Laboratorijsko testiranje membrana napravljeno je s reverzno osmotskim uređajem na principu filter preše prikazanim na slici 3.1. Pojna voda, odnosno otopina iz spremnika protiskuje se s visokotlačnom pumpom P aksijalno preko površine membrane uz stalni prolaz permeata (gotovo čiste vode) kroz membrane. Rađeno je na dvije aparature. U prvoj aparaturi je bilo paralelno spojeno šest reverzno osmotskih jedinica, dok je u drugoj bilo pet jedinica spojenih serijski.

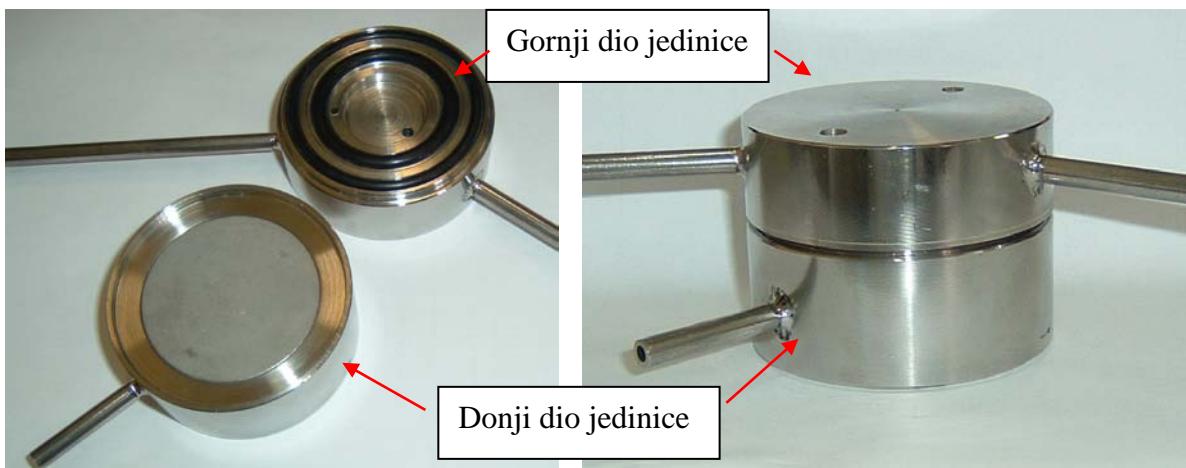


Slika 3.1. Shema reverzno osmotskog uređaja.

Membrane, tanke selektivno propusne porozne pregrade, dijele ulaznu otopinu u dvije struje: gotovo čistu vodu (permeat) i koncentriranu otopinu (retentat ili koncentrat). Na slici 3.2 prikazan je poprečni presjek, a na slici 3.3 prikazane su slike gornjeg i donjeg dijela reverzno osmotske jedinice.



Slika 3.2. Shematski prikaz reverzno osmotske jedinice.



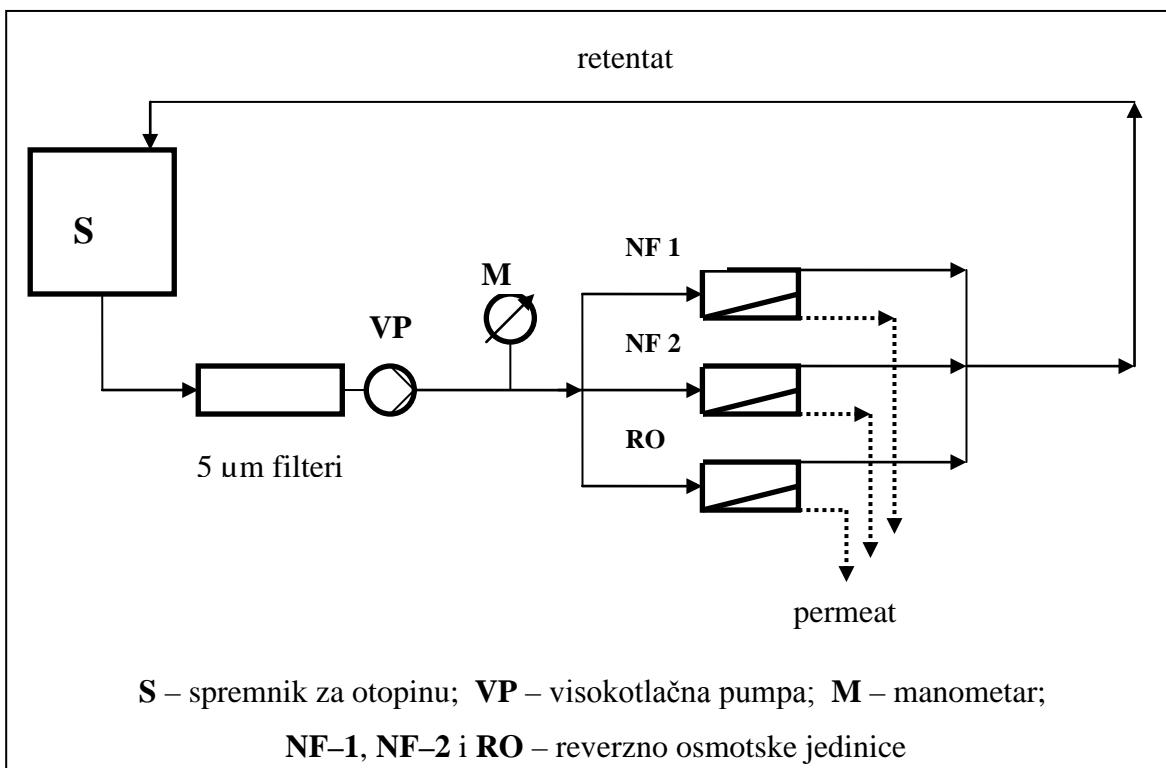
**Slika 3.3.** Slika reverzno osmotske jedinice.

### 3.1.2. Pilot postrojenje

Pilot postrojenje sastoji se od spremnika za ispitivanu vodu (S), dva  $5 \mu\text{m}$  filtra, da spriječe dolazak velikih nečistoća na membrane, radi sprečavanja oštećenja membrana. Nakon filtara nalazi se visokotlačna pumpa i manometar. Na ulazu i izlazu membranskog modula nalaze se rotametri radi određivanja protoka na ulazu u membranu i protoka permeata. Pilot postrojenje ima mogućnost rada s tri membranska modula koja su spojena paralelno. Može se raditi s jednim modulom, dva modula i sa sva tri modula istovremeno. Na slici 3.4 prikazana je shema pilot postrojenja, a u prilogu 8.1 i 8.2 prikazane su slike. U ovom istraživanju na pilot postrojenju ispitivane su dvije nanofiltracijske membrane (NF90 i HL) i jedna reverzno osmotska membrana (XLE).

Membranski modul je oblika spiralnog namotaja<sup>11</sup> modela 2540 što znači da je promjer 61 mm (2.5"), a duljina 1016 mm (40"). Aktivna površina NF90 i XLE membrane je  $2.6 \text{ m}^2$ , dok je za HL membranu  $2.5 \text{ m}^2$ . Ostale karakteristike se odnose na karakteristike koje su navedene za laboratorijske membrane u tablici 3.2 i 3.3.

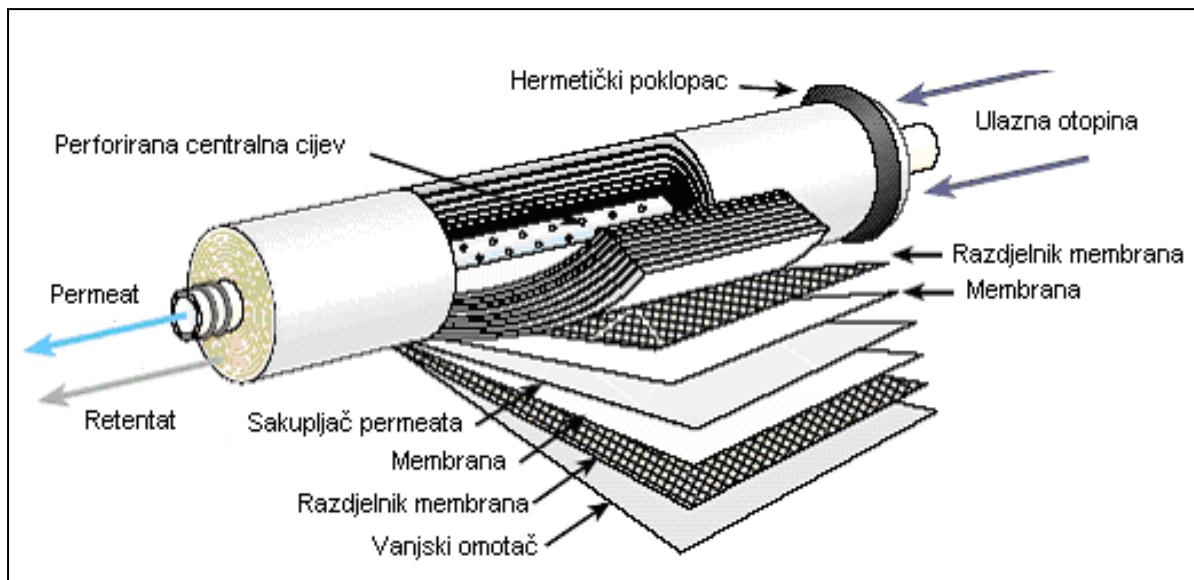
<sup>11</sup> engl. *spiral wound*



**Slika 3.4.** Shematski prikaz pilot postrojenja.

### 3.1.2.1. Moduli u obliku spiralnog namotaja

Tipičan takav modul ima promjer 10 – 20 cm i dužinu od 100 do 150 cm. Sastoje se od membranskih listova, koji su odijeljeni listovima za sakupljanje permeata i odstojnim mrežicama, namotanih oko središnje cijevi za odvod permeata. Strujanje pojne vode kroz modul je aksijalno (efekt čišćenja), od ulaza prema izlazu, paralelno s membranama u kanalima formiranim odstojnim mrežicama. Debljina kanala je 1.0 mm. Strujanje pojne vode je uglavnom laminarno, iako materijal odstojnih mrežica može djelovati kao promotor turbulentnog strujanja smanjujući tako koncentracijsku polarizaciju. Permeat struji križno s obzirom na strujanje pojne vode, odnosno radikalno prema središnjoj cijevi za odvod permeata. Budući da je konverzija jednog modula dosta niska kako bi se dobio proces sa zadovoljavajućom efikasnosti, često se 3 – 6 modula povezuje u seriju u jednoj tlačnoj cijevi. Tada retentat prvog modula postaje pojna voda drugog itd., a permeat svakog modula se skuplja u perforiranoj središnjoj cijevi i izlazi iz tlačne cijevi kao jedna struja. Karakteristika ovog modula je zadržavanje konstantne proizvodnje. Na slici 3.5 prikazan je modul u obliku spiralnog namotaja.



**Slika 3.5.** Prikaz modula u obliku spiralnog namotaja.

Konstrukcijom modula nastoji se:

- što bolje iskoristiti aktivnu membransku površinu
- postići da ta površina bude što veća u relativno malom volumenu (visoka gustoća slaganja membrana)
- istovremeno postići što veću turbulenciju, dobre hidrauličke uvjete potrebne za smanjenje koncentracijske polarizacije (koncentriranje otopljenih tvari na tlačnoj strani membrane) i smanjenje stvaranja taloga
- omogućiti lako čišćenje membrana
- postići da pad tlaka u modulu ne bude previsok
- da za rad modula nije potrebna ekstenzivna predobrada vode, te da je cijena modula razumna.

Postoji nekoliko oblika modula, ali se oni baziraju na dva tipa membranskih konfiguracija [2]: plosnati (*flat* – u obliku ravne folije) i cijevni. Izbor modula ovisi o svojstvima otopina koju treba obraditi i o konačnom cilju postupka zadržavanja. Plosnati moduli su na principu filter preše<sup>12</sup> i moduli u obliku spiralnog namotaja, dok pod cijevne

<sup>12</sup> engl. *plate and frame*

module spadaju cijevni modul<sup>13</sup> i modul sa šupljim vlaknima<sup>14</sup>. Neće se ulaziti u detaljne analize pojedinih modula zato što se na prikazanom pilot postrojenju koriste moduli u obliku spiralnog namotaja.

### 3.1.3. Ostali uređaji za mjerjenje

#### 3.1.3.1. Analizator ugljika

U radu su korištena dva analizatora ugljika (*Carbon analyzer IONICS 1555, "Ionics" i Shimadzu TOC-V<sub>ws</sub>*). Korišteni su za određivanje masene koncentracije ukupno otopljenog ugljika ( $UOC / \text{mg C L}^{-1}$ ) u otopinama markera i otpadnim vodama, te anorganskog ( $IC / \text{mg C L}^{-1}$ ) i organskog ugljika ( $TOC / \text{mg C L}^{-1}$ ). Instrumenti su baždareni otopinom kalij-hidrogenftalata poznate koncentracije. Kod uređaja *Ionics 1555* korištene su tri baždarne krivulje u rangu od 0 do 200  $\text{mg C L}^{-1}$  s potrebnom količinom uzorka od 200 ili 100, ovisno o korištenoj baždarnoj krivulji. Kod *Shimadzu TOC-V<sub>ws</sub>* korišteno je četiri baždarnih krivulja od 0 do 1000  $\text{mg C L}^{-1}$  s uzorkom od 3.0 ili 0.35 mL.

#### 3.1.3.2. Konduktometar

Koristio se za određivanje vodljivosti  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  i otpadnih voda. Korišten je *Schott Instruments Lab 960* koji je baždaren otopinom  $\text{KCl}$  koncentracije  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ . Područje mjerena za taj uređaj je  $0 - 500 \text{ mS cm}^{-1}$ .

#### 3.1.3.3. Turbidimetar

Uređaj korišten za mjerjenje mutnoće u NTU jedinicama je *HACH 2100P TURBIDIMETAR* i mjerno područje je  $0 - 1000 \text{ NTU}$  jedinica.

#### 3.1.3.4. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti

Analiza uzorka otpadnih voda u koju su dodane određene količine veterinarskih antibiotika sadržavala je ekstrakciju, koncentriranje, separaciju i identifikaciju.

<sup>13</sup> engl. *tubular*

<sup>14</sup> engl. *hollow fiber*

Ekstrakcija čvrstom fazom (*SPE*<sup>15</sup>) rađena je sa 60 mg / 3 mL Oasis HLB SPE-kolonicom (Waters, Milfords, MA). Vezani veterinarski antibiotici su s kolonice ispirani metanolom, a eluat se upario na vakuum rotavaporu pri 40 °C do suhog. Suhi ostatak je ponovno otopljen s metanolom da se postigne 100 %-tno prekoncentriranje. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti izvedena je upotrebom Varian ProStar 500, (Walnut Creek, California USA) sustava koji se sastoji od ProStar 330 detektora s nizom dioda (DAD), ProStar 230 tercijarne pumpe, ProStar 410 uređaja za automatsko dodavanje uzorka, ProStar 500 termostatiranog držača kolone i odabrane kolone. Pri separaciji svih komponenata u smjesi korištena je kolona LiChrosphere 100 CN, (125 mm x 4.0 mm, 5 µm) Merck, Njemačka. Mobilna faza pri kromatografskoj separaciji bila je binarna smjesa otapala A (0.01 M oksalna kiselina) i B (acetonitril). Istovremeno su korišteni gradijent pokretne faze i gradijent protoka (tablica 3.1). Uvjeti pri kojima se radilo su: radna temperatura 30 °C, volumen injektiranog uzorka bio je 20 µL i broj injektiranja 3. Veterinarski antibiotici su identificirani na valnoj duljini od 280 nm UV spektra (slika 4.18).

**Tablica 3.1:** Gradijentna kromatografska separacija na koloni LiChrosphere 100 CN

Oznaka kolone	Protok $\text{mL min}^{-1}$	Vrijeme min	Otapalo A %	Otapalo B %
CN	1.0	0 – 6	100	0
	0.8	6 – 25	50	50
	0.8	25 – 30	100	0

### 3.1.4. Membrane

Ispitivanje se radilo na reverzno osmotskim i nanofiltracijskim komercijalnim membranama od renomiranih proizvođača. U tablicama 3.2–3.5 prikazane su glavne karakteristike ispitivanih membrana. U tablici 3.5 prikazana su svojstva (MWCO, kontaktni kut i zeta potencijal ) određenih ispitivanih membrana izvađena iz literature.

<sup>15</sup> engl. *Solid Phase Extraction*

**Tablica 3.2:** Karakteristike ispitivanih komercijalnih membrana

Ime membrane	Tip membrane	Vrsta polimera	Proizvođač
<b>ESPA<sup>16</sup></b>	RO	Aromatski poliamid	Hydranautics
<b>XLE<sup>17</sup></b>	RO	Poliamid ULP	Dow–Filmtec
<b>ULP<sup>18</sup></b>	RO	Poliamid	Koch
<b>NF90</b>	NF	Poliamid NF	Dow–Filmtec
<b>NF270</b>	NF	Poliamid NF	Dow–Filmtec
<b>HL</b>	NF	Poliamid NF	Desal, Osmonics
<b>DK</b>	NF	Polimer TF	Desal, Osmonics

**Tablica 3.3:** Nazivna svojstva ispitivanih reverzno osmotskih komercijalnih membrana (modula) prema proizvođaču

Svojstvo	ESPA <sup>a</sup>	XLE <sup>b</sup>	ULP <sup>c</sup>
<b>Radni tlak (bar)</b>	6.9	6.9	8.6
<b>Faktor zadržavanje NaCl</b>	0.99	0.99	0.9865
<b>Protok permeata (dm<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)</b>	49.9	51.3	35.9
<b>Maksimalni radni tlak (bar)</b>	41.6	41.0	24
<b>Maksimalna radna temp. (°C)</b>	45	45	45
<b>Dozvoljena pH vrijednost</b>	3–10	2–11	4–11
<b>Dozvoljena koncentracija slobodnog klora (mg L<sup>-1</sup>)</b>	< 0.1	< 0.1	< 0.1

<sup>a</sup> – [www.membranes.com](http://www.membranes.com)<sup>b</sup> – Form No. 609-00349-0706;<sup>c</sup> – [www.kochmembrane.com](http://www.kochmembrane.com)<sup>16</sup> *Energy Saving Polyamide Membrane*<sup>17</sup> *Extra Low Energy*<sup>18</sup> *Ultra Low Pressure*

**Tablica 3.4:** Nazivna svojstva ispitivanih nanofiltracijskih komercijalnih membrana (moduli) prema proizvođaču

Svojstvo	NF90 <sup>d</sup>	NF270 <sup>e</sup>	HL	DK
<b>Radni tlak (bar)</b>	4.8	4.8	6.9	–
<b>Faktor zadržavanje NaCl</b>	> 0.97	–	0.98 <sup>f</sup>	–
<b>Protok permeata (dm<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)</b>	41.7	51.3	46.2	–
<b>Maksimalni radni tlak (bar)</b>	41.0	41.0	31.0	41
<b>Maksimalna radna temp. (°C)</b>	45	45	50	45
<b>Dozvoljena pH vrijednost</b>	2–11	2–11	3–9	2–11
<b>Dozvoljena koncentracija slobodnog klora (ppm)</b>	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1

<sup>d</sup> – Form No. 609-00378-1206

<sup>e</sup> – Form No. 609-00519-1206

<sup>f</sup> – MgSO<sub>4</sub>, 2000 ppm

**Tablica 3.5:** Svojstva ispitivanih membrana iz literature

	XLE	NF90	NF270	HL	DK	Literatura
<b>MWCO (Da)</b>	100	100–200	150–200	150–300	150–300	[27,91,109, 115,116,118]
<b>Kontaktni kut (°)</b>	46.4–66.3	44.7–63.2	29–50	47	40.6	[52,92,93, 105,117]
<b>Zeta potencijal (mV) pH 7</b>	–3.2	–17.5 do –20.2	–21.6	–14	(pH=9) –18.5	[52,109,115, 117,118]

## 3.2. POSTUPAK I UVJETI RADA

Testiranje membrana u laboratorijskom reverzno osmotskom uređaju provedeno je na sljedeći način:

1. Nakon postavljanja u reverzno osmotske jedinice, membrane su močene i ispirane demineraliziranim vodom (bez tlaka) oko jedan sat, a zatim je napravljena tlačna predobrada membrane pri 20 – 30 % većem tlaku od radnog u trajanju od nekoliko sati, s ciljem tlačne stabilizacije membrane.
2. Određen je maseni protok membrane (izražen masom permeata po jedinici vremena i površini membrane, pri čemu su dobiveni rezultati za masu permeata korigirani na temperaturu 25.0 °C) pri tlakovima 5, 8, 12, 15, 18 i 22 bara. Pušteno je da voda cirkulira uređajem sat vremena pri svakom tlaku prije uzimanja uzorka permeata.
3. Slijedila je karakterizacija membrane s modelnim otopinama na radnom tlaku:
  - anorganskih soli ( $\text{NaCl}$  i  $\text{CaCl}_2$ )
  - organskih referentnih tvari (markeri).
4. Ispitano je zadržavanje binarnih i modelnih otopina veterinarskih antibiotika s trima membranama.
5. Nakon svakog propuštanja otpadnih voda korišteni su kemijski agensi za čišćenje membrane.

### 3.2.1. Reverzno osmotski uvjeti mjerjenja u laboratoriju

Trajanje pokusa ovisilo je o otopini koja se koristila. Ako se radilo s otopinama markera i ostalim modelnim otopinama, pokus je trajao oko 3 sata, a za otpadne vode i preko 24 sata zbog potrebne količine permeata za daljnju analizu.

Dobava ulazne otopine pri sobnoj temperaturi iznosila je  $0.300 - 0.350 \text{ L min}^{-1}$ , a radna površina membrane bila je  $1.075, 1.15$  ili  $1.31 \text{ cm}^2$  ovisno o korištenoj aparaturi. Radni tlak bio je 8 bara.

Propusnost ili produktivnost membrane,  $PR$  [ $\text{g h}^{-1}$ ], mjerena je masom permeata koji prođe kroz membranu u jediničnom vremenu i po jediničnoj površini te korigirana na temperaturu od  $25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ :

$$PR = \frac{m}{t} \cdot k \quad (5)$$

gdje je:  $m$  – masa permeata, g

$t$  – vrijeme pokusa, h

$k$  – korekcijski faktor viskoznosti i gustoće na  $25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

U svim pokusima izmjerena je i sposobnost zadržavanja membrane izražene koeficijentom zadržavanja otopljene tvari,  $R_f$ :

$$R_f = \frac{c_u - c_p}{c_{ul}} \quad (6)$$

gdje je:  $c_u$  – koncentracija ulazne otopine [ $\text{mg L}^{-1}$ ]

$c_p$  – koncentracija permeata [ $\text{mg L}^{-1}$ ].

### 3.2.2. Reverzno osmotski uvjeti na pilot postrojenju

Prije propuštanja otpadne vode kroz pilot postrojenje potrebno je prvo propustiti vodovodnu i demineraliziranu vodu da se membrane isperu od sredstva za konzerviranje. Kada se radilo sa vodovodnom vodom namjestili su se parametri s kojima se propuštala otpadna voda (bazen 1). Namjestili su se parametri da iskorištenje pojedinog modula bude oko 15 % zato što proizvođači navode isto iskorištenje.

Uvjeti koji su korišteni u radu s pilot postrojenjem su: radni tlak je bio 8 bara, protutlak 7 bara i recirkulacija koncentrata  $600\text{ L h}^{-1}$ .

### 3.3. KARAKTERIZACIJA S MODELNIM OTOPINAMA

#### 3.3.1. Testiranje membrana s otopinama markera

Za primjenu opisane metode određivanja veličine i broja pora, te njihove veličinske raspodjele nužno je raspolagati s dovoljnim brojem prikladnih referentnih tvari (markera), koji bi, zbog karakterizacije različito velikih pora u membrani, morali biti molekule različitih veličina. U tablici 3.6 dani su osnovni podatci o korištenim referentnim tvarima (markerima). Kao markeri upotrebljavaju se u vodi neionizirane tvari i to molekule diskastog oblika. U tablici 3.7 prikazani su markeri zajedno sa njihovim osnovnim svojstvima i može se primijetiti da su prva četiri markera vrlo male molekule koje membrana gotova da ne zadržava, dok su posljednja tri velike molekule koje se većim dijelom zadržavaju na membrani. Među navedenim markerima nema dakle takvih koji bi na zadovoljavajući način pokrili područje srednjih veličina pora, što dakako ovisi i o tipu membrana. Vrlo "guste" membrane, tj. membrane male prosječne dimenzije pora, mogu se ispitati s nekoliko malih i jednim do dva velika markera, dok mnogo poroznije membrane s većim porama u gornjem sloju (nanofiltracijske membrane) praktički potpuno propuštaju male molekule markera.

Za navedene markere eksperimentima su u reverzno osmotskom uređaju izmjereni protoci,  $PR$ , i koncentracije permeata i ulaznih otopina, za izračunavanje koeficijenata zadržavanja, određene su analizatorom ugljika. Ulazne koncentracije markera bile su  $100 \text{ mg L}^{-1}$ .

**Tablica 3.6:** Podatci o referentnim tvarima (markeri)

Marker	Proizvodač	Čistoća	CAS No.
<b>Etanol</b>	Kemika	p.a. 96%	64–7–5
<b>1,3-trimetilen oksid</b>	Fluka	purum, $\geq 97,0\%$	503–30–0
<b>1,3-dioksolan</b>	Sigma–Aldrich	99.8%	646–06–0
<b>1,4-dioksan</b>	Aldrich	99.8%	123–91–1
<b>12–kruna–4<sup>19</sup></b>	Fluka	purum, $\geq 98\%$	294–93–9
<b>15–kruna–5<sup>20</sup></b>	Merck–Schuchardt	> 98%	Art. 813715
<b>18–kruna–6<sup>21</sup></b>	Merck–Schuchardt	> 99 %	Art. 811684

<sup>19</sup> 1,4,7,10-tetraoksaciklo dodekan<sup>20</sup> 1,4,7,10,13-pentaoksaciklo pentadekan<sup>21</sup> 1,4,7,10,13,16-heksaoksaciklo oktadekan

**Tablica 3.7:** Osnovna svojstva organskih referentnih tvari (markera)

Marker	Molekulska struktura [139]	Formula	$M / \text{g mol}^{-1}$	$D_{eff} / \text{nm}$	$\log K_{ow}$
<b>Etanol</b>		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46.07	0.425	-0.14
<b>1,3-trimetilen oksid</b>		$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58.08	0.404	0.45
<b>1,3-dioksolan</b>		$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	74.08	0.334	-0.31
<b>1,4-dioksan</b>		$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88.11	0.551	-0.32
<b>12-kruna-4</b>		$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$	176.21	0.913	-0.87
<b>15-kruna-5</b>		$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5$	220.27	1.049	-1.14
<b>18-kruna-6</b>		$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$	264.32	1.081	-1.42

### 3.3.2. Ispitivanje s anorganskim solima

Membrane su ispitivane s modelnim otopinama anorganskih soli pri čemu su također određivani protoci permeata, te koeficijent zadržavanja. Korištene su dvije vodene otopine anorganskih soli, a to su vodene otopine natrijeva i kalcijeva klorida.

Ulagana koncentracija tih otopina bila je  $300 \text{ mg L}^{-1}$ , a koncentracije ulazne otopine i permeata određivane su konduktometrijski. U tablici 3.8 prikazani su osnovni podatci za korištene soli.

**Tablica 3.8:** Podatci anorganskih soli

Soli	Proizvodač	Čistoća	CAS No.
NaCl	Fluka	purum p.a., $\geq 99.5\%$	7647–14–5
CaCl <sub>2</sub>	Riedel-de Haën	99–103 %	10035–04–8

### 3.4. ISPITIVANJE S OTOPINAMA VETERINARSKIH ANTIBIOTIKA

Nakon karakterizacije membrana odabrane su jedna reverzno osmotska membrana, XLE, i dvije nanofiltracijske membrane, HL i NF90, koje su dalje testirane s binarnim i modelnim otopinama veterinarskih antibiotika. U tablicama 3.9 i 3.10 prikazane su ispitivane organske tvari sa svojim strukturama i fizikalno–kemijskim svojstvima.

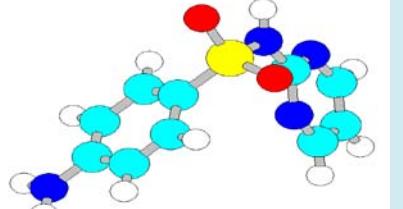
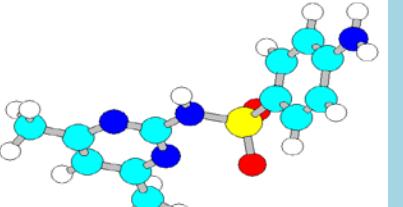
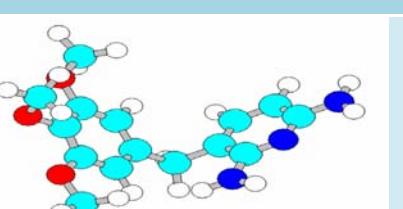
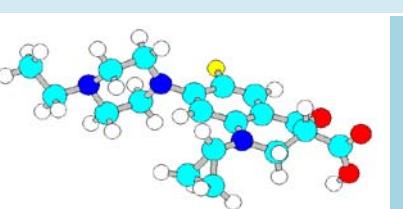
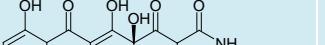
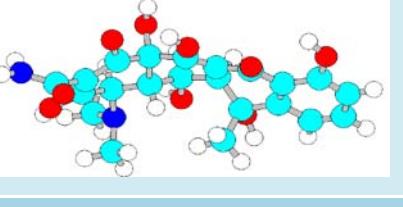
Membrane su ispitivane s binarnim otopinama pri čemu su također određivani protoci permeata, te koeficijenti zadržavanja. Dakle, rađeno je sa sedam binarnih otopina veterinarskih antibiotika čija je ulazna koncentracija bila  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Ulazna koncentracija i koncentracija permeata određivane su pomoću tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti i određivana je ukupna količina ugljika u uzorku s analizatorom ugljika.

Nakon binarnih otopina veterinarskih antibiotika iste membrane ispitivane su sa šest modelnih otopina. Tri su bile pripremljene u demineraliziranoj vodi (modelna otopina 1 – 3) i tri u vodovodnoj vodi (modelna otopina 4 – 6). Testiranje s vodovodnom vodom rađeno je radi bolje simulacije realnih otpadnih voda iz farmaceutske tvrtke.

**Tablica 3.9:** Fizikalno–kemijska svojstva veterinarskih antibiotika

Veterinarski antibiotik	M/g mol <sup>-1</sup>	pK <sub>a</sub>	logK <sub>ow</sub>	log K <sub>OC</sub>	Topljivost u vodi pri 25°C / mg/L
<b>Sulfagvanidin</b> (engl. <i>Sulfaguanidine</i> )	214.2	11.3	–1.07 –1.22	2.109	1000
<b>Sulfadiazin</b> (engl. <i>Sulfadiazine</i> )	250.3	6.5	–0.34	2.276	28140 80
<b>Sulfametazin</b> (engl. <i>Sulfamethazine</i> )	278.3	7.4	–0.83 0.76	2.695	2846 1000
<b>Trimetoprim</b> (engl. <i>Trimethoprim</i> )	290.3	3.23; 6.76, 6.6	0.73	2.957	2334
<b>Enrofloksacin</b> (engl. <i>Enrofloxacin</i> )	359.4	6.27; 8.3	1.1 0.70	1.922	3397
<b>Oksitetraciklin</b> (engl. <i>Oxytetracycline</i> )	496.5	3.27; 7.32; 9.11	–1.22 –2.87	1.988	1399
<b>Penicilin G prokain</b> (engl. <i>Penicillin G/ Procaine</i> )	588.72		1.99	2.508	4261

**Tablica 3.10:** Prikaz formula istraživanih veterinarskih antibiotika

Vet. antibiotik	Bruto formula	Kemijska struktura	Geometrijska optimizacija [139]
Sulfagvanidin	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S		
Sulfadiazin	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S		
Sulfametazin	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S		
Trimetoprim	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>		
Enrofloksacin	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>		
Oksitetraciklin	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ·HCl		
Penicilin G prokain	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> ON <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O		

gdje je:

133 134

vodík  suník

The logo for uglik, featuring a blue circle with a white outline.

Modelne otopine 1 i 4 pripremljene su otapanjem sedam veterinarskih antibiotika u demineraliziranoj, odnosno vodovodnoj vodi i u tablici 3.11 prikazane su njihove koncentracije. Koncentracije su bile 10 ppm, osim enrofloksacina koja je bila 5 ppm.

**Tablica 3.11:** Sastav modelnih otopina 1 i 4

Vet. antibiotici	Modelna otopina 1 konc. (ppm)	Modelna otopina 4 konc. (ppm)
Sulfagvanidin	10	10
Sulfadiazin	10	10
Sulfametazin	10	10
Trimetoprim	10	10
Enrofloksacin	5	5
Oksitetraciklin	10	10
Penicilin G prokain	10	10

Modelne otopine 2 i 3 imaju sastav veterinarskih antibiotika kao i modelna otopina 1 (tablica 3.11) uz dodatak anorganskih soli, organskih kiselina i šećera. Koncentracije dodanih tvari prikazane su u tablici 3.12 i pH vrijednost pripremljene modelne otopine 2 bio je neutralan (7.21). U modelnu otopinu 3 dodan je NaHCO<sub>3</sub> zbog neutralizacije jer je pH bio 4.19. Nakon otapanja bio je 6.89.

Modelne otopine 5 i 6 rađene su na istom principu kao i modelne otopine 2 i 3 samo su rađene u vodovodnoj vodi. U tablici 3.13 prikazane su količine otopljenih anorganskih soli, organskih kiselina i šećera koje su otopljeni radi bolje simulacije realnih uvjeta. pH vrijednost modelne otopine 5 bio je 7.42, dok je za modelnu otopinu 6 bio 7.52 i nije bilo potrebno podešavati s NaHCO<sub>3</sub>.

**Tablica 3.12:** Sastav modelne otopine 2 i 3

Otopljene tvari	Modelna otopina 2 konc. (ppm)	Modelna otopina 3 konc. (ppm)
NaCl	1000	1000
MgCl <sub>2</sub>	—	200
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	230	—
Limunska kiselina	50	50
Askorbinska kis.	30	—
Saharoza	100	—
Ca-glukonat	—	100
NaHCO <sub>3</sub>	—	150

**Tablica 3.13:** Sastav modelne otopine 5 i 6

Otopljene tvari	Modelna otopina 5 konc. (ppm)	Modelna otopina 6 konc. (ppm)
NaCl	1000	1000
MgCl <sub>2</sub>	—	200
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	230	—
Limunska kiselina	50	50
Askorbinska kis.	30	—
Saharoza	100	—
Ca-glukonat	—	100

### 3.5. ISPITIVANJE NA PILOT POSTROJENJU

Nakon detaljnog istraživanja zadržavanja ispitivanih veterinarskih antibiotika na odabranim reverzno osmotskim i nanofiltracijskim membranama u laboratoriju, na istim tipovima membrana, rađeni su pokusi sa realnom otpadnom vodom iz farmaceutske tvrtke Veterina Kalinovica na pilot postrojenju.

Za potrebe ovog pokusa pripremljeno je oko 700 L otpadne vode iz farmaceutske tvrtke (bazen 1). Predobrada otpadne vode bila je koagulacija i flokulacija. Prvo je uz jako miješanje 5 minuta dodana otopina  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  da koncentracija  $\text{Fe}^{3+}$ -iona bude oko  $3 \text{ g L}^{-1}$  i zatim je uz polagano miješanje 25 minuta dodan polielektrolit LT20 (Magnafloc). Koncentracija polielektrolita je bila 0.001 %.

Ovisno o proizvodnji otpadna voda ne sadrži sve veterinarske antibiotike koji su ispitivani. U ovu otpadnu vodu dodano je svih sedam jer voda nije sadržavala niti jedan. U tablici 3.14 prikazane su ulazne količine pojedinih veterinarskih antibiotika.

**Tablica 3.14:** Ulazne količine pojedinih veterinarskih antibiotika

Veterinarski antibiotici	ULAZ $\mu\text{g L}^{-1}$
Sulfagvanidin	495
Sulfadiazin	810
Sulfametazin	560
Oksitetraciklin	–
Trimetoprim	406
Penicilin G prokain	–
Enrofloksacin	89.5

### **3.6. STABILNOST MEMBRANA**

Stabilnost membrana tijekom rada također je jedan od važnijih parametara u tlačnim membranskim postupcima. U ovoj disertaciji pod stabilnošću membrana misli se na stabilnost protoka permeata tijekom kontinuiranog rada (po satu i danu), eksperimentalnih poroznih parametara ( $\alpha$  i  $\ln K$ ), faktora zadržavanja anorganskih soli ( $\text{NaCl}$  i  $\text{CaCl}_2$ ), veličinskih raspodjela pora i efektivnog broja pora.

Nakon svih pokusa opisanih do sada krenulo se u ispitivanje stabilnosti membrana koja je određivana na šest novih membrana koje su bile skladištene na hladnom i tamnom mjestu, zato što proizvođači navode da je to najbolji način skladištenja membrana. Stabilnost je rađena na dvije reverzno osmotske membrane (LFC-1 i XLE) i na četiri nanofiltracijske membrane (NF90, NF270, NF i DK) od kojih su dvije guste, a dvije rahle nanofiltracijske membrane.

Protok permeata pratio se oko 800 h kontinuiranog rada. Tijekom cijelog eksperimentiranja pet puta su određeni faktori zadržavanja anorganskih soli. Porozni parametri određeni su nakon 40, 580 i 800 h rada. Određivanje veličinskih raspodjela pora i efektivnog broja pora podijeljeno je u četiri serije. Prva serija (8 bar-I) rađena je u vremenskom periodu od 95.5 do 196 h rada, druga serija (8 bar-II) od 523 do 580 h, treća serija (12 bar) od 584 do 690 h i posljednja četvrta serija (8 bar-III) od 716 do 794 h rada.

### 3.7. ČIŠĆENJE MEMBRANA

Čišćenje membrana potrebno je da ne dođe do uništenja i začepljenja membrana. Membrane u laboratoriju i pilot postrojenju čišćene su organskim i anorganskim sredstvom. Kod laboratorijskog čišćenja prvo je propušteno 1.5%-tno alkalno (organsko) sredstvo, a zatim kiselo (anorgansko) sredstvo iste koncentracije. Princip čišćenja je da otopina prvo cirkulira 30 minuta, a zatim membrane stoje 30 minuta u istoj otopini. Nakon čišćenja membrane s alkalnim i kiselim sredstvom membrane su isprane s velikom količinom demineralizirane vode.

Princip čišćenja za membranske module u pilot postrojenju je isto, jedino je vrijeme cirkulacije i vrijeme stajanja u sredstvima za čišćenje nešto veće. Nakon toga membranski moduli su se ispirali s vodovodnom vodom i na kraju su isprane demineraliziranom vodom.

## ***4. REZULTATI I DISKUSIJA***

## 4.1. KARAKTERIZACIJA MEMBRANSKE POROZNOSTI

Cilj ove disertacije bio je utvrditi utjecaj poroznih parametara komercijalnih kompozitnih RO i NF membrana na njihovu separacijsku učinkovitost pri uklanjanju različitih, prije svega organskih zagađivala iz voda. Izabrano je na membranskom tržištu desetak membrana renomiranih proizvođača koje se primjenjuju u većini desalinacijskih postrojenja diljem svijeta. Nazivna svojstva membrana govore o tome gdje se membrana može primijeniti, ali za poznavanje ponašanja membrana u realnim sustavima potrebna je dublja analiza poroznih karakteristika. Istraživanja opisana u ovoj disertaciji bila su usmjerena na ispitivanje utjecaja tlaka na protok vode, određivanje konstante permeabilnosti vode te utvrđivanje osjetljivosti površinskog sloja membrana na tlak. Nadalje, cilj je bio dovesti ove eksperimentalno određene parametre u korelaciju s drugim eksperimentalnim veličinama: veličinom pora, njihovom veličinskom raspodjelom te efektivnim brojem pora u selektivnom sloju. Slična istraživanja provedena su na nekim drugim komercijalnim membranama opisanim u radu [35], a ovdje su proširena pri čemu se došlo do novih spoznaja.

U raspravi koja slijedi analizirat će se eksperimentalni nalazi testiranja pri različitim tlakovima sljedećih RO membrana: XLE, ESPA i ULP te NF membrana: NF90, NF270, HL i DK.

### 4.1.1. Reverzno osmotske membrane

Proizvođači XLE i ULP membrana kao i autori mnogih radova [115,140,141] klasificiraju ih kao nisko tlačne reverzno osmotske membrane, ULPRO<sup>22</sup> membrane, što znači da se one ponašaju kao reverzno osmotske membrane, ali uz manji radni tlak što ujedno znači i manje operacijske troškove. Prvi korak pri karakterizaciji membranske poroznosti određivanje je ovisnosti protoka vode ( $PWP / g h^{-1}$ ) o tlaku kao što je prikazano na slici 4.1. Membrane su testirane pri tlakovima od 5 do 22 bara pri čemu je ustanovljeno da porastom tlaka raste protok vode. Najveći protok ima XLE membrana, a zatim slijedi ESPA pa ULP membrana. Za XLE membranu dobiveni protok vode ( $\sim 6 L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$ )

<sup>22</sup> engl. *Ultra-Low Pressure Reverse Osmosis*

odgovara dobivenima u radovima [27,117], dok je protok za ULP membranu dosta drugačiji [141,142].

Iz slike 4.1 vidljivo je bolje ili lošije linearno povećanje protoka vode s povećanjem tlaka. Da bi se ovisnost tlaka o protoku vode mogla zornije prikazati, membranski protok se opisuje:

Hagen–Poiseuilleovom jednadžbom:

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8 \cdot \eta \cdot \tau} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (7)$$

i Carman–Kozenyevom jednadžbom:

$$J = \frac{\varepsilon^3}{K \cdot \eta \cdot S^2 \cdot (1 - \varepsilon)^2} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x}, \quad (8)$$

gdje je:  $J$  – fluks ( $\text{L m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )

$\Delta P$  – razlika tlaka ( $\text{N m}^{-2}$ )

$\Delta x$  – debljina (m)

$\eta$  – viskoznost (Pa s)

$\varepsilon$  – površinska poroznost (–)

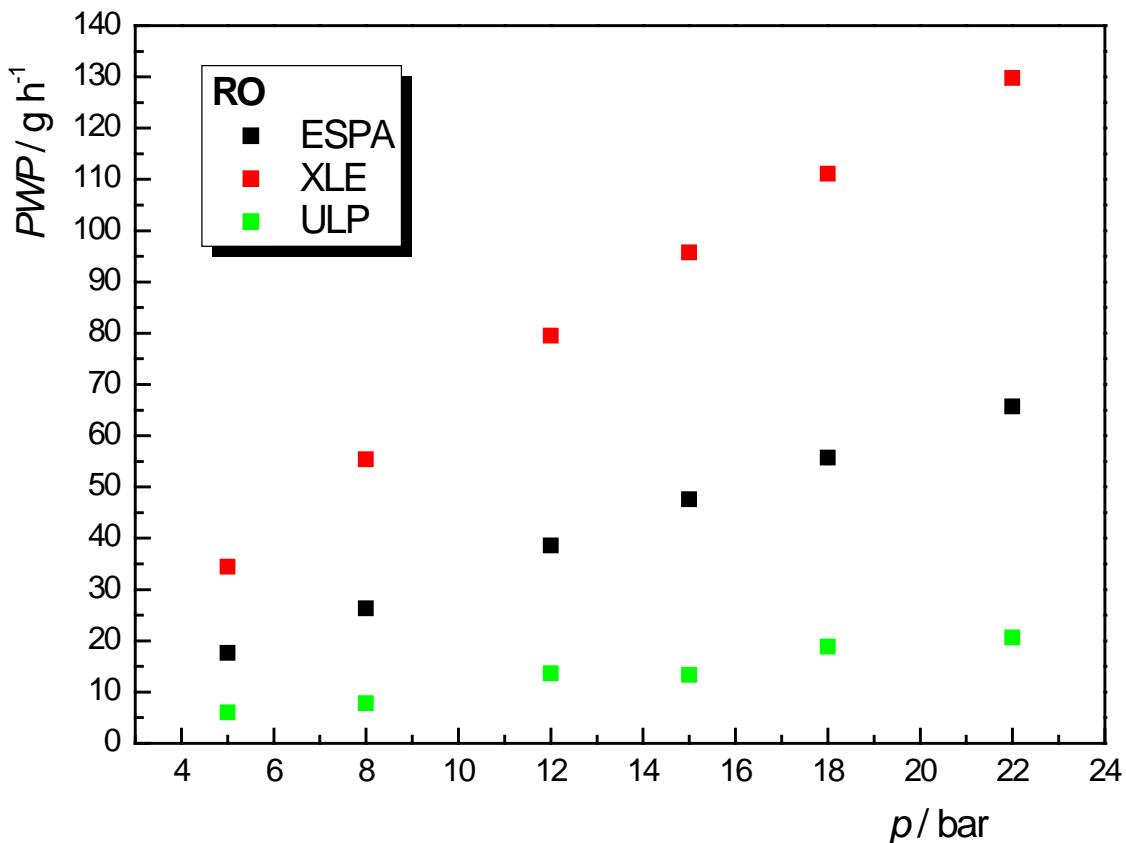
$\tau$  – zakriviljenost (–)

$r$  - radijus pora (m)

$K$  – Kozeny–Carman konstanta (–)

$S$  – unutarnja površina ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

Razlika između navedenih jednadžbi je u tome da Hagen–Poiseuilleova jednadžba prepostavlja pore cilindričnog oblika, dok Carman–Kozenyeva jednadžba vrijedi za sferične pore. Prema tim prepostavkama ovisnost protoka vode o tlaku zornije se može prikazati Carman–Kozenyevom jednadžbom, jer je prepostavka o sferičnim porama bolja i sličnija realnom stanju.



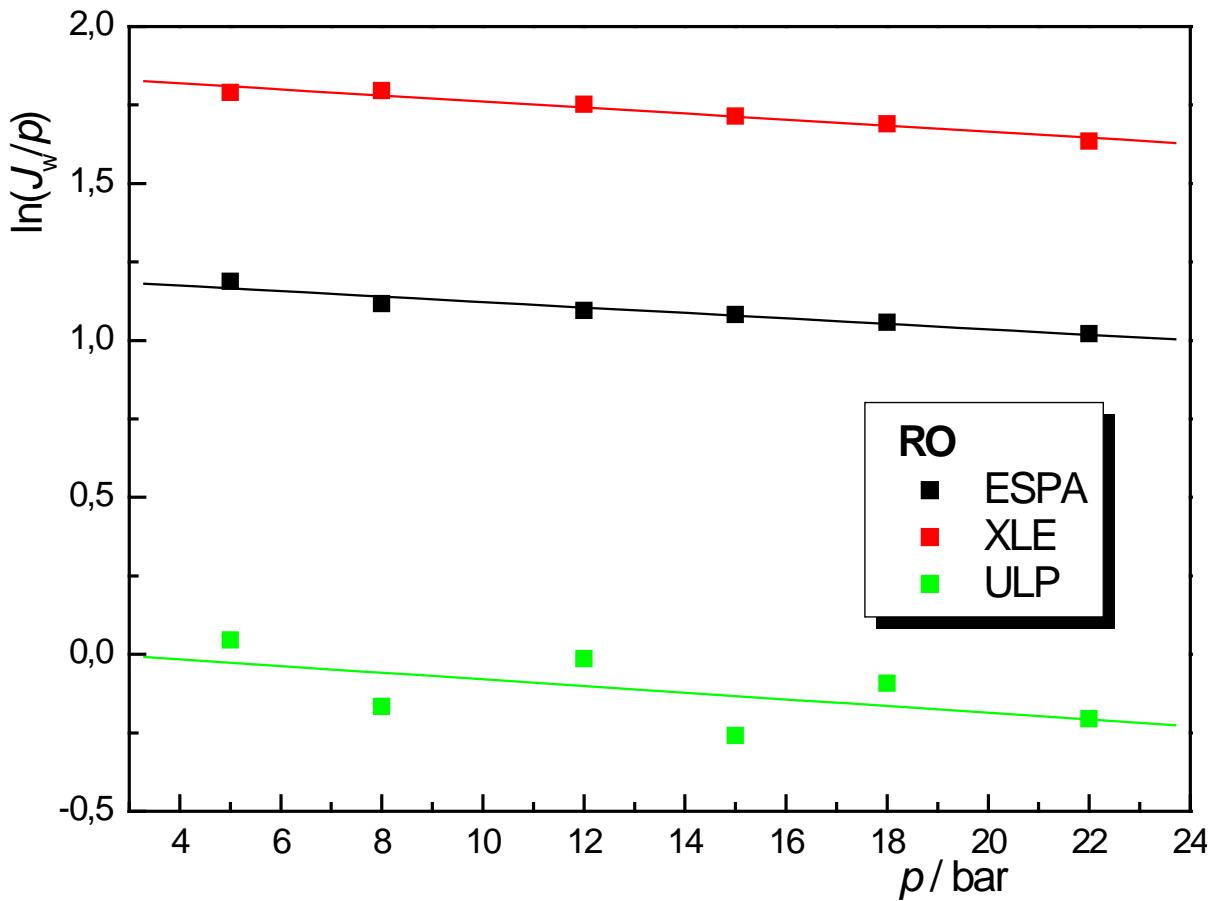
Slika 4.1. Ovisnost protoka vode o tlaku za reverzno osmotske membrane.

Za opisivanje ovisnosti protoka vode o tlaku koristi se eksponencijalna relacija:

$$\frac{J_w}{p} = K \cdot e^{-\alpha p}, \quad (9)$$

odnosno  $\ln(J_w/p) = \ln K - \alpha p. \quad (10)$

Ovisnost  $\ln(J_w/p)$  o tlaku prikazana je na slici 4.2. Eksperimentalni porozni parametri  $\alpha$  i  $\ln K$  koji se pojavljuju u ovoj jednadžbi dobivaju se linearnom regresijom. Iz navedenih parametara, koji su prikazani u tablici 4.1, moguće je reći nešto o poroznosti površinski selektivnog membranskog sloja. Za pojedine RO membrane prikazane su i jednadžbe koje prikazuju linearnu regresiju i iz kojih se dobivaju eksperimentalni parametri poroznosti. Linearna regresija za ULP membranu pokazala je dosta lošije slaganje budući da je  $R^2=0.32997$ . Na prvi pogled na slici 4.1 primjećuje se određena linearnost s malim odstupanjima, međutim na slici 4.2 čini se da su odstupanja veća. Ta odstupanja mogu se pripisati eksperimentalnoj pogrešci.

Slika 4.2. Ovisnost  $\ln(J_w/p)$  o tlaku za ispitivane reverzno osmotske membrane.**ESPA:**

$$\ln(J_w/p) = -0.00869 \cdot p + 1.20929$$

$$R^2 = 0.92718$$

**XLE:**

$$\ln(J_w/p) = -0.00962 \cdot p + 1.85753$$

$$R^2 = 0.95705$$

**ULP:**

$$\ln(J_w/p) = -0.01062 \cdot p + 0.02645$$

$$R^2 = 0.32997$$

**Tablici 4.1:** Eksperimentalne porozne karakteristike za ispitivane RO membrane

	$\alpha \times 10^4$	$\ln K$	$J_w (\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}) 8 \text{ bara}$	$J_w/\ln K$
<b>ESPA</b>	86.9	1.209	24.15	20.0
<b>XLE</b>	96.2	1.857	41.94	22.6
<b>ULP</b>	106.2	0.026	8.26	317.7

Parametar  $\alpha$  dobiva se iz nagiba pravca i iz slike 4.2 primjećuje se da su nagibi pravca slični. Dokaz tome je prikazan i u tablici 4.1 gdje se također vidi da su za ispitivane reverzno osmotske membrane dobiveni eksperimentalni porozni parametri  $\alpha$  oko  $100 \cdot 10^{-4}$  i

$\ln K$  od 1.2 do 1.8, osim za ULP membranu 0.026 što je bilo i za očekivati jer su dobiveni protoci vode dosta niski (za protok vode pri 22 bara dobiveno je  $20.61 \text{ g h}^{-1}$ ).  $\ln K$  vrijednost za ULP membranu prilično je niska, a pretpostavlja se da je uzrok tome manji broj pora, odnosno zatvorenija porozna struktura. Vrijednost  $\alpha$  oko  $100 \cdot 10^{-4}$  predstavlja membrane koje očekivano imaju najmanje pore u površinski selektivnom sloju. Značaj parametra  $\ln K$  vidljiv je iz omjera  $J_w/\ln K$  koji je prikazan u koloni 4 tablice 4.1. Može se primijetiti sličnost omjera vrijednosti  $\ln K$  prema protoku vode za ESPA i XLE membrane. To pokazuje da su obje veličine povezane s istim morfološkim svojstvom selektivnog sloja membrane – poroznošću. Za ULP membranu omjer  $J_w/\ln K$  je puno veći jer ima dosta manji protok vode, a time je i vrijednost  $\ln K$  puno manja od ostalih membrana.

#### 4.1.1.1. Izračunavanje raspodjelnih krivulja i efektivnog broja pora

Porozna struktura membrane određena je neizravnom metodom koja je opisana u poglavlju 2.4.3. Krivulje veličinske raspodjele pora (VRP) dobivaju se određivanjem protoka otopine ( $PR / \text{g h}^{-1}$ ) i faktora zadržavanja ( $R_M$ ) za određene referentne tvari (markere). U tablici 4.2 prikazane su vrijednosti faktora zadržavanja i protok anorganskih soli ( $\text{NaCl}$  i  $\text{CaCl}_2$ ), a u tablici 4.3 za sedam markera pri radnom tlaku od 8 bara, pomoću kojih se određuju veličinske raspodjele krivulja (VRP krivulja).

**Efektivni broj pora,  $N$** , dobiven je iz omjera:

$$N = \frac{PR_{eks}}{Z} \quad [\text{m}^{-2}] \quad (11)$$

gdje je  $PR_{eks}$  ( $\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) srednja vrijednost eksperimentalno dobivenih vrijednosti protoka permeata, a  $Z$  ( $\text{kg h}^{-1}$ ) protok kroz prosječnu poru selektivnog sloja membrane.

$Z$  se dobije računski pomoću osnovnih veličina za jednu poru (volumen, brzina prijenosa tvari, koncentracija tvari na izlazu iz pore) i računanjem prosjeka, pri čemu se uzima u obzir najbolje prilagođeni skup pora:

$$Z = PR_{rac} \cdot p \quad [\text{kg h}^{-1}] \quad (12)$$

Veličina  $PR_{rac}$  računa se pomoću izraza:

$$PR_{rac} = \overline{PR}_{rac} \cdot 1.7120067 \cdot 10^{-16} \quad [\text{kg h}^{-1} \text{ bar}^{-1}] \quad (13)$$

gdje je  $\overline{PR}_{\text{rač}}$  srednja vrijednost protoka dobivena računski za svih sedam otopina markera.

Za RO membrane dobiveni su visoki faktori zadržavanja anorganskih soli (98 %) što se slaže sa vrijednostima proizvođača membrana. Za ULP membranu zadržavanje je 70 %, iako bi prema podacima proizvođača trebalo biti oko 99%. Uzrok tome može biti eksperimentalna pogreška ili je taj uzorak bio nešto lošiji, međutim u radu Madaeni [143] zadržavanje soli je također oko 70 %. Zadržavanje > 90 % je za očekivati zato što reverzno osmotske membrane imaju najmanje pore i imaju MWCO manji od 100 Da [27,140]. Faktor zadržavanja za  $\text{CaCl}_2$  ne razlikuje se značajno od zadržavanja  $\text{NaCl}$  kada je riječ o RO membranama, što je potvrđeno s ESPA membranom. Na temelju takvih rezultata može se zaključiti da je kod reverzno osmotskih membrana mehanizam zadržavanja određen veličinom čestica, tj. tvarima otopljenim u otopini i veličinom pora membrane. Za XLE i ULP membrane nije rađeno s dvovalentnim ionima, ali rezultati bi bili slični.

**Tablica 4.2:** Faktori zadržavanja i protoci anorganskih soli za RO membrane

	ESPA	XLE	ULP
<b>NaCl</b>			
<b><math>PR / \text{g h}^{-1}</math></b>	24.17	48.24	9.34
<b><math>R_f</math></b>	0.980	0.972	0.703
<b><math>\text{CaCl}_2</math></b>			
<b><math>PR / \text{g h}^{-1}</math></b>	25.07	–	–
<b><math>R_f</math></b>	0.987	–	–

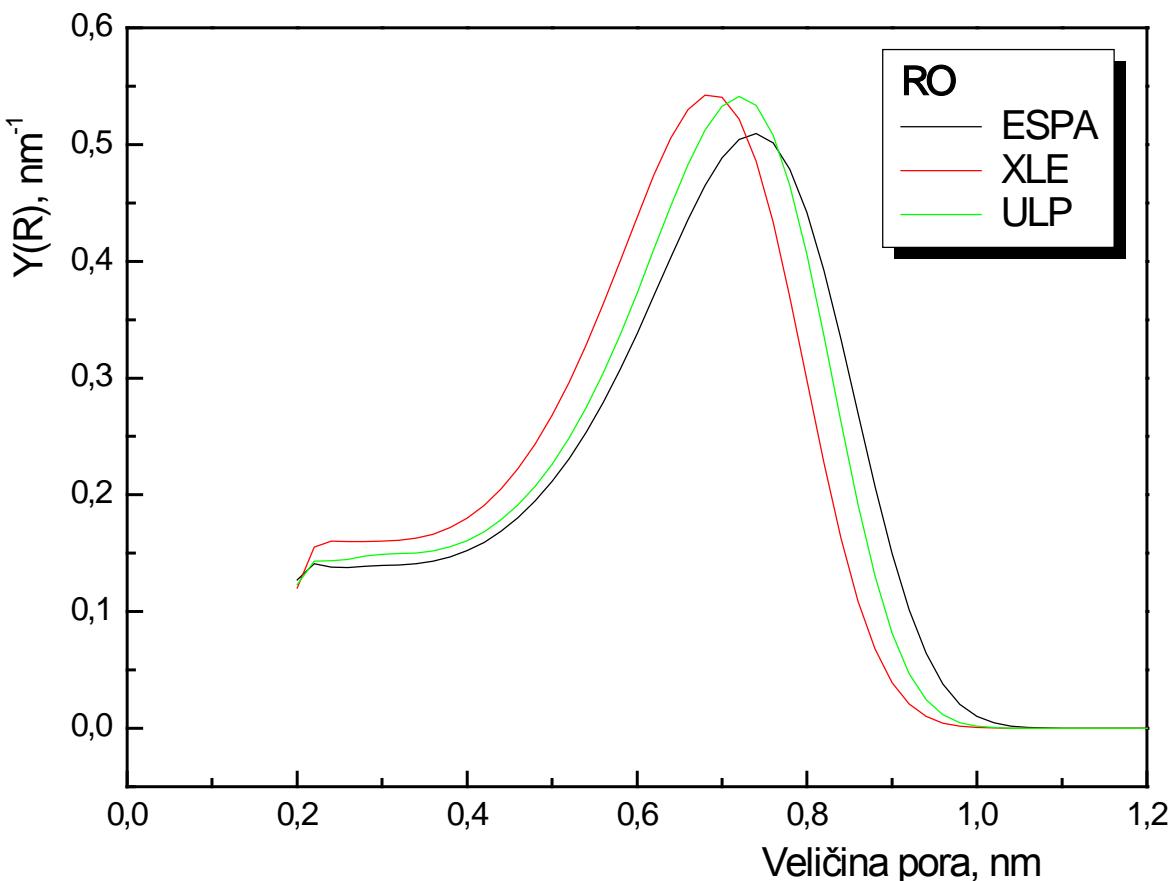
Veličinske raspodjele pora prikazane su na slici 4.3 pri radnom tlaku od 8 bara. U prilogu 8.3 prikazani su podatci za određivanje VRP krivulja i za izračunavanje efektivnog broja pora za reverzno osmotske membrane.

**Tablica 4.3:** Faktori zadržavanja i protoci markera za reverzno osmotske membrane

	<b>ESPA</b>	<b>XLE</b>	<b>ULP</b>
<b>Etanol</b> $PR / g h^{-1}$ $R_M$	27.07	48.81	9.53
	0.326	0.326	0.359
<b>1,3-trimetilen oksid</b> $PR / g h^{-1}$ $R_M$	26.79	48.56	9.33
	0.562	0.433	0.545
<b>1,3-dioksolan</b> $PR / g h^{-1}$ $R_M$	26.49	48.65	9.80
	0.613	0.641	0.699
<b>1,4-dioksan</b> $PR / g h^{-1}$ $R_M$	26.16	48.02	9.71
	0.950	0.956	0.717
<b>12-K-4</b> $PR / g h^{-1}$ $R_M$	26.17	47.78	9.53
	0.991	0.971	0.823
<b>15-K-5</b> $PR / g h^{-1}$ $R_M$	25.82	47.82	9.83
	0.985	0.984	0.808
<b>18-K-6</b> $PR / g h^{-1}$ $R_M$	24.13	46.93	9.13
	0.971	0.966	0.844

Iz veličinskih raspodjela pora reverzno osmotskih membrana prikazanih na slici 4.3 vidi se da je porozna struktura ispitivanih reverzno osmotskih membrana bimodalna, tj. glavnina pora je smještena oko jednog glavnog maksimuma (pika), ali se pojavljuje i mali pik na veličini pora od 0.22 nm. Glavnina pora za XLE membranu smještena je kod 0.68 nm, za SPA membranu kod 0.73 nm i kod ULP membrane na 0.72 nm. Dakle, pomak u položaju maksimuma za sve reverzno osmotske membrane je neznatan (0.05 nm) kao i visina maksimuma raspodjele krivulje (SPA ima nešto niži maksimum od XLE i ULP membrane). Takve male razlike u veličini pora govore nam da je poroznost površinski

selektivnog sloja ovih membrana ujednačena, posljedica čega bi trebala biti i ujednačena svojstva zadržavanja. Ispitivane membrane spadaju u tipične reverzno osmotske membrane, što je dokazano time da VRP krivulje pokazuju da u površinskom selektivnom sloju ispitivanih membrana nema pora većih od 1.0 nm.



Slika 4.3. Krivulje veličinskih raspodjela pora za RO membrane pri 8 bara.

U tablici 4.4 prikazan je efektivni broj pora i podatci koji se koriste pri izračunu efektivnog broja pora za reverzno osmotske membrane.

Postoji odstupanje u efektivnom broju pora kod ispitivanih reverzno osmotskih membrana. ULP membrana ima najmanji broj pora ( $0.362 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ ), slijede ESPA ( $1.159 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ ) i XLE membrana ( $2.316 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ ). Kako je visina maksimuma raspodjele nešto manja kod ESPA membrane ( $Y(R)=0.50$ ) od XLE, razumljivo je da ima manji efektivni broj pora, a time i manji protok vode ( $24.15 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ).

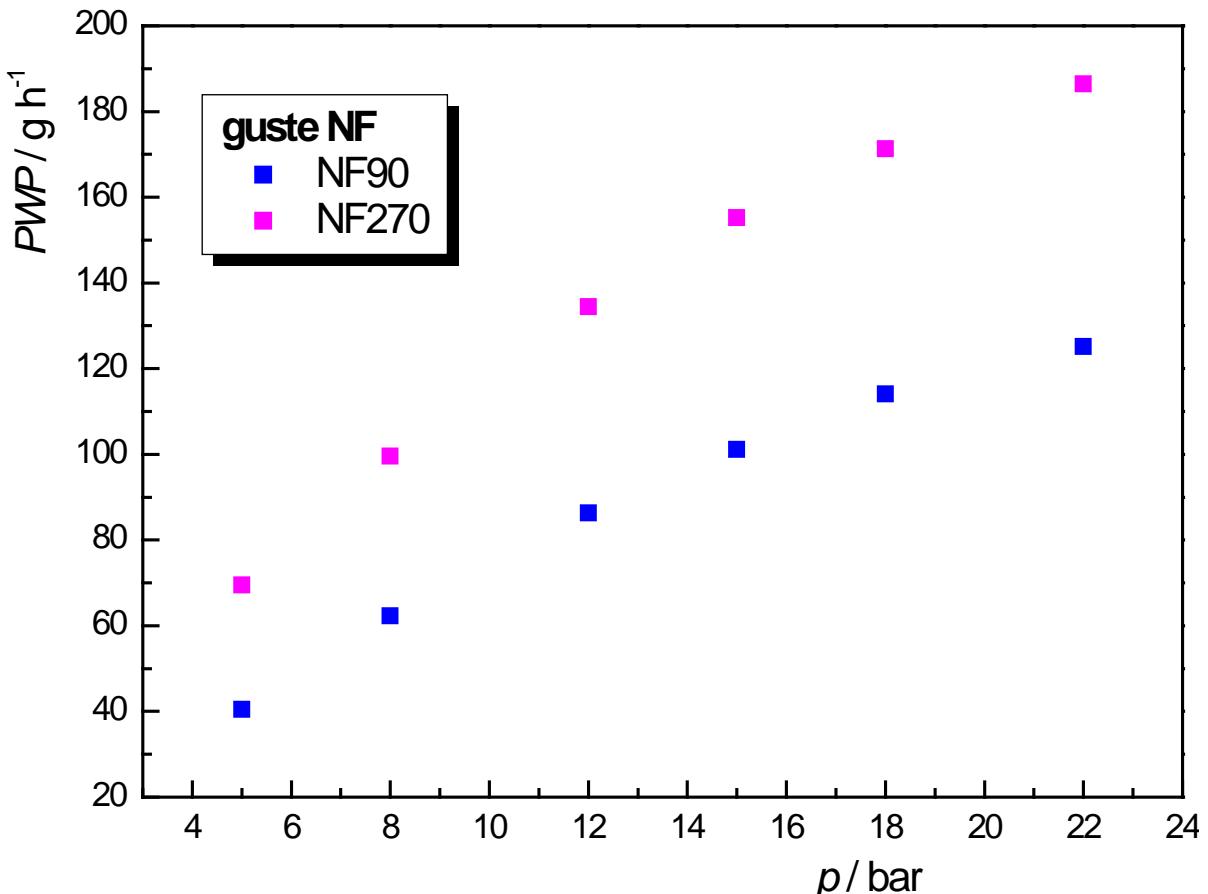
**Tablica 4.4:** Efektivni broj pora za ispitivane reverzno osmotske membrane

	$PR_{\text{rač}}$ $\text{kg h}^{-1}\text{bar}^{-1}$	$Z \cdot 10^{-16}$ $\text{kg h}^{-1}$	$PR_{\text{eks}}$ $\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$	$N \cdot 10^{16}$ $\text{m}^{-2}$	$J_w/N$ $10^{-16} \text{ L h}^{-1}$
<b>ESPA</b>	1.544	21.151	24.51	1.159	20.84
<b>XLE</b>	1.318	18.055	41.81	2.316	18.11
<b>ULP</b>	1.675	22.945	8.31	0.362	22.82

Visina maksimuma raspodjele kod XLE membrane je 0.55, a protok vode je  $41.94 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Ako se usporedi ULP membrana s druge dvije primjećuje se da ima jednaku visinu raspodjele kao i XLE, a ima puno manji protok. Protok ULP membrane ( $8.26 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) puno je manji od XLE membrane jer ima puno manji broj pora. Iz omjera protoka vode i efektivnog broja pora vidi se određena ovisnost. Membrana XLE ima 2.1 puta veći protok od ESPA membrane i 7.1 puta od ULP, a membrana ESPA ima 3.4 puta veći protok od ULP. Slična ovisnost je i kod efektivnog broja pora. Membrana XLE ima 2 puta veći efektivni broj pora od ESPA i 6.4 puta veći od ULP membrane. Membrana ULP ima 3.2 puta manji efektivni broj pora od ESPA membrane. Time se pokazalo da protok vode za membrane sa sličnim poroznim karakteristikama ovisi o efektivnom broju pora, tj. što je veći efektivni broj pora veći je i protok vode. U stupcu 5 tablice 4.4 prikazan je omjer  $J_w/N$  koji govori o protoku vode kroz jednu poru i vrijednosti su slične, tj. dobiveno je prosječno oko  $20 \cdot 10^{-16} \text{ L h}^{-1}$ .

#### 4.1.2. Guste nanofiltracijske membrane

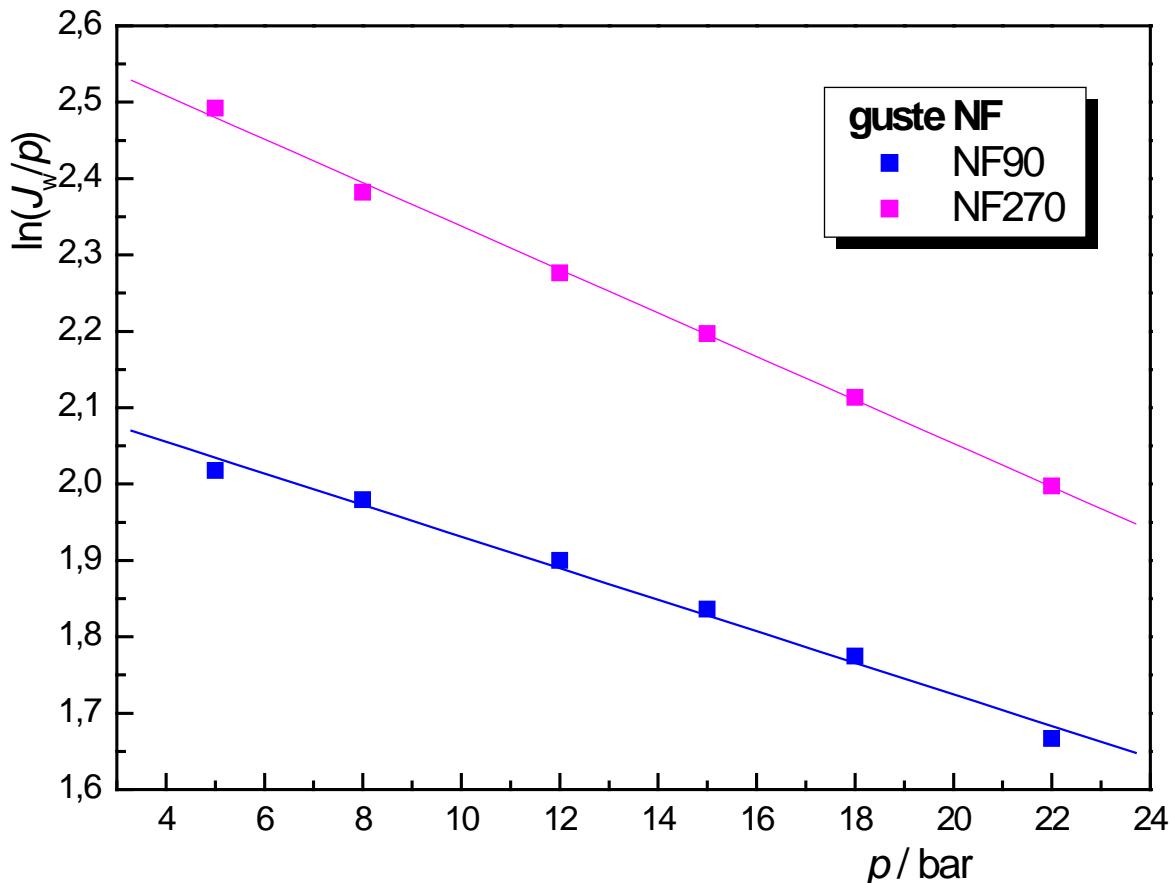
Ovisnost protoka vode o tlaku za gусте nanofiltracijske membrane (NF90 i NF270) prikazana je na slici 4.4. Membrana NF270 ima veći protok od NF90 membrane za sve ispitivane tlakove. Do povećanja protoka vode očekivano dolazi povećanjem tlaka. Na grafu se primjećuje da se pri tlakovima većim od 20 bara gubi linearost pogotovo kod membrane NF270. To bi mogao biti jedan od pokazatelja osjetljivosti gustih i visokoprotočnih NF membrana na tlačne radne uvjete.



**Slika 4.4.** Ovisnost protoka vode o tlaku za guste nanofiltracijske membrane.

Prema Hilalu i ostalima [144] NF90 membrana ima relativno manju veličinu pora i manju poroznost u usporedbi s NF270 membranom i zbog toga NF270 ima veći protok i niže zadržavanje huminske i fulvinske kiseline.

Ovisnost  $\ln(J_w/p)$  o tlaku prikazana je na slici 4.5 pri čemu se vidi da je linearna regresija dobra, zato što su vrijednosti  $R^2$  iznad 99 %, a u tablici 4.5 dane su vrijednosti za eksperimentalne porozne karakteristike za ispitivane guste nanofiltracijske membrane. Dobiven je strmiji pravac, tj. parametar  $\alpha$  kreće se oko  $200 \cdot 10^{-4}$  i te membrane vjerojatno imaju najosjetljiviji površinski selektivni sloj. To je djelomično pokazano i na slici 4.4 gdje se vidi da je za obje membrane došlo do blagog pada protoka s porastom tlaka, tj. pokazalo se da povećanje tlaka ima određeni utjecaj na površinski selektivni sloj. U radu Mohammad i ostali [145] također je prikazana ovisnost protoka o tlaku za NF90 membranu i dobivena je linearna ovisnost, međutim ne može se usporediti s rezultatima prikazanim na slici 4.4 jer su radili samo do 9 bara. Protok permeata za njihovu NF90 membranu nešto je veći od protoka dobivenog u ovoj disertaciji.

Slika 4.5. Ovisnost  $\ln(J_w/p)$  o tlaku za gусте nanofiltracijske membrane.**NF90:**

$$\ln(J_w/p) = -0.02068 \cdot p + 2.13802$$

$$R^2 = 0.99012$$

**NF270:**

$$\ln(J_w/p) = -0.02847 \cdot p + 2.6225$$

$$R^2 = 0.99788$$

**Tablici 4.5:** Eksperimentalne porozne karakteristike za ispitivane gусте NF membrane

	$\alpha \times 10^4$	$\ln K$	$J_w (\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1})$ 8 bara	$J_w/\ln K$
<b>NF90</b>	206.8	2.138	49.43	23.1
<b>NF270</b>	284.7	2.622	93.08	35.5

Dobivene vrijednosti protoka vode ( $J_w$ ) više-manje odgovaraju vrijednostima proizvođača i iz literature. Prema proizvođaču membrana NF270 je membrana koja ima veliki prolaz jednovalentnih soli, ali dobro zadržavanje organskih tvari otopljenih u vodi. Nedavna studija [51] pokazuje da membrana NF270 sadrži vrlo tanki površinski selektivni

poliamidni sloj debljine oko 20 nm na poroznoj polisulfonskoj podlozi. Navedeno je [93] da zbog relativno visokog kontaktnog kuta ima relativno visoku permeabilnost što sugerira da je membrana rahla nanofiltracijska s više otvorenih pora. Iz takvih rezultata može se pretpostaviti da će membrana NF270 imati veći protok, što je potvrđeno vrijednostima prikazanim u tablici 4.5. Dane vrijednosti pokazuju da membrana NF270 ima dvostruko veći protok vode od NF90 što je i razumljivo jer omjer  $J_w/\ln K$  pokazuje da je protok kroz jednu poru veći za membranu NF270. Međutim, za ispitivane guste nanofiltracijske membrane možemo reći da imaju slične porozne karakteristike što je potvrđeno činjenicom da se vrijednosti za  $\alpha$  kreću oko  $200 \cdot 10^{-4}$  što je tipična vrijednost za guste NF membrane i da su vrijednosti za  $\ln K$  slične.

Tablica 4.6 prikazuje faktore zadržavanja i protoke otopina anorganskih soli za guste nanofiltracijske membrane. Kada se obrađuje vodena otopina nabijenih komponenti (ioni anorganskih soli), rezultati ukazuju na važnost prisutnosti naboja membrane. Za objašnjenje tog fenomena u literaturi koristi se elektrostatsko odbijanje i privlačenje. Tablica prikazuje da gusta NF90 membrana ima veće faktore zadržavanja od guste NF270 membrane za ispitivane anorganske soli, a ujedno membrana NF270 ima dvostruko veći protok od guste NF90 membrane. Razlog tome je što je membrana NF270 membrana s više otvorenim porama što je i pokazano u radu Nghiem i Schäfer [93]. Tu tvrdnju kasnije ćemo potvrditi i sa VRP krivuljama. Zadržavanje anorganskih soli za NF90 membranu ne odgovara Donnanovoj teoriji isključenja [118], jer je zadržavanje  $\text{CaCl}_2$  veće od zadržavanja  $\text{NaCl}$ -a. Rezultati dobiveni za NF270 membranu slažu se sa navedenom teorijom isključenja. Prema Donnanovoj teoriji, koja vrijedi za negativno nabijene membrane, porast naboja ko-iona i smanjenje naboja suprotnih iona dati će porast zadržavanja soli, i trebalo bi biti  $\text{CaCl}_2 < \text{NaCl}$ . Odstupanja između eksperimentalnih rezultata i Donnanove teorije može se objasniti činjenicom da su pore premale da bi se uzimao u obzir samo efekt naboja. Za tako male pore zadržavanje soli ovisi također o difuzijskom koeficijentu soli u vodi (ili molekulska dimenzija hidratiziranog iona). Zaista, ako se pogleda u MWCO vrijednosti za ispitivane membrane postane jasno da te membrane imaju male pore, koje se nalaze blizu reverzno osmotske strane nanofiltracijskog područja. To potvrđuje tvrdnju [27], da su pore premale da bi se gledao samo efekt naboja. Van der Bruggen i Vandecasteele [146] navode da su tipične MWCO vrijednosti za nanofiltracijske membrane u rangu od 100 do 2000 Da. Međutim, za naše ispitivane membrane MWCO se

nalazi u rangu od 100 do 200 Da (tablica 3.5) što potvrđuje da su guste NF membrane bliže RO nego NF membranama. U radu Boussu i ostali [27] navedeno je da su dimenzije  $\text{Na}^+$ -iona manje od  $\text{Ca}^{2+}$ -iona.

Rezultati dobiveni u ovoj disertaciji odgovaraju rezultatima objavljenima u mnogim radovima [118,144,147]. Zadržavanje NaCl-a s NF90 membranom nešto je niže od vrijednosti koje su naveli proizvođači. Za NF270 proizvođači nisu naveli zadržavanje NaCl-a jer se ta membrana koristi za mekšanje vode, ali je u literaturi objavljeno da se kreće između 40 i 60 % [118].

**Tablica 4.6:** Faktori zadržavanja i protoci anorganskih soli za guste NF membrane

	NF90	NF270
<b>NaCl</b>	$PR / \text{g h}^{-1}$	
		48.31
		0.855
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	$PR / \text{g h}^{-1}$	
		48.86
		0.987

Zbog razlika u veličini iona i naboja, soli imaju različiti difuzijski koeficijent u vodi. Za NaCl porast koncentracije ima rubni efekt na difuzivnost. Meihong i ostali [65] objasnili su razlike u zadržavanju anorganskih soli s negativnim nabojem nanofiltracijske membrane i mobilnosti iona kroz membranu. Za nabijene membrane, Donnanovo isključenje i mobilnost iona kroz membranu dva su važna faktora koji utječu na zadržavanje iona. Donnanovo isključenje otopljenih ko-ionica dešava se na granici membrane s fiksni nabojem. Fiksni naboje ne može se slobodno "iseliti" iz matrice membrane, membrana će adsorbirati otopljeni suprotni ion i odbijati otopljeni ko-ion. Mobilnost iona određuje difuzijski koeficijent i efektivnu veličinu iona.

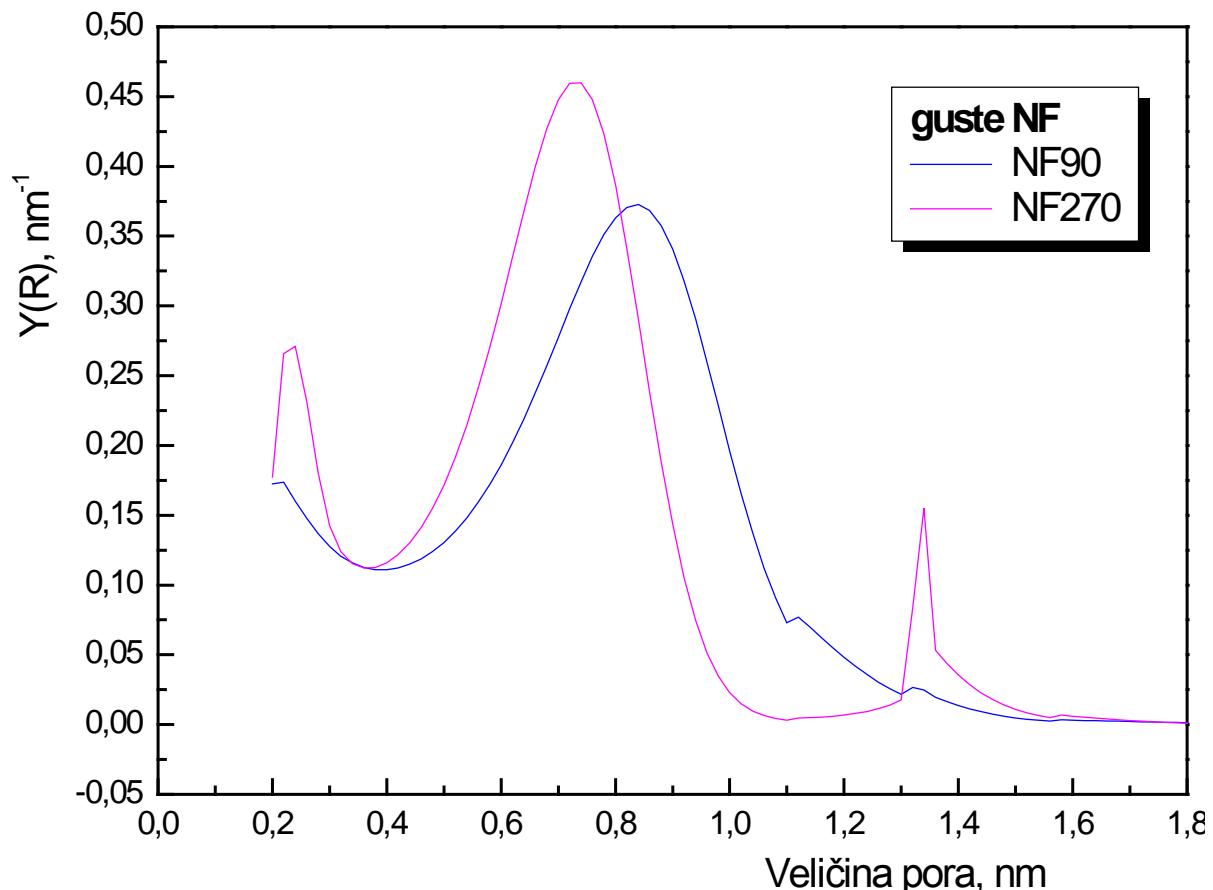
Nakon određivanja nazivnih svojstava gustih nanofiltracijskih membrana s anorganskim solima, određeni su protoci i faktori zadržavanja markera za te iste membrane. Dobiveni rezultati dani su u tablici 4.7. Rezultati su korišteni za modificirani "SF-PF" model određivanja veličinske raspodjele pora. Budući da se MWCO vrijednosti za

ispitivane membrane kreću između 100 i 200 Da, za očekivati je da će se faktori zadržavanja ponašati kao i kod reverzno osmotskih membrana, tj. s porastom molekulske mase raste i zadržavanje. Eteri imaju molekulsku masu veću od MWCO vrijednosti pa su faktori zadržavanja veći od 90 %. Za sve ispitivane markere NF90 membrana ima veće faktore zadržavanja i za očekivati je da će imati manje pore od NF270 membrane.

**Tablica 4.7:** Faktori zadržavanja i protoci markera za guste NF membrane

	NF90	NF270
<b>Etanol</b>		
<b><math>PR / g h^{-1}</math></b>	57.02	106.30
<b><math>R_M</math></b>	0.133	0.090
<b>1,3-trimetilen oksid</b>		
<b><math>PR / g h^{-1}</math></b>	56.60	108.50
<b><math>R_M</math></b>	0.283	0.200
<b>1,3-dioksolan</b>		
<b><math>PR / g h^{-1}</math></b>	56.54	103.48
<b><math>R_M</math></b>	0.288	0.141
<b>1,4-dioksan</b>		
<b><math>PR / g h^{-1}</math></b>	55.74	102.98
<b><math>R_M</math></b>	0.640	0.419
<b>12-K-4</b>		
<b><math>PR / g h^{-1}</math></b>	52.98	100.40
<b><math>R_M</math></b>	0.973	0.931
<b>15-K-5</b>		
<b><math>PR / g h^{-1}</math></b>	50.52	106.14
<b><math>R_M</math></b>	0.972	0.971
<b>18-K-6</b>		
<b><math>PR / g h^{-1}</math></b>	51.71	105.18
<b><math>R_M</math></b>	0.935	0.909

Pomoću modificiranog "SF–PF" modela i eksperimentalno dobivenih podataka za protok i faktor zadržavanja markera dobivene su VRP krivulje koje su prikazane na slici 4.6, a u prilogu 8.4 prikazani su podatci za određivanje istih krivulja i za izračunavanje efektivnog broja pora.



Slika 4.6. Krivulje veličinskih raspodjela pora za gусте nanofiltracijske membrane.

Za ispitivane guste nanofiltracijske membrane dobivene su različite krivulje. Iz slike 4.6 vidi se da je porozna struktura gусте NF90 membrane bimodalna, tj. glavnina pora je smještena oko jednog glavnog pika, ali se pojavljuje i mali pik na veličini pora od 0.22 nm, koji je prisutan i kod NF270 membrane. Glavnina pora za NF90 membranu smještena je kod 0.84 nm, a kod NF270 membrane kod 0.73 nm, s time da je širina krivulja približno ista. Međutim, između ispitivanih gustih NF membrana postoji velika razlika, a to je u bimodalnosti VRP krivulja. Za NF270 membranu dobivena je trimodalna krivulja. Kod te membrane osim pora veličine oko 0.73 nm prisutne su i veće pore koje se protežu od 1.12 do 1.76 nm, a glavnina je smještena kod 1.34 nm. Prisutnošću tih velikih pora razumljivi su

manji faktori zadržavanja anorganskih i organskih tvari za NF90 membranu. Visina glavnog maksimuma je veća kod NF270 membrane što ukazuje da će ta membrana imati veći efektivni broj pora.

Iste membrane korištene su u radu Nghiem i Hawkes [148]. Membrana NF90 ima manji radius pora (0.68 nm) od NF270 membrane koja ima radius pora 0.84 nm. Takvi rezultati se reflektiraju na permeabilnost i faktor zadržavanja natrij klorida, tj. permeabilnost NF270 membrane je veća, ali je ujedno faktor zadržavanja anorganskih soli manji. Ti rezultati pokazali su da je kod naših mjerjenja radni tlak utjecao na to da NF270 ima manju veličinu pora. López-Muñoz i ostali [118] koristili su neutralne organske komponente (riboza, glukoza i sukroza) za procjenu veličine pora membrana NF90 i NF270. Dobivene prosječne veličine pora od 0.44 nm (NF270) i 0.38 nm (NF90) dosta su manje od dobivenih u ovoj disertaciji. Raspon molarnih masa u radu López-Muñoz i ostalih je  $150.13 - 342.30 \text{ g mol}^{-1}$  s time da od 180 do 342 nisu koristili niti jednu neutralnu organsku komponentu. Sami su naveli da te vrijednosti ne odgovaraju "fizičkim porama" nego se smatraju modelnim parametrima (Spiegler-Kademi model).

U općem dijelu spomenuto je da se i AFM metodom može procijeniti veličina pora. U radu Mohammad i ostali [145] korištene su AFM slike i određena je efektivna veličina pora za NF90 membranu od 0.55 nm. Vrijednosti dobivene takvom metodom također su upitne zbog toga što se za AFM metodu koriste osušeni uzorci membrane. Međutim, u radu je potvrđeno da je ta membrana gusta s jako hrapavom površinom, koja utječe na svojstva zadržavanja.

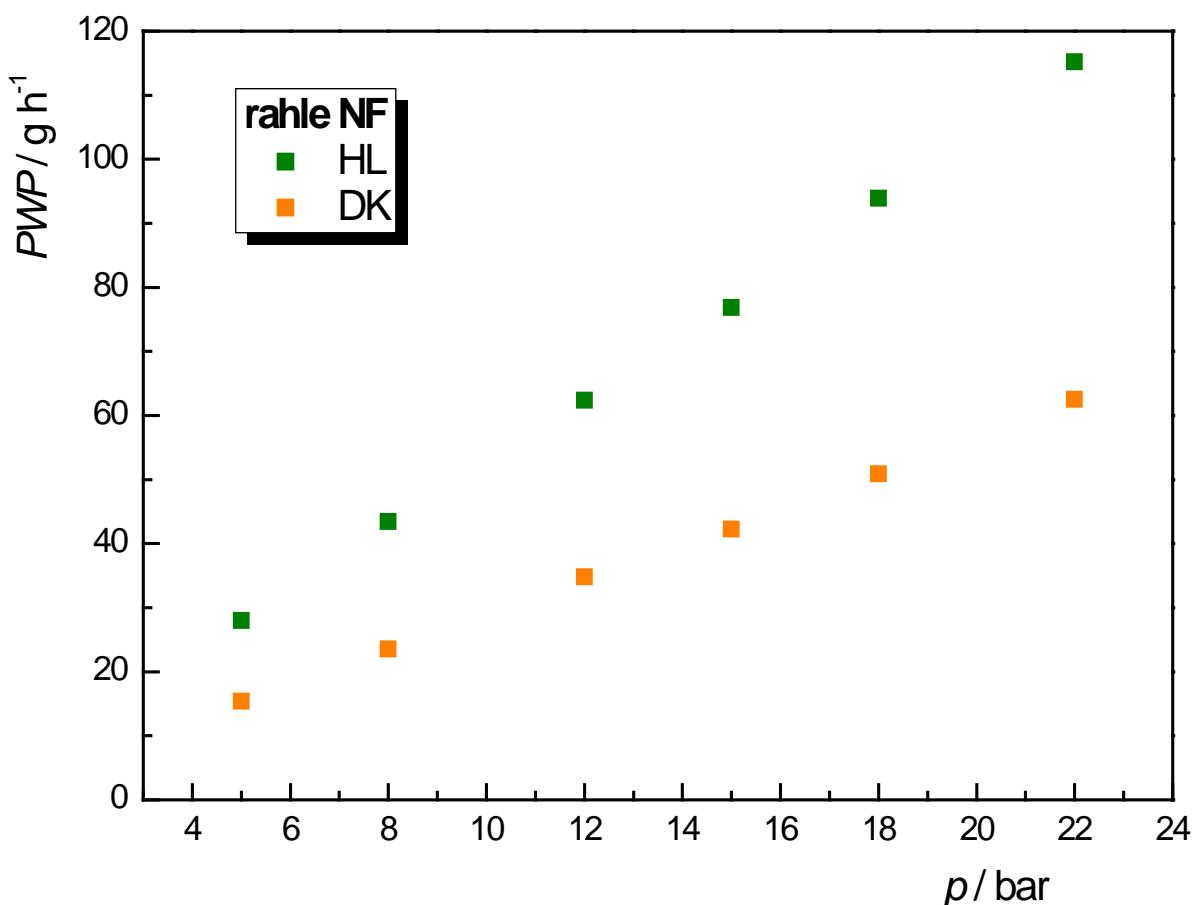
Iz korištenog modificiranog modela određivanja VRP krivulja dobiva se i efektivni broj pora koji su prikazani u tablica 4.8. Za membranu NF270 dobiven je skoro dva puta veći efektivni broj pora. Taj podatak također potvrđuje veći protok vode za NF270 membranu.

**Tablica 4.8:** Efektivni broj pora za ispitivane guste nanofiltracijske membrane

	$PR_{\text{rač}}$ $\text{kg h}^{-1}\text{bar}^{-1}$	$Z \cdot 10^{-16}$ $\text{kg h}^{-1}$	$PR_{\text{eks}}$ $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$	$N \cdot 10^{16}$ $\text{m}^{-2}$	$J_w/N$ $10^{-16} \text{ L h}^{-1}$
<b>NF90</b>	2.731	37.404	50.65	1.354	36.51
<b>NF270</b>	2.694	36.901	79.88	2.165	42.99

#### 4.1.3. Rahle nanofiltracijske membrane

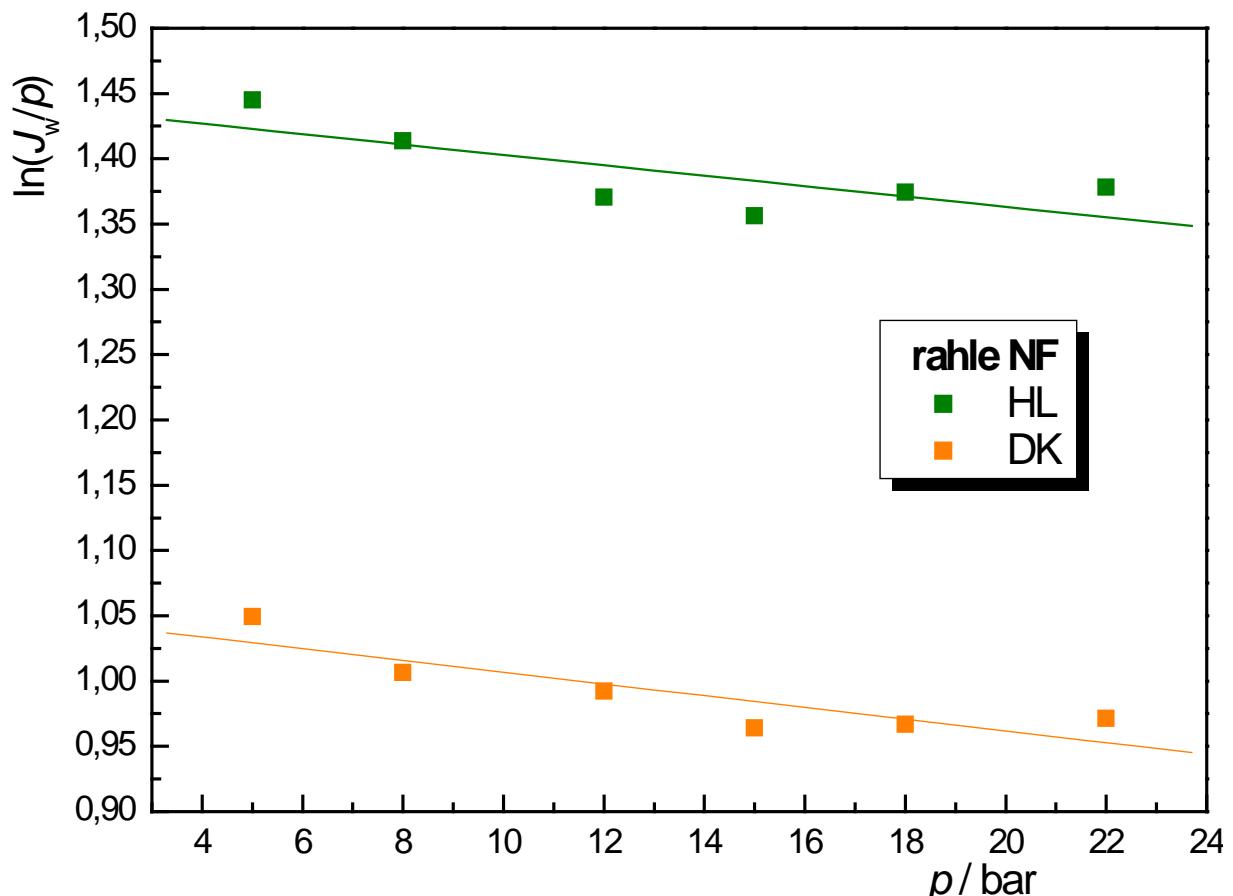
Karakterizacija rahlih nanofiltracijskih membrana (HL i DK) započeta je također određivanjem ovisnosti protoka vode o tlaku (slika 4.7). Membrane su ispitivane pri tlakovima od 5 do 22 bara – tipičnim tlakovima pri kojima se koriste nanofiltracijske membrane. Protok čiste vode za HL membranu veći je od onog za DK membranu, pri čemu se uočava da porastom tlaka razlika u protocima postaje izraženija.



Slika 4.7. Ovisnost protoka vode o tlaku za rahle nanofiltracijske membrane.

U radu Mazzoni i Bandini [149] korišteni su tlakovi u rangu od 3 do 30 bara za DK membranu. Dobivena je linearna ovisnost protoka o tlaku s prosječnom permeabilnosti od  $7.07 \cdot 10^{-8} \text{ m h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  pri čemu je protok čiste vode DK membrane manji 2 – 3 puta od protoka HL membrane. Njihovi rezultati odgovaraju rezultatima Braekena i ostalih [150].

Ovisnost  $\ln(J_w/p)$  o tlaku prikazana na slici 4.8 ukazuje na relativno lošu linearost što se jasnije vidi iz faktora regresije koji su puno manji od 1. Eksperimentalne porozne karakteristike dane u tablici 4.9 ukazuju na sličnost porozne strukture HL i DK membrana.



Slika 4.8. Ovisnost  $\ln(J_w/p)$  o tlaku za rahle nanofiltracijske membrane.

**HL:**

$$\ln(J_w/p) = -0.00398 \cdot p + 1.44275$$

$$R^2 = 0.57249$$

**DK:**

$$\ln(J_w/p) = -0.0045 \cdot p + 1.05179$$

$$R^2 = 0.75709$$

**Tablici 4.9:** Eksperimentalne porozne karakteristike za gусте nanofiltracijske membrane

	$\alpha \times 10^4$	$\ln K$	$J_w (\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1})$ 8 bara	$J_w/\ln K$
<b>HL</b>	39.8	1.443	33.73	23.4
<b>DK</b>	45.0	1.052	24.18	23.0

Male  $\alpha$  vrijednosti, do  $50 \cdot 10^{-4}$ , karakteristične su za rahle nanofiltracijske membrane i prepostavlja se da takve membrane imaju površinski sloj najmanje osjetljiv na primjenjeni radni tlak. Iz omjera  $J_w/\ln K$  proizlazi da je protok kroz jednu poru za obje membrane praktički isti.

Separacijske karakteristike nanofiltracijskih membrana obično nisu dane preko NaCl, već preko dvovalentnih soli kao što su MgSO<sub>4</sub> i CaCl<sub>2</sub> pa se tako u literaturi navode podatci za DK membranu  $R_{\text{NaCl}} = 66\%$  [117], a za HL membranu  $R_{\text{MgSO}_4} = 20 - 50\%$  [151], ovisno o koncentraciji (zadržavanje se smanjuje s povećanjem koncentracije prema Donnanovoj teoriji). Ovdje su membrane testirane ipak s NaCl i CaCl<sub>2</sub> kako bi se pokazala prisutnost naboja. U tablici 4.10 prikazani su faktori zadržavanja i protoci anorganskih soli za rahle nanofiltracijske membrane koji više–manje odgovaraju navedenim rezultatima. Za HL membranu dobiven je faktor zadržavanja 0.574 (NaCl), a za CaCl<sub>2</sub> 0.752, što je suprotno od Donnanove teorije. Kod DK membrane došlo je do slaganja s Donnanovom teorijom, zato što je došlo do pada zadržavanja od 0.447 (NaCl) na 0.204 (CaCl<sub>2</sub>). Ti rezultati također pokazuju da je kod rahlih nanofiltracijskih membrana mehanizam zadržavanja temeljen na mehanizmu isključenjem naboja jer su i rahle nanofiltracijske membrane negativno nabijene [52,109,117].

Kad je riječ o zadržavanju dvovalentnih Ca<sup>2+</sup>-iona, do izražaja dolazi mogućnost korištenja nanofiltracijskih membrana za mekšanje vode. Membrana HL uklanja tvrdoču oko 75 % i proizvođači navode da se koriste za mekšanje vode. Uz navedeno zadržavanje nanofiltracijske membrane imaju i do nekoliko puta veću produktivnost.

**Tablica 4.10:** Faktori zadržavanja i protoci anorganskih soli za rahle NF membrane

	HL	DK
<b>NaCl</b>	<b>PR / g h<sup>-1</sup></b>	24.22
<b>CaCl<sub>2</sub></b>		
<b>R<sub>f</sub></b>		
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	<b>PR / g h<sup>-1</sup></b>	0.447
<b>R<sub>f</sub></b>		

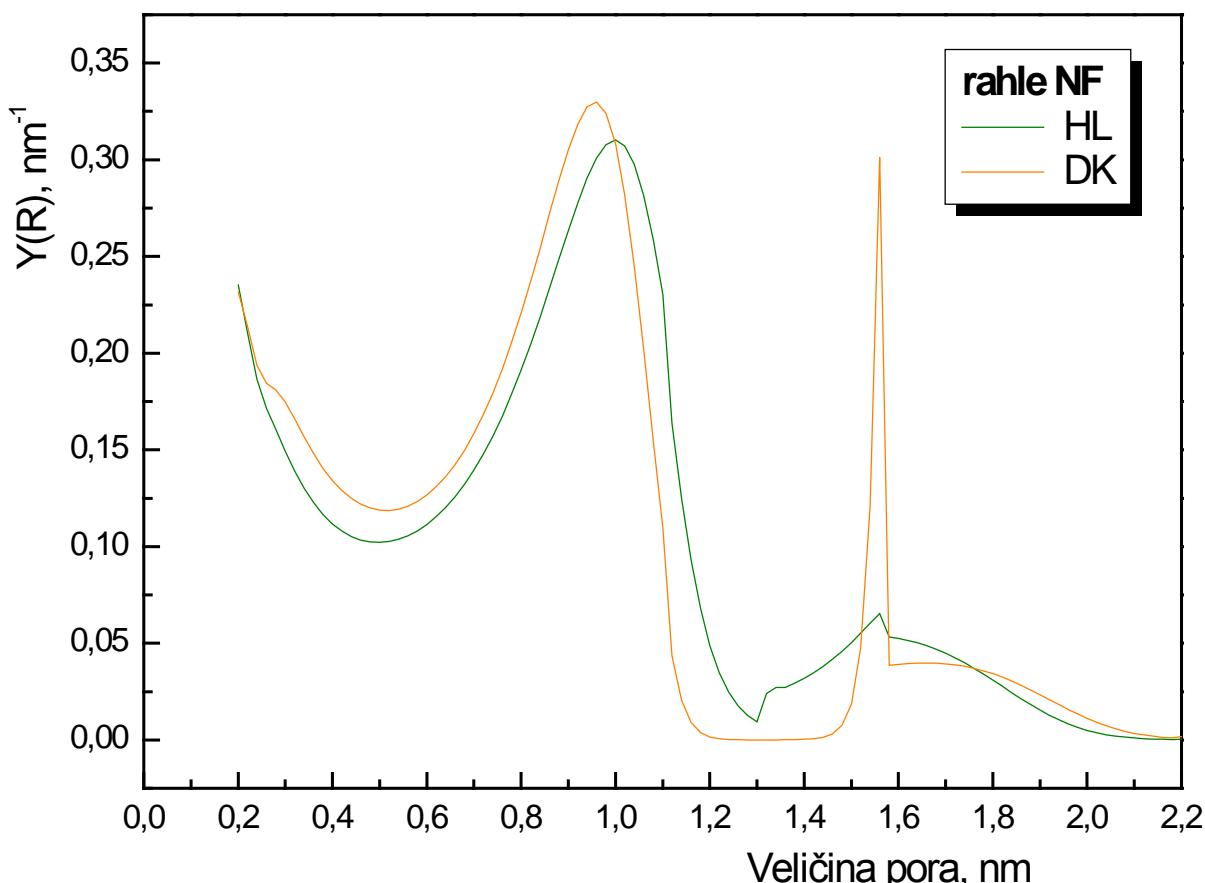
U tablici 4.11 prikazani su faktori zadržavanja i protoci markera za rahle nanofiltracijske membrane. Dobiveni rezultati pokazuju da rahle nanofiltracijske membrane slabo uklanaju markere malih molekulskih masa, a markere velikih molekulskih masa uklanaju više od 80 % ovisno o membrani. Braeken i ostali [150] objavili su da je zadržavanje etanola s DK membranom u rangu 2 – 39 %, kao što je i za očekivati jer je molekulska masa etanola manja od MWCO vrijednosti membrane.

**Tablica 4.11:** Faktori zadržavanja i protoci markera za rahle NF membrane

	HL	DK
<b>Etanol</b>		
$PR / g h^{-1}$	46.04	24.95
$R_M$	0.070	0.083
<b>1,3-trimetilen oksid</b>		
$PR / g h^{-1}$	45.51	27.58
$R_M$	0.220	0.242
<b>1,3-dioksolan</b>		
$PR / g h^{-1}$	46.28	27.94
$R_M$	0.166	0.246
<b>1,4-dioksan</b>		
$PR / g h^{-1}$	44.53	24.42
$R_M$	0.309	0.235
<b>12-K-4</b>		
$PR / g h^{-1}$	44.80	26.28
$R_M$	0.921	0.790
<b>15-K-5</b>		
$PR / g h^{-1}$	44.79	26.87
$R_M$	0.969	0.893
<b>18-K-6</b>		
$PR / g h^{-1}$	46.93	28.50
$R_M$	0.921	0.844

VRP krivulje za rahle nanofiltracijske membrane dobivene iz rezultata danih u tablici 4.11, prikazane su na slici 4.9. Krivulje su trimodalne, odnosno s tri izražena maksimuma. Prvi maksimum HL membrane smješten je pri 0.22 nm, drugi pri 1.0 nm i treći pri 1.56 nm. Kod DK membrane prvi pik je također na 0.22 nm, drugi pik nalazi se na 0.96 nm, i treći maksimum se nalazi na istom mjestu kao i kod HL membrane. Ono po čemu se bitno razlikuju ove membrane je širina raspodjele i visina trećeg pika. Treći pik se za DK membranu nalazi na 1.56 nm i najveći dio pora smješten je oko te veličine, jer je raspodjela uska (glavni dio od 1.5 do 1.6 nm). Treći pik za HL membranu nalazi se na istoj veličini pora. Navedeni pik dosta je niži ( $Y(R) = 0.06 \text{ nm}^{-1}$ ) što znači manji broj tih pora. Raspodjela pora je šira (od 1.3 do 2.15 nm) od DK membrane.

Weng i ostali [152] koristili su SHP model<sup>23</sup> i dobili su veličinu pora od 0.83 nm za DK membranu koja je manja od veličina objavljenih u drugom radu (0.9 – 1.26 nm) [153].



**Slika 4.9.** Krivulje veličinskih raspodjela pora za rahle NF membrane pri 8 bara.

<sup>23</sup> engl. *Steric–Hindrance Pore model*

U tablici 4.9 prikazani su protoci voda HL i DK membrana. DK membrana ima manji protok vode ( $24.18 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) od HL membrane ( $33.73 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ). Iako DK ima nešto veće pore, efektivni broj pora HL membrane veći je za 1.65 puta što rezultira većim protokom. Iz tablice 4.12 vidljivo je da je za HL membranu dobiven efektivni broj pora  $0.493 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ , a za DK membranu  $0.299 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ .

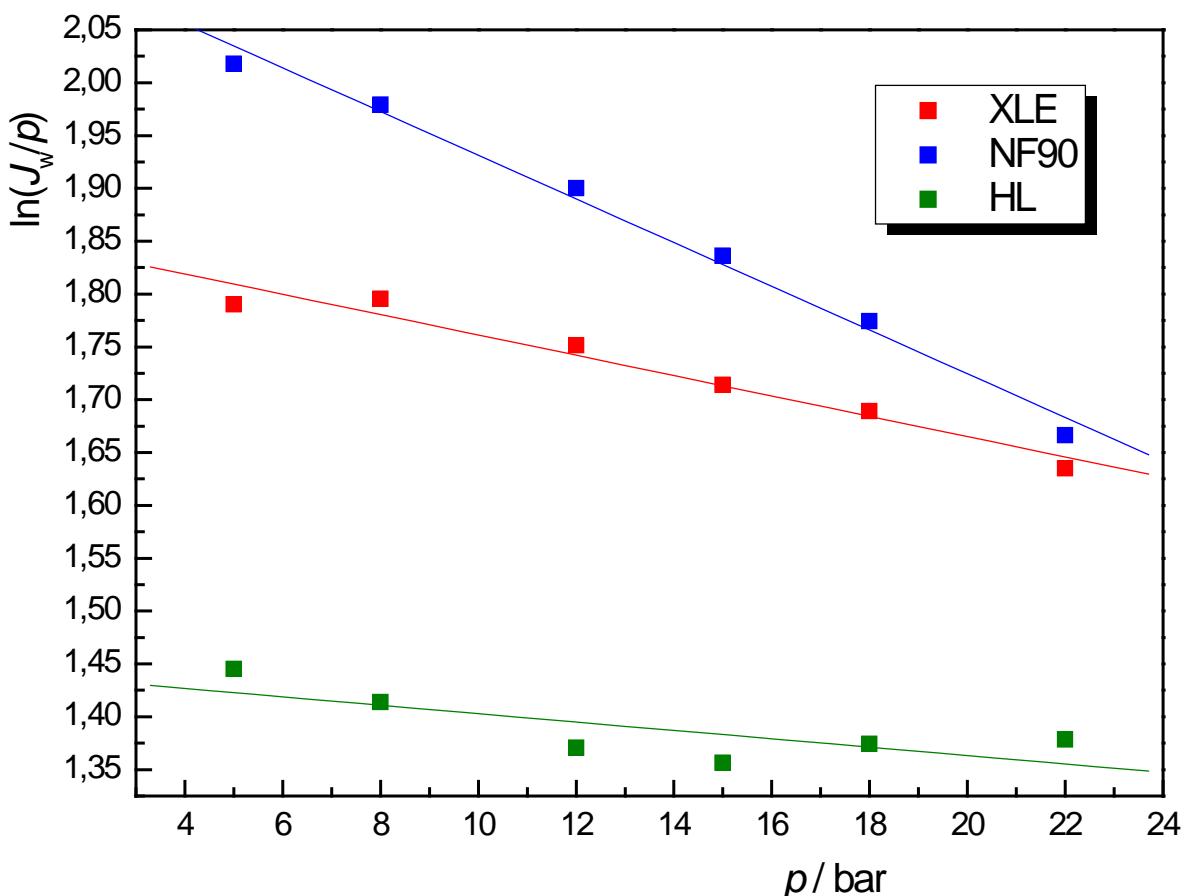
**Tablica 4.12:** Efektivni broj pora za ispitivane rahle nanofiltracijske membrane

	$PR_{\text{rač}}$ $\text{kg h}^{-1}\text{bar}^{-1}$	$Z \cdot 10^{16}$ $\text{kg h}^{-1}$	$PR_{\text{eks}}$ $\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$	$N \cdot 10^{16}$ $\text{m}^{-2}$	$J_w/N$ $10^{16} \text{ L h}^{-1}$
<b>HL</b>	5.111	69.999	34.51	0.493	68.42
<b>DK</b>	6.057	82.951	24.79	0.299	80.87

#### 4.1.4. Usporedba RO/NF membrane

Na slici 4.10 prikazana je ovisnost  $\ln(J_w/p)$  o tlaku i u tablici 4.13 prikazane su eksperimentalne porozne karakteristike za tri membranske grupe. Razlike u poroznim karakteristikama izražene eksperimentalnim parametrima  $\ln K$  i  $\alpha$  jasno su vidljive na slici 4.10 i u tablici 4.13 i mogu biti temelj klasifikacije membrana u tri grupe. Dakle, odabran je po jedan uzorak iz svake klase membrana: XLE – tipična RO membrana, NF90 – gusta NF membrana i HL – NF membrana rahle strukture. Eksperimentalno dobivene  $\alpha$  i  $\ln K$  vrijednosti izravno govore o poroznoj strukturi membrana, a njihove međusobne razlike pokazuju da je odziv polimernog materijala na radni tlak drugačiji za svaku klasu membrana i u konačnici odgovoran za separacijsko ponašanje membrane pri različitim tlačnim radnim uvjetima. Može se zaključiti da su rahle NF membrane tipične po niskim  $\alpha$  i  $\ln K$  parametrima, tipične RO membrane po srednjim vrijednostima eksperimentalnih parametara, dok su najveće vrijednosti istih parametara utvrđene za guste NF membrane. Što su veći parametri  $\alpha$  i  $\ln K$  to je i osjetljivost na tlak gornjeg sloja membrane izraženija. Najmanja osjetljivost kod NF membrana rahle strukture može se objasniti i prisutnošću malenog broja velikih pora ( $> 0.9 \text{ nm}$ ), što potvrđuju VRP krivulje, koje nisu podložne promjenama pod utjecajem radnog tlaka. Nadalje, slijede RO membrane koje imaju srednju

vrijednost eksperimentalnih parametara i najmanje pore ( $0.67 - 0.75$  nm) koje također nisu podložne promjenama pod utjecajem tlaka. Najveće vrijednosti eksperimentalnih parametara imaju guste NF membrane koje ujedno imaju i srednju veličinu i količinu pora. Takve pore podložne su velikim promjenama pod utjecajem tlaka. Veličina pora prikazana je VRP krivuljama na slici 4.11, a podatci za efektivni broj pora dani su u tablici 4.15.



Slika 4.10. Usporedba ovisnosti  $\ln(J_w/p)$  o tlaku za tri membranske grupe.

Tablica 4.13: Eksperimentalne porozne karakteristike za tri membranske grupe

	$\alpha \times 10^4$	$\ln K$	$J_w (\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1})$ 8 bara	$J_w/\ln K$
XLE	96.2	1.857	41.94	22.6
NF90	206.8	2.138	49.43	23.1
HL	39.8	1.443	33.73	23.4

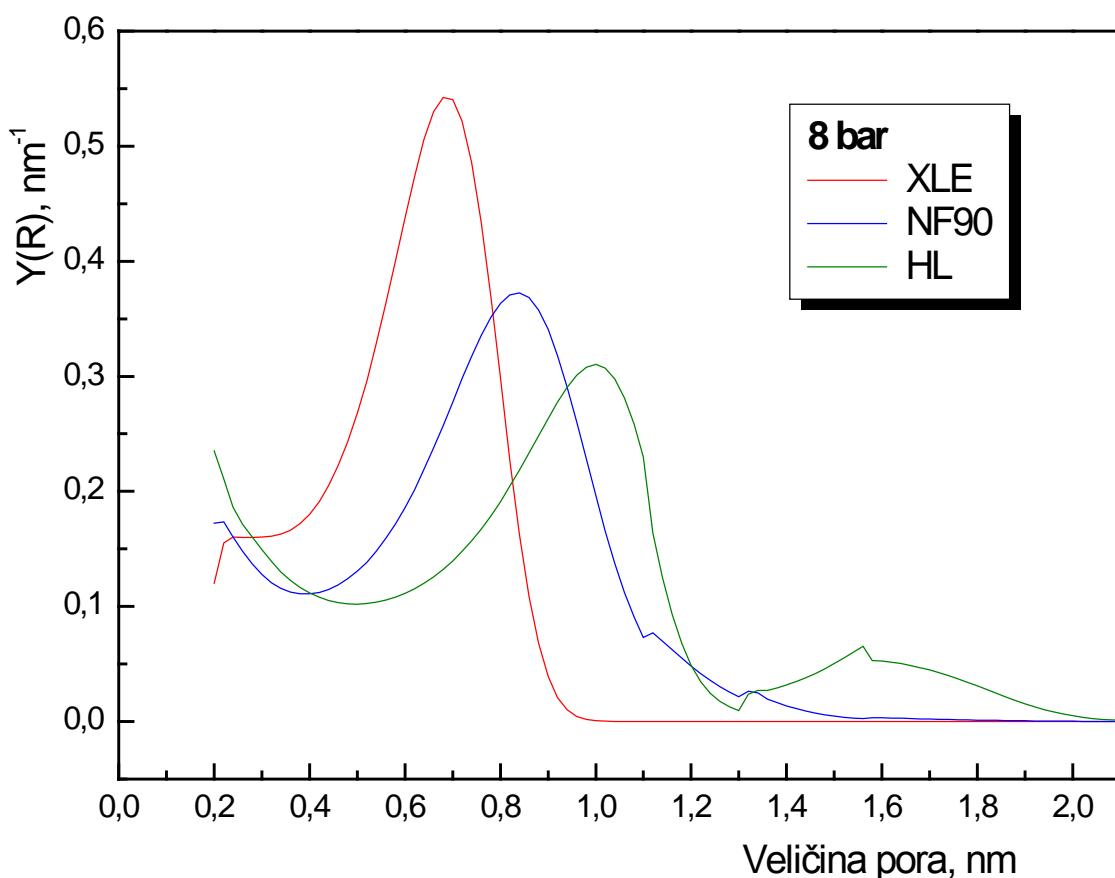
Prijašnji rezultati VRP krivulja i efektivnog broja pora ispitivanih membrana pomažu da se objasni priroda i važnost određivanja membranskih parametara i to posebice osjetljivost parametra  $\alpha$  koji povezuje ovisnost protoka vode i tlaka. Vrijednosti dobivenog parametra rastu od rahlih nanofiltracijskih do reverzno osmotskih membrana, a kod gustih nanofiltracijskih membrana posljedica je što je površinski selektivni sloj građen od polimerne mreže koji sadrži veliki broj pora. Zato osjetljivost te strukture na tlak ovisi o veličini, broju efektivnih pora i o samim svojstvima polimerne mreže.

U tablici 4.14 prikazani su faktori zadržavanja i protoci anorganskih soli ( $\text{NaCl}$  i  $\text{CaCl}_2$ ). Faktori zadržavanja anorganskih soli određivani su kako bi se provjerila nazivna svojstva. Evidentno je da reverzno osmotske membrane (npr. XLE) imaju veći faktor zadržavanja za obje soli od nanofiltracijskih membrana. Iako se u ovoj seriji nije radilo s  $\text{CaCl}_2$  sa XLE membranom u tablici 4.2 prikazano je za ESPA membranu da su faktori zadržavanja za reverzno osmotske membrane za obje soli slične. Dakle, razlike između zadržavanja  $\text{NaCl}$ -a i  $\text{CaCl}_2$  za te membrane jako su male, dok su kod nanofiltracijskih membrana razlike puno veće. Guste nanofiltracijske membrane imaju viši faktor zadržavanja za  $\text{NaCl}$  i  $\text{CaCl}_2$  od rahlih nanofiltracijskih membrana, ali nešto niži od reverzno osmotskih membrana što je i dokaz da se gусте NF membrane nalaze na samoj granici između RO i NF membrane. Testiranjem membrane s anorganskim solima utvrđen je mehanizam zadržavanja isključenjem naboja, što znači da su nanofiltracijske membrane različito nabijene (jače ili manje i uglavnom negativno), dok reverzno osmotske membrane nisu nabijene.

**Tablica 4.14:** Faktori zadržavanja i protoci anorganskih soli za tri membranske grupe

	XLE	NF90	HL
<b>NaCl</b>			
<b><math>PR / \text{g h}^{-1}</math></b>	48.24	48.31	42.60
<b><math>R_f</math></b>	0.972	0.855	0.574
<b>CaCl<sub>2</sub></b>			
<b><math>PR / \text{g h}^{-1}</math></b>	–	48.86	43.93
<b><math>R_f</math></b>	–	0.987	0.752

Različiti faktori zadržavanja anorganskih soli mogu se objasniti i pomoću veličinskih raspodjela pora (VRP krivulje) koje su prikazane na slici 4.11. Reverzno osmotske membrane imaju manje pore (oko 0.7 nm) od nanofiltracijskih membrana ( $> 0.8$  nm) što je jedan od razloga manjeg zadržavanja jednovalentnih iona. Kod dvovalentnih iona razlike su manje jer do izražaja dolazi nabijenost (uglavnom negativna) nanofiltracijskih membrana.



**Slika 4.11.** Prikaz razlike tipičnih VPR krivulja za tri membranske grupe pri 8 bara.

Svi ti nalazi i razvrstavanje membrana u tri grupe potvrđeno je i objašnjeno sa VRP krivuljama. Međutim, dobivene vrijednosti  $\alpha$  i grupiranje membrana pokazano ovdje zahtijeva još daljnju eksperimentalnu provjeru. Veličinske raspodjele pora pri tlaku od 8 bara prikazane su na slikama 4.3, 4.6 i 4.9, a izračunati efektivni broj pora prikazan je u tablici 4.15. Iz VRP krivulja uočljive su razlike između triju grupa u koje su razvrstane

ispitivane membrane. VRP krivulje za reverzno osmotske membrane (slika 4.3) pokazuju da su one bimodalne sa najviše pora veličine između 0.67–0.75 nm. Za razliku od reverzno osmotskih membrana, za rahle nanofiltracijske membrane dobivene su trimodalne VRP krivulje (slika 4.9) gdje se glavna veličina pora kreće između 0.90–0.96 nm i slijedi treći pik koji pokazuje da su prisutne i veće pore (1.56 nm). Za gусте nanofiltracijske membrane (slika 4.6) dobiveno je da se glavne pore nalaze u rangu od 0.78 do 0.84 nm.

Na slici 4.11 zorno su prikazane VRP krivulje za po jednu membranu iz svake grupe gdje se primjećuju razlike u veličini pora, količini prisutnih pora i također u širini VRP krivulja. Dakle, reverzno osmotske membrane imaju najmanje pore, slijede gусте i rahle nanofiltracijske membrane.

Također se primjećuje razlika u visini pojedinih VRP krivulja. Najveći maksimum dobiven je za reverzno osmotsku membranu ( $0.54 \text{ nm}^{-1}$ ) pa slijedi gusta ( $0.37 \text{ nm}^{-1}$ ) i rahla nanofiltracijska membrana ( $0.31$  i  $0.066 \text{ nm}^{-1}$ ). U tablici 4.15 navedene su vrijednosti za efektivni broj pora ispitivanih membrana i dobivena je ista razlika. Efektivni broj pora smanjuje se od reverzno osmotskih do rahlih nanofiltracijskih membrana kao što i pada visina maksima na VRP krivuljama.

Kod rahlih nanofiltracijskih membrana koje su trimodalne, koje uz srednje veličine pora sadrže i značajne velike pore (1.3 – 2 nm), protok vode koji prevladava određen je velikim porama. Velike pore se pod utjecajem tlaka skupe i tako blago utječu na manji pad protoka vode i na kraju se dobiva mala vrijednost za parametar  $\alpha$ . Utjecaj tlaka najjači je kod gustih NF membrana, jer gornji selektivni sloj sadrži puno pora srednjih veličina. Znatno povećanje tlaka smanjuje i veličinu srednjih pora i protok vode, a ishod toga je visoka vrijednost parametra  $\alpha$ . Površinski selektivni sloj reverzno osmotskih membrana prilično je kompaktan i sadrži velik broj uskih pora. Njihova veličina ne može biti bitno smanjena sa utjecajem tlaka zbog otpora već skupljene čvrste polimerne matrice. Rezultat toga bi bile male promjene protoka vode i mala osjetljivost parametara tih membrana.

Pokazano je [35] da se protok vode kod visokih tlakova može povećati zbog otvaranja velikog broja zatvorenih pora koje tada postaju aktivne pore, tj. povećava se efektivni broj pora. Oba efekta zajedno rezultirat će sa srednjom vrijednosti parametra  $\alpha$ .

**Tablica 4.15:** Efektivni broj pora i protok kroz jednu poru za tri membranske grupe

	$N \cdot 10^{16}$ $\text{m}^{-2}$	$J_w/N$ $10^{-16} \text{ L h}^{-1}$
<b>XLE</b>	2.316	18.11
<b>NF90</b>	1.354	36.51
<b>HL</b>	0.493	68.42

U tablici 4.15 prikazane su vrijednosti efektivnog broja pora i omjera protoka i efektivnog broja pora za sve tri membranske grupe. Efektivni broj pora raste od rahlih nanofiltracijskih do reverzno osmotskih membrana, tj. primjećuje se da reverzno osmotske i guste nanofiltracijske membrane imaju puno više pora od rahlih nanofiltracijskih membrana. Omjer  $J_w/N$  ukazuje nam na veličinu pora u membranskom površinski selektivnom sloju i govori o protoku vode kroz jednu poru i dobiveno je da je obrnuto proporcionalan porastu efektivnog broja pora. To je i logično budući da VRP krivulje govore o tome da rahle nanofiltracijske membrane (npr. HL) imaju najšire i najveće pore, a reverzno osmotske membrane (npr. XLE) imaju najmanje pore.

U disertaciji su testirane reverzno osmotske – XLE, ESPA i ULP i nanofiltracijske – NF90, NF270, HL i DK membrane. Košutić i ostali [36] odredili su eksperimentalne porozne parametre  $\alpha$  i  $\ln K$  iz ovisnosti protoka vode za ispitivane membrane u ovisnosti o tlaku. Dobiveni parametri govore da tlak više ili manje utječe na svojstva površinski selektivnog sloja. Porozni parametar  $\alpha$  predstavlja mjernu osjetljivost strukture površinski selektivnog sloja na tlak, dok  $\ln K$  ovisi o debljini selektivnog membranskog sloja, viskoznosti vode, veličini pora, te njihovoј zakrivljenosti. Prikazane vrijednosti za parametar  $\alpha$  pokazale su različita svojstva površinski selektivnog sloja ispitivanih membrana i osnova su za podjelu membrana u tri grupe: reverzno osmotske, guste i rahle nanofiltracijske membrane. Najniže vrijednosti za  $\alpha$ , do  $50 \cdot 10^{-4}$ , predstavljaju rahle nanofiltracijske membrane (HL, DK i TS80). Niske vrijednosti ukazuju da takve membrane, vjerojatno s najvećim porama, imaju površinski selektivni sloj koji je najmanje osjetljiv na utjecaj tlaka. Nešto veće vrijednosti, oko  $100 \cdot 10^{-4}$ , dobivene su za ispitivane

reverzno osmotske membrane (HR95, ESPA, XLE i TFC-S) koje očekivano imaju najmanje pore u selektivnom sloju. Najstrmiji nagib, tj. visoke vrijednosti, vrijednosti za  $\alpha$  oko  $200 \cdot 10^{-4}$ , koje govore o najosjetljivijem površinski selektivnom sloju, dobivene su za gусте nanofiltracijske membrane (NF90 i NF270) koje se nalaze na granici između nanofiltracijskih i reverzno osmotskih membrana.

#### **4.1.5. Ponovljivost rezultata karakterizacije**

Ponovljivost rezultata jako je bitna u znanstvenom istraživanju, a ovdje se misli na ponovljivost VRP krivulja i efektivnog broja pora iz čega se može vidjeti da li membrane tijekom vremena doživljavaju promjene u poroznoj strukturi ili drugim riječima, kojom brzinom degradiraju, što je uobičajena karakteristika polimernih materijala. U ovom poglavlju bit će prikazani rezultati za XLE, NF90 i HL membrane jer su te membrane korištene za daljnje istraživanje. Ponovljivost je praćena na 4 uzorka, osim za 5 uzoraka XLE membrane u razdoblju od 16 mjeseci.

Membrane koje su ovdje korištene skladištene su u laboratoriju na mračnom mjestu, hermetički zatvorene, bez doticaja sa zrakom. Kontakt sa zrakom bio je kratkotrajan, isključivo prilikom uzimanja uzorka.

##### **4.1.5.1. XLE membrana**

U tablici 4.16 prikazan je interval rada i efektivni broj pora za pojedine serije za XLE membrane, a na slici 4.12 prikazane su promjene na VRP krivuljama s vremenom rada i stajanja membrane.

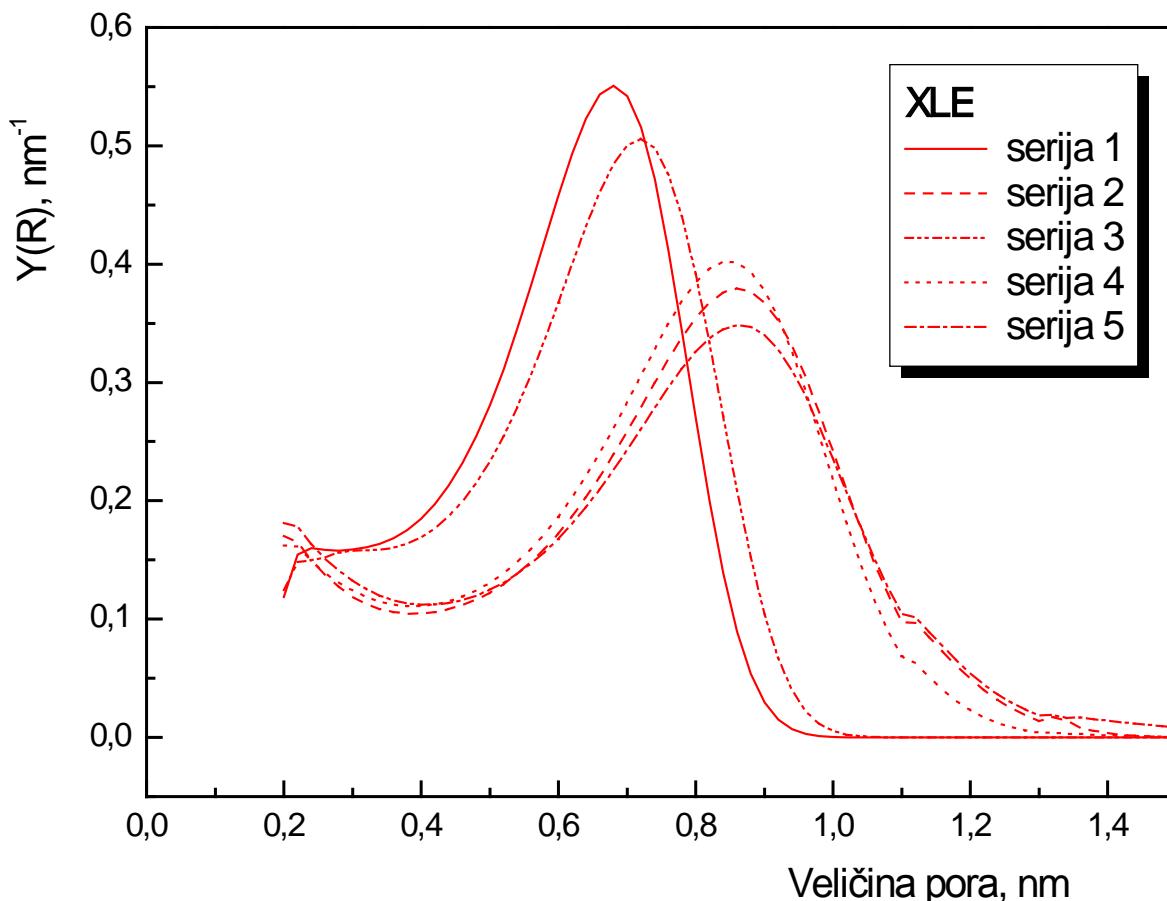
Za XLE membranu rađeno je 5 serija pokusa. Za sve serije dobivene su bimodalne krivulje (slika 4.12). Primjećuje se da je za seriju 1 i 3 podudarnost dobra (pomak za 0.04 nm prema većim porama). Kod serije 2, 4 i 5 pojavio se pomak maksimuma za prosječno 0.15 nm. Za te serije centralni radijus kreće se oko 0.86 nm. Dakle, može se zaključiti da se kod XLE membrane centralni radijus kreće u rasponu od 0.68 do 0.86 nm.

**Tablica 4.16:** Prikaz efektivnog broja pora za XLE membranu u ovisnosti o seriji rada

Membrana	Serija	Interval rada	$N \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$
XLE	1	30.03.2005. – 10.05.2005.	2.316
	2	06.10.2005. – 09.11.2005.	0.827
	3	26.10.2005. – 14.12.2005.	1.746
	4	16.11.2005. – 09.01.2006.	1.042
	5	16.03.2006. – 19.07.2006.	1.130

I dalnjim istraživanjima potvrđilo se da veličina pora kod XLE membrana nije iznad 0.86 nm i time je definitivno potvrđeno da se radi o reverzno osmotskoj membrani, ali da dolazi do promjena pri veličini pora sa stajanjem membrana. Iako su membrane minimalno u kontaktu sa zrakom vjerojatno dolazi do lagane degradacije polimernog materijala.

Serijs 1, 2 i 3 rađene su jedna za drugom. Iz VRP krivulja i efektivnog broja pora serije 1 i 3 primjećuje se da je došlo do pomaka za 0.04 nm, ali je ujedno došlo i do pada efektivnog broja pora za  $0.570 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ , kao što je prikazano u tablici 4.16. Serija 2 i 3 rađene su u isto vrijeme. Međutim, rezultati su bitno drugačiji, zato što je došlo do velikog pomaka veličine pora za 0.31 nm i do značajnog pada efektivnog broja pora (za  $1.489 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ ) pa je moguće da je došlo ili do eksperimentalne pogreške ili do naglog propadanja i oštećenja membrane.



Slika 4.12. Prikaz ponovljivosti VRP krivulja za XLE membrane pri tlaku od 8 bara.

#### 4.1.5.2. NF90 membrana

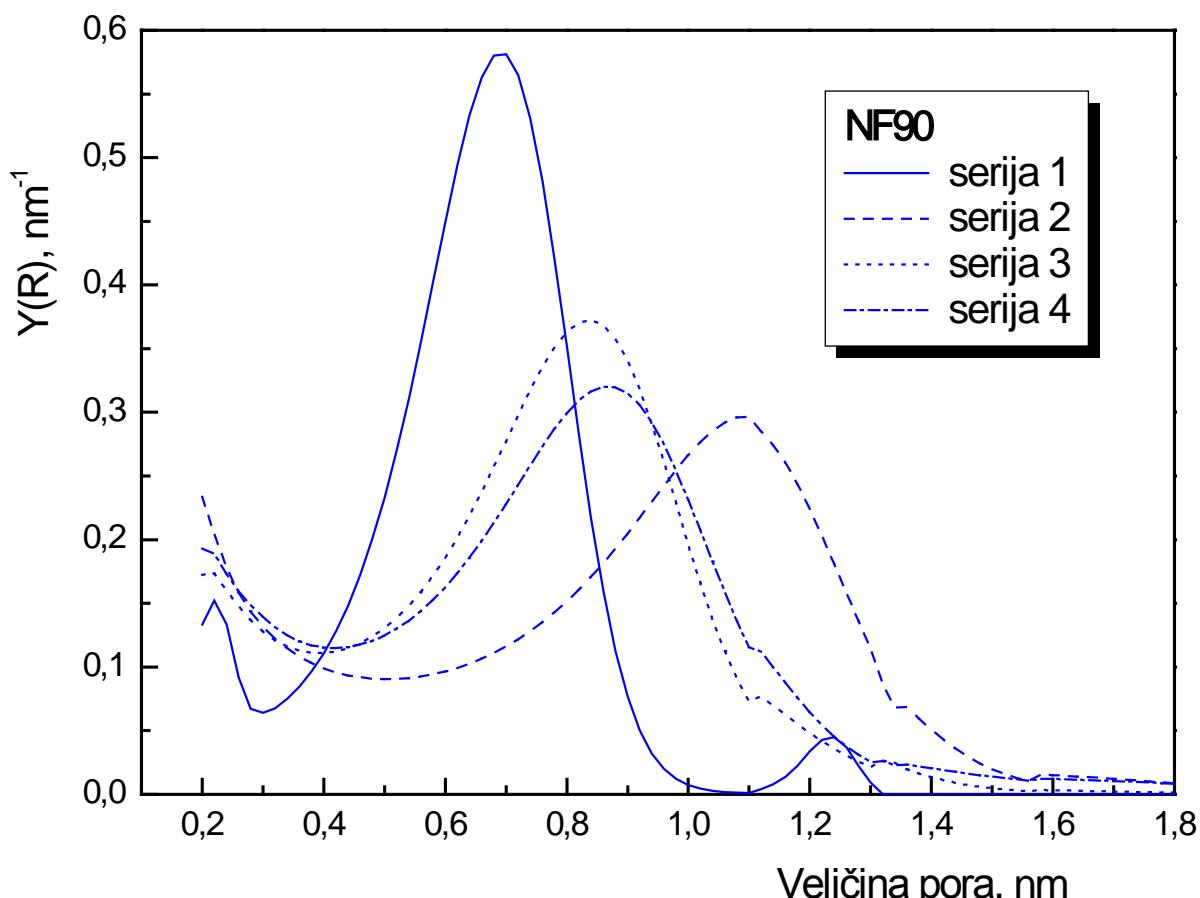
U tablici 4.17 prikazane su promjene efektivnog broja pora za gustu nanofiltracijsku NF90 membranu u ovisnosti o seriji i intervalu rada, a na slici 4.13 prikazane su VRP krivulje za gustu nanofiltracijsku membranu. Za tu membranu dobivene su pore veličine od 0.69 do 1.24 nm, s time da je za sve serije osim za seriju 1 dobivena bimodalna VRP krivulja. Za seriju 1 dobivena je trimodalna krivulja s glavnim maksimumom pri 0.69 nm i puno manjim brojem pora pri 1.24 nm.

To se ujedno dokazalo i efektivnim brojem pora koji je za seriju 1 preko  $2 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ . Trimodalna krivulja nije tipična za gustu nanofiltracijsku NF90 membranu. Za seriju 2 dobiveno je da je većina pora smještena oko 1.09 nm i efektivni broj pora  $0.626 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ . To također nisu tipični podatci za NF90 membranu.

**Tablica 4.17:** Prikaz efektivnog broja pora za NF90 membranu u ovisnosti o seriji rada

Membrana	Serija	Interval rada	$N \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$
NF90	1	30.03.2005. – 10.05.2005.	2.291
	2	06.10.2005. – 09.11.2005.	0.626
	3	16.11.2005. – 09.01.2006.	1.354
	4	16.03.2006. – 19.07.2006.	1.136

Tipične VRP krivulje za NF90 membranu (serija 3 i 4) razlikuju se vrlo malo. Razlika u veličini pora je  $0.03 \text{ nm}$ , a u efektivnom broju pora  $0.218 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ .

**Slika 4.13.** Prikaz ponovljivosti VRP krivulja za NF90 membrane pri tlaku od 8 bara.

Utjecaj na ovakve rezultate može imati i tlačna obrada jer se pokazalo da su guste nanofiltracijske membrane najosjetljivije na tlak. Tlačna obrada serije 1 bila je 25 bara, a za treću i četvrtu seriju 22 bara, odnosno 21 bar. Vrijeme tlačne obrade bilo je približno isto.

#### **4.1.5.3. HL membrana**

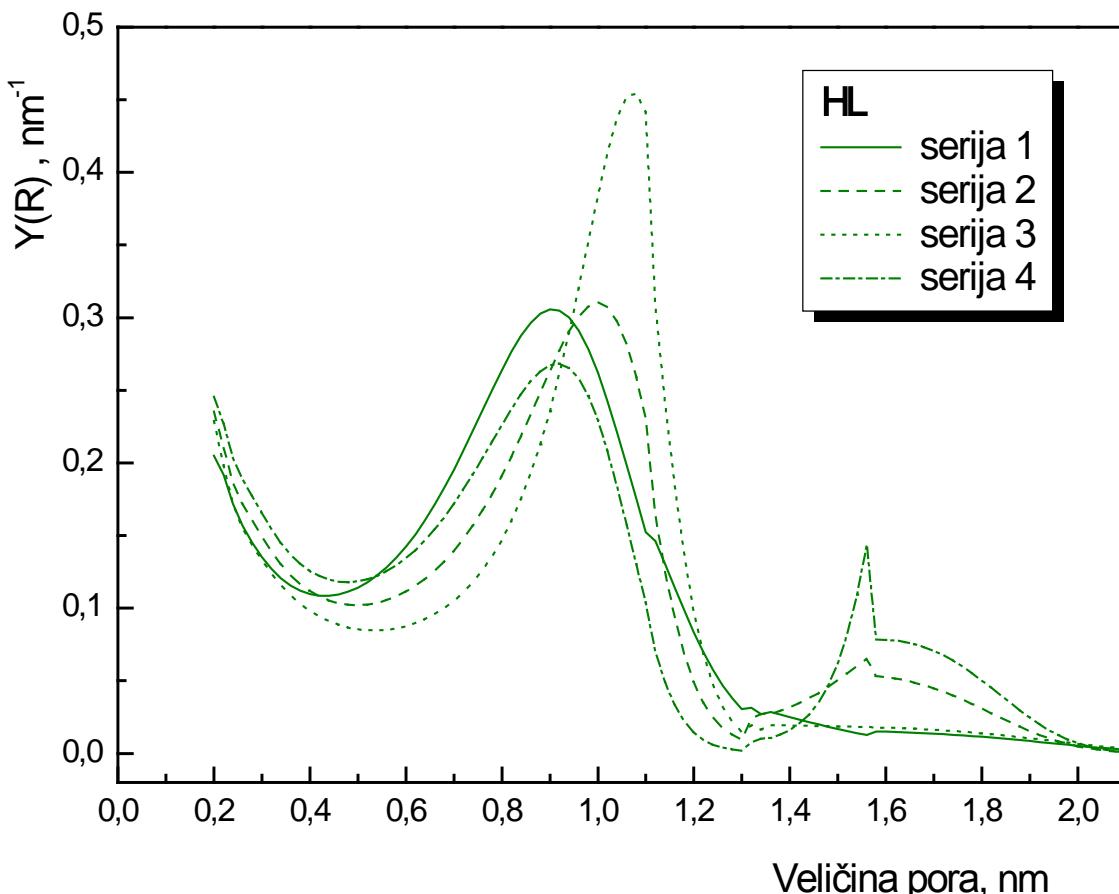
HL membrana je tipična rahlja nanofiltracijska membrana. U tablici 4.18 prikazane su promjene efektivnog broja pora, a na slici 4.14 prikazane su promjene VRP krivulja za istu membranu s intervalom rada.

**Tablica 4.18:** Prikaz efektivnog broja pora za HL membranu u ovisnosti o seriji rada

Membrana	Serija	Interval rada	$N \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$
<b>HL</b>	1	30.03.2005. – 10.05.2005.	0.519
	2	26.10.2005. – 14.12.2005.	0.493
	3	16.11.2005. – 09.01.2006.	0.409
	4	16.03.2006. – 19.07.2006.	0.395

Tipične VRP krivulje za HL membranu su trimodalne krivulje iz serije 2 i 4. Prvi pik nalazi se između 0.90 i 1.07 nm, a drugi na 1.56 nm. Kod HL membrane ne dolazi do značajne razlike u širini raspodjele, a također niti u visini pikova (osim serije 3).

Dakle, kod HL membrane dolazi do konstantnog pomicanja glavnog pika u lijevo ili desno i do pada efektivnog broja pora sa starenjem membrane.



**Slika 4.14.** Prikaz ponovljivosti VRP krivulja za HL membrane pri tlaku od 8 bara.

Na početku ovog poglavlja bilo je riječi o osjetljivosti površinski selektivnog sloja membrane na tlak. Iz tablica 4.16–4.18 može se dobro vidjeti taj utjecaj, jer u serijama koje su prikazane različiti su bili tlakovi za tlačnu obradu, a i vrijeme tlačne obrade. Tlakovi koji su korišteni za ova ispitivanja kretali su se od 21 do 25 bara u trajanju od 4 do 9 sati.

U rezultatima se prikazalo da je HL membrana najmanje osjetljiva na tlak, dok je NF90 najosjetljivija. Ako se pogleda tablica može se zaključiti da to odgovara gore navedenim tvrdnjama, jer se efektivni broj pora za HL membranu ne mijenja drastično, dok se za NF90, a čak i za XLE, efektivni broj pora mijenja ( $0.6 \cdot 10^{16} - 2.2 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ ). Iz ovih rezultata moglo bi se zaključiti da starenje membrane, kvaliteta skladištenja utječu na promjenu poroznih karakteristika i da je vjerojatno došlo do mikrobiološkog propadanja. Budući da Dow-Filmtec predlaže da se membrane u obliku ravnih platičkih čuvaju na hladnom i tamnom mjestu (hladnjak), novi set membrane stavljen je u hladnjak kako bi se ispitao utjecaj skladištenja na svojstva membrane. Naravno za to je potrebno određeno vrijeme pa

se u ovoj disertaciji ne može prikazati, a osim toga riječ je o novom membranskom produktu čiji je protok nekoliko puta veći. Također važan korak pri karakterizaciji ima i tlačna predobrada. Rezultati ponovljivosti karakterizacije koji su ovdje prikazani rađeni su pri različitim vremenima i tlakovima obrade. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da je bitno koristiti isto vrijeme i isti tlak za tlačnu predobradu. Za daljnja ispitivanja, koja ne mogu biti ovdje prikazana, radit će se 24 sata pri tlaku od 15 bara.

#### **4.1.6. Površinski selektivni sloj**

Poliamidne kompozitne membrane najčešće su korištene membrane u reverznoj osmozi i nanofiltraciji. Gusti, ali tanki površinski selektivni sloj, često nabijen, kod kompozitne membrane napravljen je na mikroporoznoj podlozi (najčešće polisulfon) s međufaznom polimerizacijom. Ultratanki film (*skin*), debljine znatno ispod 0.5 mikrona, brzo je formiran na međufazi i ostaje pričvršćen za podlogu. Struktura i svojstva gustog sloja, tj. permeabilnost i zadržavanje raznih otopljenih tvari, kontroliraju svojstva kompozitne membrane. Ekstremna tankoća površinski selektivnog sloja, koja je ključ uspjeha kompozitnih membrana, predstavlja glavnu prepreku za shvaćanje njihove strukture i rada, jer mnoge tehnike karakterizacije nisu primjenljive za tako tanku strukturu. Nedavni razvoj u teoriji transporta kod reverzno osmotskih i nanofiltracijskih membrana povećao je važnost određenih znanja u karakterizaciji površinski selektivnog sloja [154]. Međutim, neka svojstva gustog sloja, kao što su naboj, hidrofobnost i nedavno debljina mogu se odrediti. Pripremom kompozitnih membrana postupkom međufazne polimerizacije Wun i ostali [28] pokazali su da je povećanjem koncentracije monomera ili reakcijskog vremena selektivni sloj deblji posljedica čega je niži protok i veće zadržavanje.

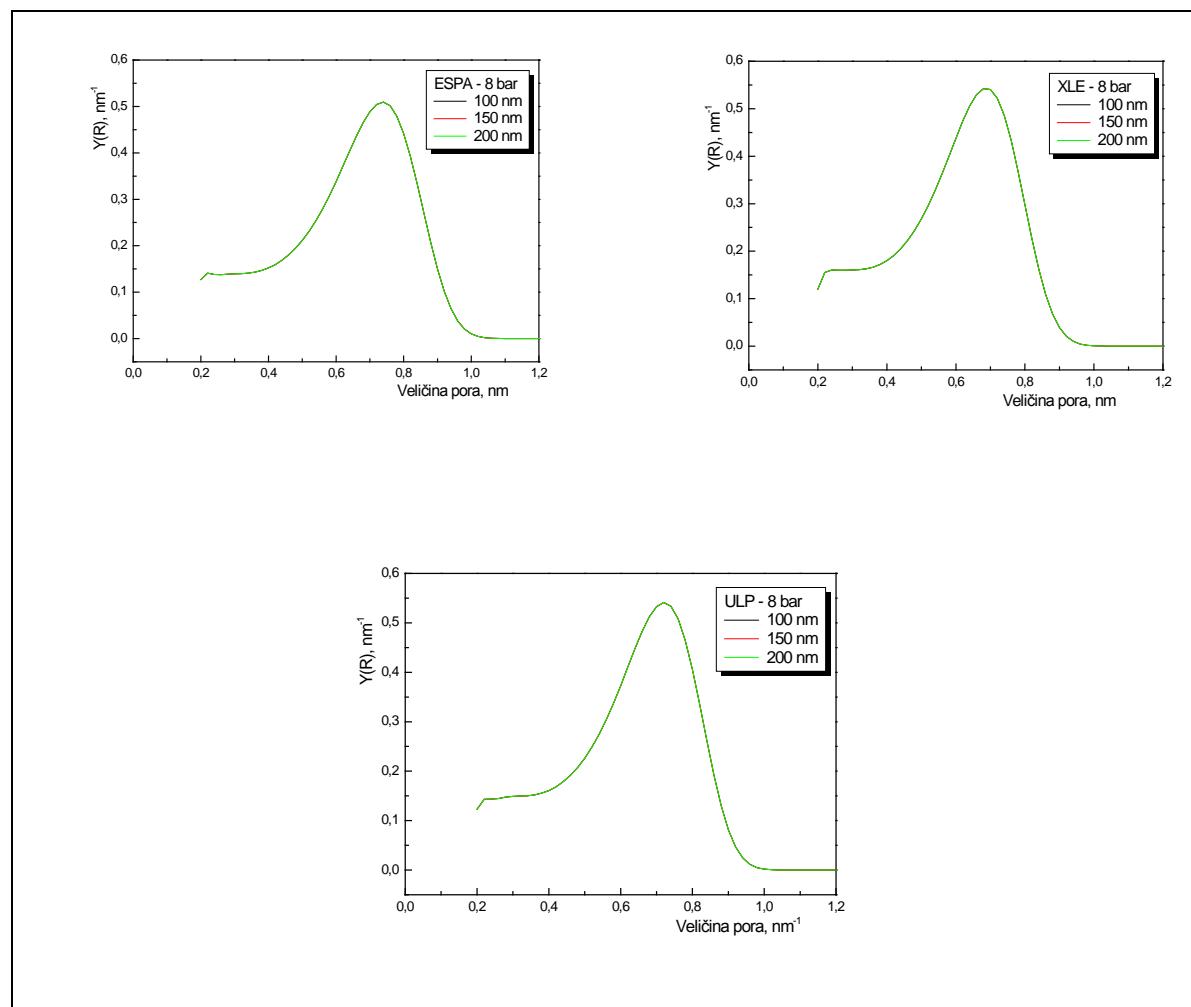
U prijašnjim teorijskim modelima za kompozitne membrane površinski selektivni sloja smatrao se kao ravnomjerni gusti sloj s definiranom debljinom i koji sadrži jednoliki fiksni naboj. Debljina gustog sloja postala je jedna od najvažnijih mjera za opis karakteristika membrana, posebno permeabilnost vode. Bowen i ostali [154] prvi su pokazali i napomenuli da zadržavanje otopljenih tvari ne ovisi o debljini membrane i da je odnos efektivne debljine membrane i membranske poroznosti korišten za opis karakteristika nanofiltracijskih membrana proizvoljan parametar koji se namješta, i koji ima ograničeno slaganje sa strukturnim svojstvima membrane.

Freger [45] je pronašao da poliamidni površinski selektivni sloj kompozitnih membrana nije homogena struktura, već jako nejednolik, s jasnom granicom između dva sloja u površinski selektivnom sloju koji je područje visoke gustoće polimera i zbog toga predstavlja uistinu gustu prepreku. Posljedica toga je teškoća određivanja debljine površinski selektivnog sloja. Dakle, poroznost površinski selektivnog sloja ostaje najvažnije svojstvo za karakteriziranje membrane i kontroliranje ponašanja zadržavanja.

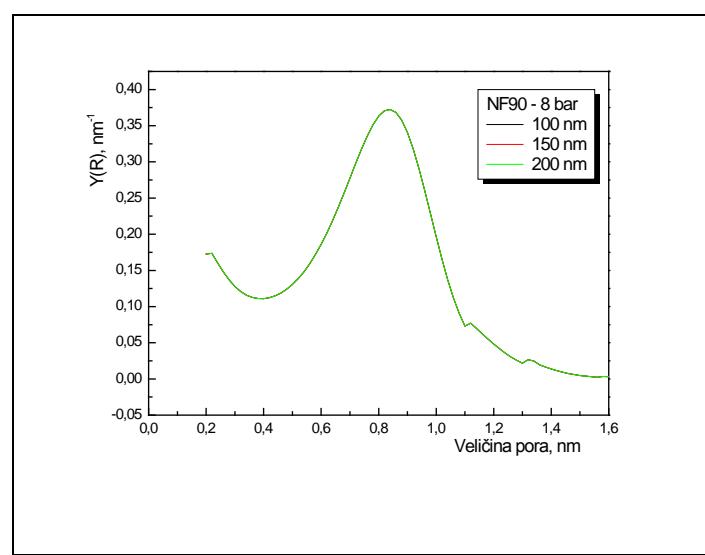
Mi i ostali [48] izračunali su debljinu površinski selektivnog sloja komercijalnih NF/RO membrana pomoću RBS podataka. Za membrane ESNA, TFCS i druge dobivene su debljine od 48 do 231 nm ovisno o membrani.

U ovoj disertaciji korištena je modificirana indirektna metoda za određivanje veličine pora i veličinske raspodjele pora bazirane na "SF–PF" modelu koji su predložili Matsuura i Sourirajan, a koristili Kaštelan–Kunst i ostali [72]. Prepostavka koja se koristi u ovom modelu debljina je površinski selektivnog sloja. Autori su koristili debljinu od 2.0 nm. Freger [45] navodi da je ukupna debljina površinski selektivnog sloja visokoprotočnih RO membrana 200 – 300 nm. Freger također navodi da je debljina površinski selektivnog sloja piperazinskih membrana puno manja od RO membrana i iznosi 20 – 50 nm.

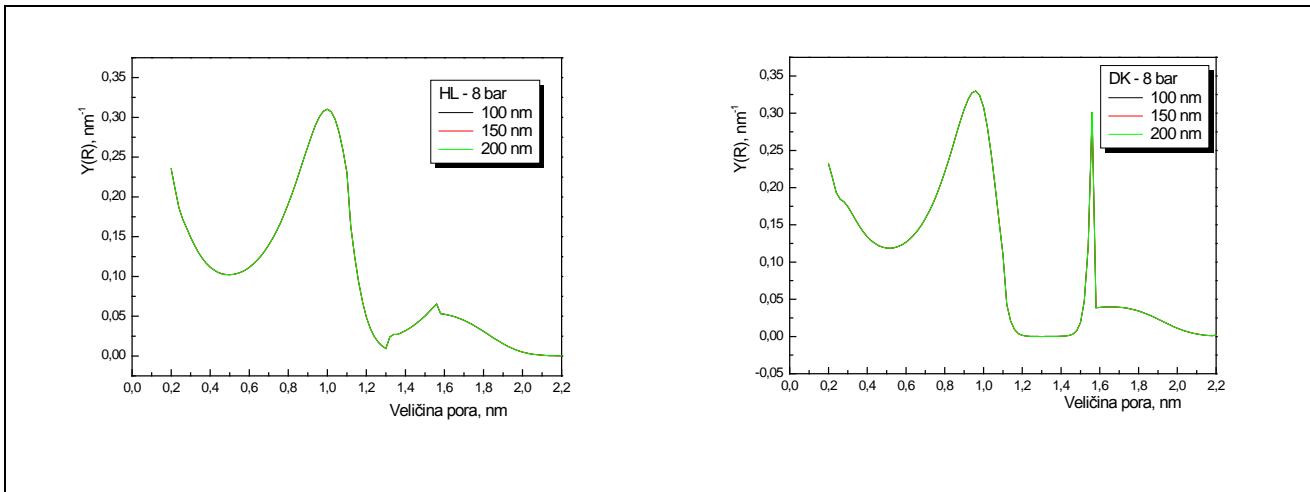
Zbog toga je isproban proračun s različitim debljinama površinski selektivnog sloja. Budući da Freger navodi da ukupna debljina površinskog sloja nije odgovorna za svojstva membrane, isproban je proračun još sa debljinom od 100 i 150 nm. Na slikama 4.15–4.17 prikazane su VRP krivulje za ispitivane membrane pri navedenim debljinama površinski selektivnog sloja, a u tablici 4.19 navedeni su dobiveni efektivni brojevi pora za iste uvjete.



**Slika 4.15.** VRP krivulje za reverzno osmotske membrane za debljinu površinski selektivnog sloja od 100, 150 i 200 nm.



**Slika 4.16.** VRP krivulje za gustu nanofiltracijsku membranu za debljinu površinski selektivnog sloja od 100, 150 i 200 nm.



**Slika 4.17.** VRP krivulje za rahle nanofiltracijske membrane za debljinu površinski selektivnog sloja od 100, 150 i 200 nm.

**Tablica 4.19:** Efektivni broj pora za ispitivane membrane pri ispitivanim debljinama površinski selektivnog sloja

Membr. $\delta / \text{nm}$	ESPA $N (10^{16} \text{ m}^{-2})$	XLE $N (10^{16} \text{ m}^{-2})$	ULP $N (10^{16} \text{ m}^{-2})$	NF90 $N (10^{16} \text{ m}^{-2})$	HL $N (10^{16} \text{ m}^{-2})$	DK $N (10^{16} \text{ m}^{-2})$
100	0.579	1.158	0.181	0.677	0.246	0.149
150	0.869	1.737	0.271	1.015	0.370	0.224
200	1.159	2.316	0.362	1.354	0.493	0.299

Dodatne debljine površinski selektivnog sloja koje su uzete u proračun (100 i 150 nm) uzete su iz razloga što Freger [45] navodi da je za svojstva površinski selektivnog sloja zaslužan jedan dio od ukupne debljine 200 – 300 nm (RO membrane) ili 20 – 50 nm (piperazin NF membrane). Iz dobivenih rezultata primjećuje se da debljina površinski selektivnog sloja ne utječe na veličinsku raspodjelu pora, tj. na veličinu pora (VRP krivulje za ispitivane membrane potpuno su identične za navedene debljine). Međutim, primjećuje se da dolazi do nekih promjena. Dobiven je rast efektivnog broja pora s porastom debljine gornjeg sloja za sve ispitivane membrane. U prilogu 8.3–8.6 prikazani su eksperimentalni podatci za određivanje VRP krivulja i efektivnog broja pora pri debljini površinski selektivnog sloja  $\delta=100, 150$  i  $200$  nm.

## 4.2. ISPITIVANJE S OTOPINAMA VETERINARSKIH ANTIBIOTIKA

Na prije opisani način provedena analiza poroznih karakteristika ispitivanih membrana može poslužiti pri tumačenju mehanizma zadržavanja za određene sustave membrana–otopina. Stoga je drugi cilj ove disertacije bio ispitati mogućnost membranskog zadržavanja veterinarskih antibiotika iz modelnih voda farmaceutske tvrtke, utvrditi učinkovitost zadržavanja za ispitivane membrane te pronaći optimalne membrane i radne uvjete za ispitivanje na pilot postrojenju s realnim otpadnim vodama.

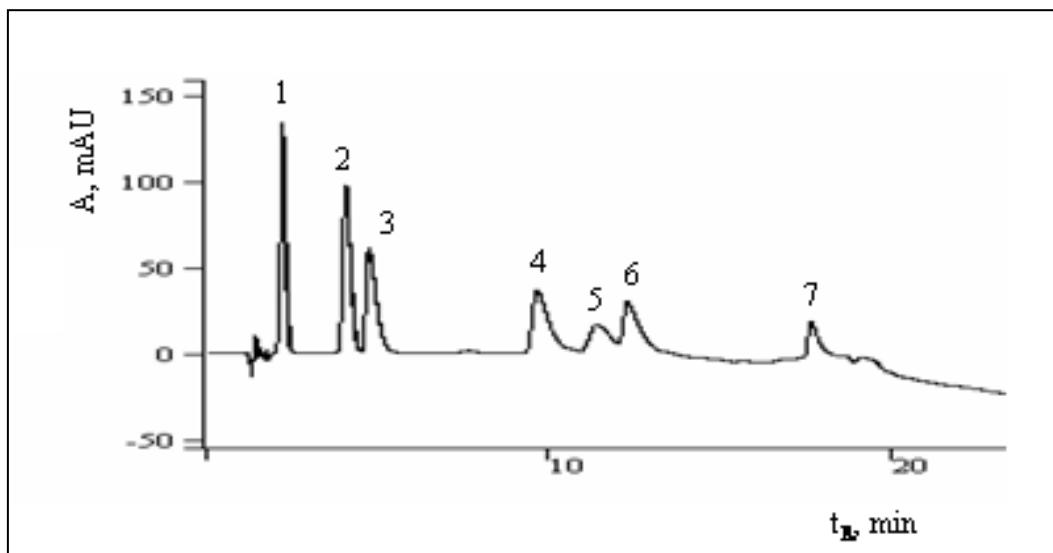
Za ispitivanje zadržavanja veterinarskih antibiotika odabrana je jedna reverzno osmotska membrana (XLE) i dvije nanofiltracijske membrane (NF90 i HL). Sve membrane su visokoprotočne. Npr. NF90 se našla kao pogodna membrana jer ima nešto veći protok što u dalnjem istraživanju može biti jako važno. Veći protok membrane znači i manja potrošnja energije što povlači za sobom i manje operativne troškove za uklanjanje veterinarskih antibiotika.

Prvi korak u ispitivanju membrane s veterinarskim antibioticima bilo je ispitivanje s binarnim otopinama. Binarna otopina je otopina u kojoj je otopljen antibiotik u demineraliziranoj vodi u koncentraciji od 10 ppm. Ispitivalo se sedam veterinarskih antibiotika (tablica 3.11). Fizikalno–kemijske karakteristike veterinarskih antibiotika dane su u tablici 3.9, a u tablici 3.10 prikazane su formule istih tvari. Dakle, glavne karakteristike ispitivanih tvari su relativno velika molekulska masa u rangu od 214 do 590 g mol<sup>-1</sup>, logK<sub>ow</sub> vrijednosti koje se kreću u rasponu od -2.87 do 1.99 i njihov oblik.

S binarnim otopinama dobiven [95] je visok faktor zadržavanja za ispitivane membrane, čime je dokazano da su komponente s velikim molekulskim masama uspješno uklonjene reverzno osmotskim membranama. Zadržavanje s nanofiltracijskom NF90 membranom je također visoko, dok rahla nanofiltracijska HL membrana uklanja dobro molekule s velikim molekulskim masama, ali se zadržavanje manjih tvari smanjuje sa smanjenjem molekulske mase. Svi ovi rezultati sugeriraju veličinu veterinarskih antibiotika i veličinu pora kao mehanizam zadržavanja. Prema tome može se zaključiti da je u slučaju RO membrana temeljni mehanizam koji kontrolira prijenos tvari kroz membranu zadržavanje čestica po veličini. Pore u poliamidnom površinski selektivnom sloju reverzno osmotskih membrana dovoljno su male da ne propuste znatno veće molekule veterinarskih antibiotika. Čini se da u ovom slučaju ostali mehanizmi zadržavanja, električno

(Donnanovo) isključenje, te efekt nekih fizikalno-kemijskih faktora ne utječu na zadržavanje tvari.

U tablicama 4.20–4.25 prikazani su faktori zadržavanja ispitivanih reverzno osmotskih i nanofiltracijskih membrana za šest različitih modelnih otopina. Modelne otopine pripremljene su u demineraliziranoj i vodovodnoj vodi. Ispitivane su modelne vode samo sa sedam veterinarskih antibiotika i s otopljenim raznim solima i organskim tvarima. Takvim radom pokušalo se simulirati uvjete realne otpadne vode i vidjeti utjecaj raznih organskih i anorganskih tvari na zadržavanje veterinarskih antibiotika. Koncentracije ispitivanih tvari određene su tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti. Na slici 4.18 prikazan je kromatogram pomoću kojeg su detektirani ispitivani veterinarni antibiotici, a u prilogu na slikama 8.7–8.13 prikazani su kromatogrami za sve smjese iz kojih su se određivale koncentracije na ulazu i u permeatu.



**Slika 4.18.** Kromatogram za smjesu veterinarskih antibiotika sniman kod  $\lambda=280$  nm i uvjete navedene u tablici 3.1.

Pokretna faza: 0.01 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ :acetonitril, gradijent konačni

1—sulfagvanidin (SGUAN); 2—sulfadiazin (SDIAZ); 3—sulfadimidin (SDIMI);  
 4—oksitetraçiklin (OTC); 5—penicilin G/prokain (PGP); 6—trimetoprim (TMP);  
 7—enrofloksacin (ENRO)

**Tablica 4.20:** Faktori zadržavanja 1. modelne otopine veterinarskih antibiotika otopljenih u demineraliziranoj vodi

Membrane Antibiotici	XLE %	NF90 %	HL %
<b>SGUAN</b>	100	100	21.64
<b>SDIAZ</b>	100	100	46.94
<b>SDIMI</b>	100	100	76.25
<b>OTC</b>	100	100	100
<b>PGP</b>	100	100	100
<b>TMP</b>	100	100	100
<b>ENRO</b>	100	100	100

**Tablica 4.21:** Faktori zadržavanja 2. modelne otopine veterinarskih antibiotika otopljenih u demineraliziranoj vodi

Membrane Antibiotici	XLE %	NF90 %	HL %
<b>SGUAN</b>	100	100	15.65
<b>SDIAZ</b>	100	100	68.59
<b>SDIMI</b>	100	100	88.61
<b>OTC</b>	100	100	100
<b>PGP</b>	100	100	100
<b>TMP</b>	100	100	100
<b>ENRO</b>	100	100	100

**Tablica 4.22:** Faktori zadržavanja 3. modelne otopine veterinarskih antibiotika otopljenih u demineraliziranoj vodi

Membrane Antibiotici	XLE %	NF90 %	HL %
<b>SGUAN</b>	100	100	27.89
<b>SDIAZ</b>	100	100	85.54
<b>SDIMI</b>	100	100	90.54
<b>OTC</b>	100	100	100
<b>PGP</b>	100	100	100
<b>TMP</b>	100	100	100
<b>ENRO</b>	100	100	100

**Tablica 4.23:** Faktori zadržavanja 4. modelne otopine veterinarskih antibiotika otopljenih u vodovodnoj vodi

Membrane Antibiotici	XLE %	NF90 %	HL %
<b>SGUAN</b>	100	100	26.00
<b>SDIAZ</b>	100	100	86.89
<b>SDIMI</b>	100	100	93.64
<b>OTC</b>	100	100	100
<b>PGP</b>	100	100	100
<b>TMP</b>	100	100	100
<b>ENRO</b>	100	100	100

**Tablica 4.24:** Faktori zadržavanja 5. modelne otopine veterinarskih antibiotika otopljenih u vodovodnoj vodi

Membrane Antibiotici	XLE %	NF90 %	HL %
<b>SGUAN</b>	100	100	34.87
<b>SDIAZ</b>	100	100	85.57
<b>SDIMI</b>	100	100	87.44
<b>OTC</b>	100	100	100
<b>PGP</b>	100	100	100
<b>TMP</b>	100	100	100
<b>ENRO</b>	100	100	100

**Tablica 4.25:** Faktori zadržavanja 6. modelne otopine veterinarskih antibiotika otopljenih u vodovodnoj vodi

Membrane Antibiotici	XLE %	NF90 %	HL %
<b>SGUAN</b>	100	100	37.63
<b>SDIAZ</b>	100	100	90.34
<b>SDIMI</b>	100	100	93.84
<b>OTC</b>	100	100	100
<b>PGP</b>	100	100	100
<b>TMP</b>	100	100	100
<b>ENRO</b>	100	100	100

Zadržavanje i ponašanje učinkovitosti nanofiltracijskih membrana bitno se razlikuje od RO membrana, ali i međusobno. Pri uklanjanju veterinarskih antibiotika iz binarnih i modelnih otopina NF90 membrana pokazala se, zbog manjih pora i njihove povoljnije raspoloženja, bitno efikasnija od HL membrane.

Dokazano je da reverzno osmotska XLE i nanofiltracijska NF90 membrana pokazuju 100 %-tnu učinkovitost za uklanjanje veterinarskih antibiotika. To je i razumljivo jer se radi o relativno velikim molekulama (tablica 3.10), a i navedene membrane imaju pore manje od 1 nm. Jedino rahlja nanofiltracijska HL membrana ne uklanja manje sulfonamide potpuno. Zadržavanje sulfonamida je nešto veće u modelnim otopinama nego u binarnim. To se može pripisati prisutnosti kalcija (tvrdota vode) koji može utjecati na naboj nanofiltracijske membrane i na adsorpciju veterinarskih antibiotika na površinu membrane. HL membrana, prema VRP krivulji, u svome površinski selektivnom sloju nema pora manjih od 1 nm, dakle riječ je o membrani s najvećim porama i najrahljijim strukturama. Stoga se dobiveni rezultati zadržavanja veterinarskih antibiotika kreću u području 0.15 – 1. Mehanizam zadržavanja ove membrane uključuje efekt filtriranja pa antibiotici manje molekulske mase od  $300 \text{ g mol}^{-1}$  (naročito najmanji sulfagvanidin) mogu proći kroz membranu i naći se u permeatu, međutim velika je vjerojatnost da i drugi efekti imaju utjecaj na konačni mehanizam zadržavanja. Naime, poznata je činjenica da su nanofiltracijske membrane nabijene (uglavnom negativno), pa pri definiranju mehanizma zadržavanja treba uzeti i efekt električnog isključenja, a kada se u otopinama koje obrađujemo s nanofiltracijskim membranama nalaze manje organske molekule i/ili njihovi disociirani ioni, onda na njihovo zadržavanje puno više utječe fizikalno-kemijski efekti [155], odnosno dolazi do intenzivnijeg međudjelovanja otopina-membrana.

U literaturi [156] mogu se naći i drugi postupci uklanjanja zagađivala u trgovima, antibiotika itd. Neki su konvencionalni tretmani aktivnim muljem, membranski bioreaktori, tehnologije koje se temelje na ozonu, fotokatalitički procesi i drugi. Buttiglieri i Knepper koristili su tretman aktivnim muljem i dobivaju zadržavanje raznih zagađivala od 0 do 99 %. Problem kod tog postupka je velika proizvodnja mulja jer obrada istog i odlaganje može biti 50 – 60 % ukupne cijene obrade otpadne vode. Membranske bioreaktore kao naprednu tehnologiju obrade otpadnih voda koristili su Rađenović i ostali. Pokazali su da je zadržavanje s MBR veliko, međutim prikazali su i kombinirane rezultate obrade otpadne vode (NF/RO s i bez MBR). Rezultati dobiveni samo s NF/RO prikazali su također odlično

zadržavanje tako da MBR uopće nije potreban pri obradi. Procesi koji se mogu koristiti u obradi otpadnih voda je i Fentonova reakcija. Malato je koristio fotokatalitičke procese za uklanjanje novih zagađivala. Za uspjehnost Fentonove reakcije potrebni su  $\text{Fe}^{3+}$ -ioni i vodik peroksid. Ako se radi s velikim količinama otpadne vode, potrebne su i velike količine navedenih tvari. Kod takvih procesa pojavljuje se problem sedimentiranog željeza i da li se to željezo može ponovno upotrijebiti.

Uz prikazano potpuno uklanjanje veterinarskih antibiotika [100] prednosti tlačnih membranskih postupaka (kontinuirano izvođenje postupka, blagi uvjeti eksperimentiranja, minimalna upotreba aditiva i drugi koji su navedeni u općem djelu) nad drugim postupcima stavlja tlačne membranske postupke u prednost.

### 4.3. ISPITIVANJE NA PILOT POSTROJENJU

Radni uvjeti za ispitivanje zadržavanja veterinarskih antibiotika na pilot postrojenju prikazani su u odlomku 3.1.2 i 3.5. Proizvođači membranskih modula navode da je iskorištenje između 10 i 15 % pa su uvjeti izabrani upravo iz tog razloga. Dobivene vrijednosti za iskorištenje za ispitivane membranske module u pilot postrojenju su od 9 do 16 %.

**Tablica 4.26:** Prikaz rezultata za realnu otpadnu vodu

	ULAZ	NF90	XLE	HL
$\chi / \mu\text{S cm}^{-1}$	1365	23.2	23.7	427
$UC / \text{ppm C}$	949	297.1	297.0	429.4
NTU	12.3	0.34	0.37	0.49
pH	7.40	6.18	6.40	7.19

Iz rezultata (vodljivost, ukupni ugljik, mutnoća) primjećuje se da NF90 i XLE imaju visoke vrijednosti zadržavanja. S tim membranama, kao što je bilo i za očekivati, vodljivost

i mutnoća smanjile su se za više od 97 %, dok je ukupni ugljik smanjen za 68 %. Za nanofiltracijsku HL membranu dobivene su vrijednosti zadržavanja nešto manje. Vodljivost je smanjena za 68 %, a ukupni ugljik za 54 %.

U sirovoj vodi nije pronađen niti jedan veterinarski antibiotik tako da je u otpadnu vodu dodano svih sedam. U prvom stupcu tablice 4.27 prikazane su količine pojedinih veterinarskih antibiotika u otpadnoj vodi koje su određene tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti. Iz prijašnjih ispitivanja može se naslutiti koliko će biti zadržavanje ispitivanih veterinarskih antibiotika. Za očekivati je da ih membrane NF90 i XLE potpuno uklone. To se i pokazalo točno, jer se u tablici 4.27 i iz slike u prilogu 8.13 vidi da su potpuno uklonjeni. Za HL membranu vrijednosti su nešto niže za sulfonamide od NF90 i XLE, ali su malo veće od vrijednosti koje su dobivene za modelne otopine. Razlozi su puno veće interakcije između otopljenih tvari.

U otopini nakon dodavanja veterinarskih antibiotika nisu detektirani oksitetraciklin i penicilin G prokain.

**Tablica 4.27:** Prikaz faktora zadržavanja veterinarskih antibiotika za ispitivane membrane

Vet. antibiotici	ULAZ $\mu\text{g L}^{-1}$	NF90 %	XLE %	HL %
<b>SGUAN</b>	495	> 99.99	> 99.99	65.45
<b>SDIAZ</b>	810	> 99.99	> 99.99	88.27
<b>SMETH</b>	560	> 99.99	> 99.99	94.54
<b>OTC</b>	–	–	–	–
<b>TMP</b>	406	> 99.99	> 99.99	> 99.99
<b>PGP</b>	–	–	–	–
<b>ENRO</b>	89.5	> 99.99	> 99.99	98.93

Dakle, rezultati zadržavanja veterinarskih antibiotika u modelnim i realnim otpadnim vodama prikazali su odlično zadržavanje. Pitanja koje treba još riješiti su: predobrada, velika NTU vrijednost, blokiranje membrane. U radu s realnom otpadnom

vodom bez dobre predobrade dolazi do jakog blokiranja membrana što je uzrokovano sastavom vode. Kod realne otpadne vode teško je saznati sadržaj otopljenih tvari pa se pojavljuju veliki problemi pri odabiru predobrade. U ovoj disertaciji kao predobrada korištena je samo koagulacija/flokulacija i filtriranje sedimentiranih tvari. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da to nije dovoljno. Dakle, potrebno je dodatno istraživanje s različitim predobradama. Kao dobro rješenje mogao bi biti multimedijski filter, koji se sastoji od pjeska različitih granulacija i koagulacija/flokulacija. Dobra predobrada vjerojatno bi riješila probleme koji se još uvijek pojavljuju u radu s realnim otpadnim vodama, a to je blokiranje membrana.

#### **4.4. STABILNOST MEMBRANA**

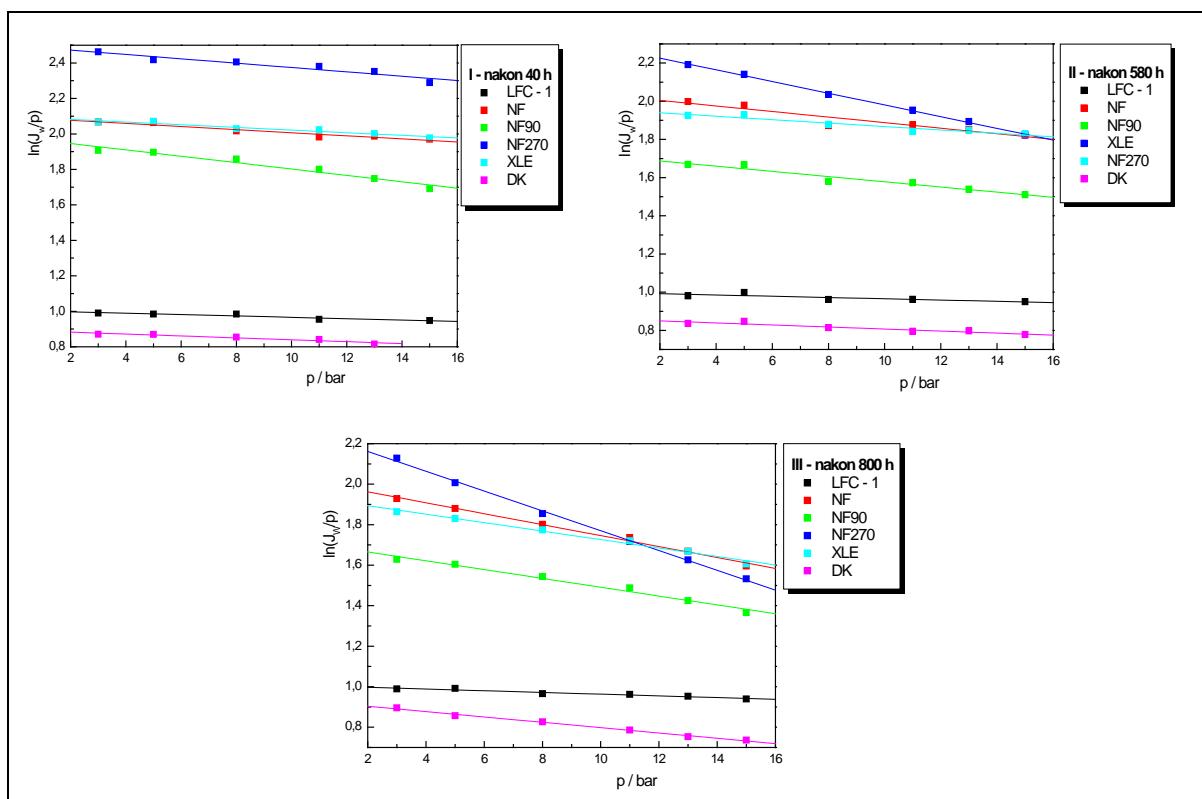
Nakon iscrpne karakterizacije nanofiltracijskih i reverzno osmotskih membrana primijetilo se da se svojstva membrana s vremenom mijenjaju. U tim pokusima koristile su se razne otopine (modelne otopine veterinarskih antibiotika i realne otpadne vode) pa je teško reći nešto o stabilnosti membrane, jer tvari otopljeni u tim vodama ili se adsorbiraju na površinu ili blokiraju pore. U literaturi [37,52,157] mogu se naći mnogi primjeri pada protoka, što je i za očekivati jer se radilo uglavnom s organskim tvarima otopljenim u vodi. Velik utjecaj na stabilnost ima i način skladištenja i mikrobiološko djelovanje na membrane. Zbog prije navedenih rezultata neponovljivosti za ovaj dio eksperimenta ispitane su potpuno nove membrane koje su bile skladištene u hladnjaku prema preporuci proizvođača. S razvojem membrana raste i životni vijek membrane (do 11 godina).

Xu i Drewes [140] objavili su da membrane s većom permeabilnosti prikazuju jači početni pad protoka i da su hidrofobne i hraptave membrane izložene većem padu protoka i manjoj učinkovitosti kemijskog čišćenja od glatkih i/ili hidrofilnih membrana. U radu [115] opisuje se da adsorpcija prirodnih organskih tvari uzrokuje povećanje hidrofobnosti hidrofilnih NF membrana, pad hidrofobnosti hidrofobnih membrana i smanjenje negativnog naboja. Svi ti rezultati upućuju na membransko blokiranje koje utječe na mehanizam zadržavanja.

Zbog tih razloga daljnji korak istraživanja bio je utvrditi stabilnost membrana odnosno porozne strukture samo s demineraliziranim vodom, dakle radi isključenja mogućnosti

blokiranja bilo koje vrste. Za reverzno osmotske membrane uzete su LFC-1 i XLE, za guste nanofiltracijske membrane NF90 i NF270, a za rahle NF i DK. S tim membranama provedena su istraživanja o stabilnosti membrana u kontinuiranom radu od oko 800 h.

Na slici 4.19 prikazana je ovisnost  $\ln(J_w/p)$  o tlaku nakon 40, 580 i 800 h rada. U tablici 4.28 prikazane su eksperimentalne porozne karakteristike za ispitivane membrane. Primjećuje se da vrijednosti više–manje odgovaraju podjeli koja je navedena u odlomku 4.1.4. Stabilnost ispitivanih membrana bit će pokazana s ovisnosti  $\ln(J_w/p)$  o tlaku, ovisnosti protoka vode o vremenu, VRP krivuljama, efektivnim brojem pora i faktorima zadržavanja.



**Slika 4.19.** Ovisnost  $\ln(J_w/p)$  o tlaku za ispitivane membrane:

**I** – nakon 40 h rada; **II** – nakon 580 h rada; **III** – nakon 800 h rada.

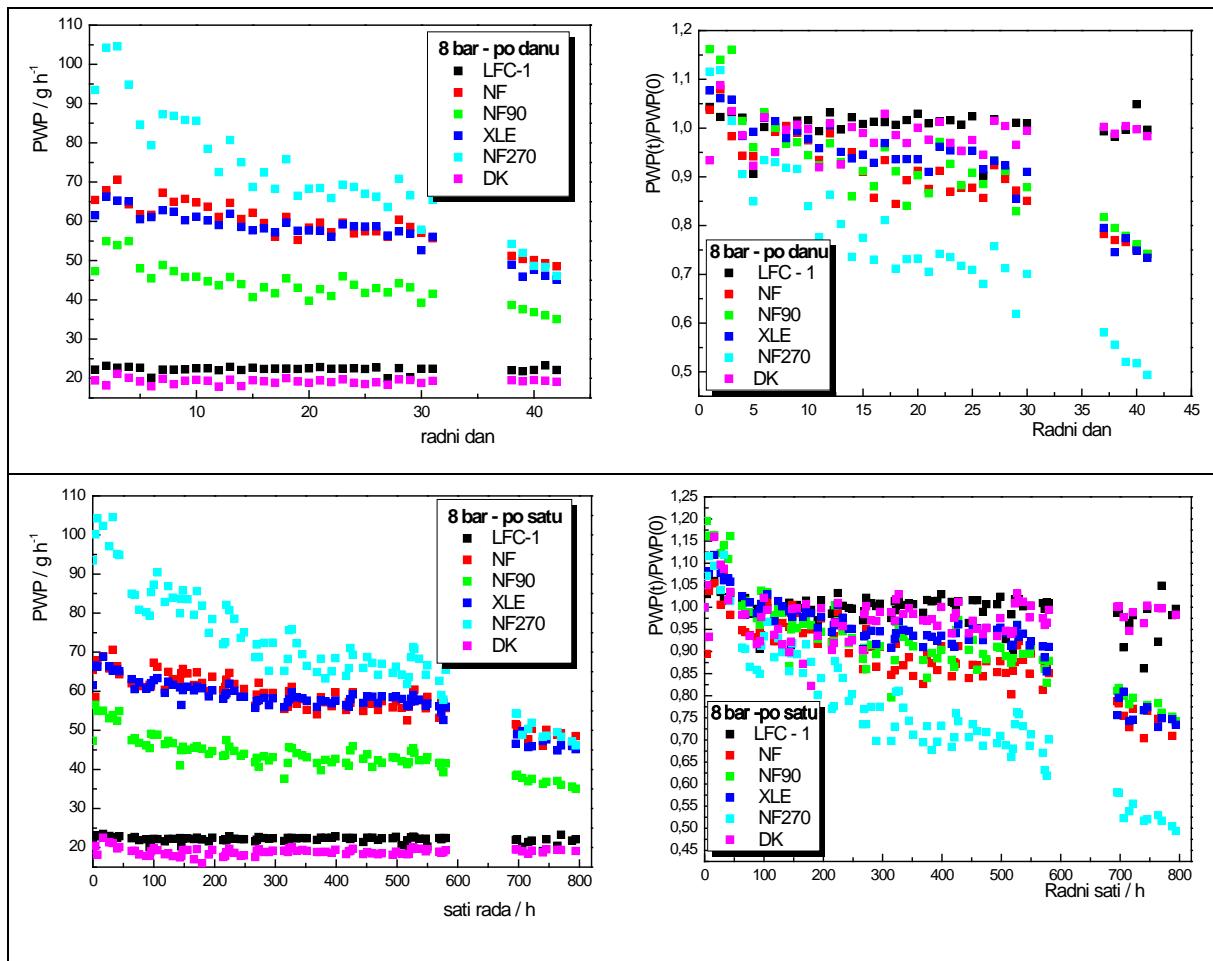
**Tablica 4.28:** Prikaz eksperimentalnih poroznih karakteristika

Membrana	$\alpha \cdot 10^4$			$\ln K$		
	I	II	III	I	II	III
<b>LFC-1</b>	38.3	33.3	42.3	1.004	0.999	1.005
<b>XLE</b>	75.5	89.8	209.0	2.097	1.957	1.935
<b>NF90</b>	180.0	136.3	217.8	1.982	1.715	1.709
<b>NF270</b>	122.7	306.7	489.4	2.497	2.287	2.260
<b>NF</b>	87.8	145.4	270.2	2.095	2.033	2.016
<b>DK</b>	53.8	53.6	131.9	0.893	0.861	0.930

Izmjerene vrijednosti parametra  $\alpha$  različite su za sve ispitivane membrane. Dobivene vrijednosti pokazuju da je porozna struktura svih ispitivanih membrana ovisna o tlaku. Prema prethodno objavljenim rezultatima [36], niža vrijednost parametra  $\alpha$  znači manja osjetljivost na tlak, odnosno šire pore ili rahlja porozna struktura. Dakle, u tu grupu membrane prema ovim mjeranjima spadaju LFC-1, NF i DK. Za LFC-1 dobivena je niska vrijednost iako je ona tipična reverzno osmotska membrane. Srednje vrijednosti  $\alpha$  odgovaraju tipičnim reverzno osmotskim membranama uskih pora i prema ovim mjeranjima ovdje je to XLE membrane. Najveća vrijednost parametra  $\alpha$  dobivena je za nanofiltracijsku membranu NF90 i NF270. To pokazuje da te membrane, NF90 i NF270, imaju najosjetljiviju strukturu selektivnog sloja na tlak. Prema poroznim karakteristikama LFC-1 je pokazala stabilnost zato što se vrijednosti za parametar  $\alpha$  i  $\ln K$  ne mijenjaju. Kod svih ostalih membrana dolazi do promjene parametra  $\alpha$  (uglavnom rast), dok je  $\ln K$  više ili manje stabilan. Nestabilnost i ekstremna osjetljivost površinski selektivnog sloja za NF270 membrane je potvrđena velikim rastom parametra  $\alpha$ .

Protok čiste vode praćen je svakodnevno kroz čitav period izvođenja eksperimenta pri tlaku od 8 bara. Na slici 4.20 prikazan je protok vode, odnosno normalizirani protok tijekom nešto više od dva mjeseca izvođenja eksperimenta. Početni protoci čiste vode različiti su za sve ispitivane membrane i iznose za DK membranu  $19.44 \text{ g h}^{-1}$ , a sličnu vrijednost ima i membrana LFC-1 od  $22.19 \text{ g h}^{-1}$ . Slijede protoci od oko  $50 \text{ g h}^{-1}$  za

membranu NF90, oko  $65 \text{ g h}^{-1}$  za membrane NF i XLE. Najveći početni protok imala je membrana NF270 (oko  $100 \text{ g h}^{-1}$ ), no međutim već nakon nekoliko dana rada protok je značajno pao. Dobiveni protoci odnose se na površinu membrane od  $10.7 \text{ cm}^2$ .



**Slika 4.20.** Protok vode i normalizirani protok u ovisnosti o radnom danu i satu rada pri 8 bara.

Eksperimentalni podatci koji su prikazani na slici 4.20 pokazuju da je za reverzno osmotske membrane dobiven stabilan protok tijekom 800 h kontinuiranog rada. Za LFC-1 membranu protok je konstantan kroz čitavo vrijeme eksperimentiranja, a za XLE membranu dobiven je lagani pad, ali također možemo reći da je stabilna jer je nagib pravca  $-0.0139$ . Za LFC-1 i XLE membrane bilo je za očekivati da će protok biti stabilan jer su tipične reverzno osmotske membrane koje imaju uske pore koje se ne mogu sužavati

tijekom rada. Rahle nanofiltracijske membrane (DK i NF) čiji parametar  $\alpha$  bi trebao biti oko  $50 \cdot 10^{-4}$  stabilne su membrane jer imaju šire pore ili rahlu poroznu strukturu i najmanje su osjetljive na tlak. Kao što i prikazuju grafovi, protok za DK membranu u ovisnosti o radnom danu i radnom satu jako je stabilan. Nagib pravca za NF membranu je  $-0.0178$  što također spada u stabilnije membranske porozne strukture. Za zadnju grupu (guste nanofiltracijske membrane – NF90 i NF270) dobivene su najveće vrijednosti parametra  $\alpha$  i vrijedi da imaju najuže pore i najosjetljiviju strukturu površinski selektivnog sloja na tlak. Za NF90 membranu prvih 40-ak sati rada protok je pao, ali nakon početnog pada protok membrane se zadovoljavajuće stabilizirao (nagib pravca je  $-0.00977$ ). Za drugu gustu nanofiltracijsku membranu, NF270, protok je pao kroz cijeli tijek eksperimentiranja. Za 30 radnih dana, tj. 580 h rada protok NF270 membrane pao je za oko 40%.

U tablicama 4.29 i 4.30 prikazani su protoci permeata i faktori zadržavanja za NaCl i CaCl<sub>2</sub>. Kod reverzno osmotskih membrana uočeni su znatno viši faktori zadržavanja nego kod nanofiltracijskih membrana kod oba tlaka. Razlike u faktoru zadržavanja između NaCl i CaCl<sub>2</sub> kod RO membrana praktički ne postoje, kreću se u okviru eksperimentalne pogreške. Međutim, one su izrazite kod nanofiltracijskih membrana iz jednostavnog razloga što su nanofiltracijske membrane manje ili jače i najčešće negativno nabijene. Za faktore zadržavanja NaCl-a može se reći da je stabilan za sve membrane, a također je stabilan i faktor zadržavanja otopine CaCl<sub>2</sub>. Kod membrana NF90, NF270 i NF primjećuje se blagi porast faktora zadržavanja. Vidljivo je u tablicama 4.34 i 4.36 da je kod tih membrana došlo do značajnog pada efektivnog broja pora. Taj pad najmanji je kod membrane NF90.

U tablici 4.29 prikazani su faktori zadržavanja NaCl-a koncentracije 300 ppm i napravljeno je jedno mjerjenje s 3000 ppm zbog sterilizacije membrane. Iz tih vrijednosti vidljivo je da na zadržavanje NaCl-a s reverzno osmotskim membranama koncentracija nema veliki utjecaj, dok kod nanofiltracijskih dolazi do pada zadržavanja. To se objašnjava činjenicom da pri visokim ionskim jakostima (ili visoka koncentracija NaCl-a) električni dvosloj membrane postaje tanji. To upućuje da membranski naboj ima manje utjecaja s porastom koncentracije NaCl-a, rezultirajući s manjim zadržavanjem [27]. U vodi se mogu pojaviti razni mikroorganizmi pa je u ovoj disertaciji napravljena kemijska sterilizacija, tj. uništavanje mikroorganizama, s velikom koncentracijom soli NaCl-a.

**Tablica 4.29:** Protoci permeata i faktori zadržavanja za otopine NaCl pri  $p = 8$  i 12 bara

<b>8 bara, NaCl</b>	<b>LFC-1</b>	<b>NF</b>	<b>NF90</b>	<b>XLE</b>	<b>NF270</b>	<b>DK</b>
<b>06.03.2009. (1 h)</b>						
<b><math>PR / g h^{-1}</math></b>	17.72	62.31	34.61	53.04	87.76	15.93
<b><math>R_f</math></b>	0.958	0.483	0.842	0.956	0.176	0.586
<b>25.03.2009. (268 h)</b>						
<b><math>PR / g h^{-1}</math></b>	20.90	54.19	36.40	48.86	65.82	17.28
<b><math>R_f</math></b>	0.962	0.558	0.865	0.960	0.217	0.592
<b>06.04.2009. (425 h)</b>						
<b><math>PR / g h^{-1}</math></b>	14.36	41.30	18.59	26.20	52.96	16.75
<b><math>R_f</math> (3000 ppm)</b>	0.941	0.377	0.842	0.957	0.137	0.391
<b>10.04.2009. (518 h)</b>						
<b><math>PR / g h^{-1}</math></b>	20.74	50.93	34.94	48.33	58.33	17.59
<b><math>R_f</math></b>	0.970	0.554	0.851	0.959	0.240	0.580
<b>24.04.2009. (607 h)</b>						
<b><math>PR / g h^{-1}</math> (12bara)</b>	27.75	68.10	43.95	61.52	68.97	26.07
<b><math>R_f</math></b>	0.971	0.467	0.833	0.959	0.202	0.562
<b>04.05.2009. (700 h)</b>						
<b><math>PR / g h^{-1}</math></b>	20.85	45.28	32.85	43.36	50.72	17.94
<b><math>R_f</math></b>	0.973	0.620	0.857	0.966	0.288	0.578

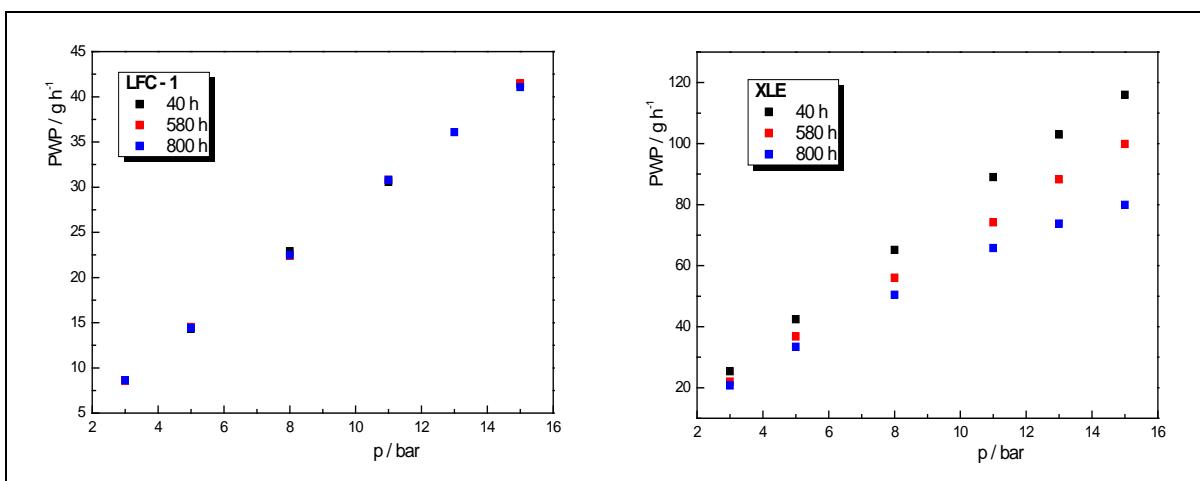
**Tablica 4.30:** Protoci permeata i faktori zadržavanja za otopine CaCl<sub>2</sub> pri  $p = 8$  i 12 bara

<b>8 bara, CaCl<sub>2</sub></b>	<b>LFC-1</b>	<b>NF</b>	<b>NF90</b>	<b>XLE</b>	<b>NF270</b>	<b>DK</b>
<b>09.03.2009. (5 h)</b>						
<b>PR / g h<sup>-1</sup></b>	19.90	60.56	44.30	57.59	80.22	20.69
<b>R<sub>f</sub></b>	0.974	0.563	0.959	0.977	0.420	0.715
<b>25.03.2009. (270 h)</b>						
<b>PR / g h<sup>-1</sup></b>	20.97	53.07	36.99	46.59	60.59	14.92
<b>R<sub>f</sub></b>	0.977	0.556	0.975	0.981	0.429	0.731
<b>10.04.2009. (520 h)</b>						
<b>PR / g h<sup>-1</sup></b>	20.37	49.16	35.29	48.85	52.35	12.15
<b>R<sub>f</sub></b>	0.976	0.505	0.972	0.980	0.372	0.680
<b>24.04.2009. (612 h)</b>						
<b>PR / g h<sup>-1</sup> (12bara)</b>	31.17	66.33	43.84	63.07	62.77	27.19
<b>R<sub>f</sub></b>	0.978	0.465	0.972	0.980	0.330	0.682
<b>05.05.2009. (720 h)</b>						
<b>PR / g h<sup>-1</sup></b>	20.61	43.77	31.28	42.58	43.96	18.23
<b>R<sub>f</sub></b>	0.977	0.547	0.976	0.983	0.447	0.705

Daljnja stabilnost membrana pokušala se pokazati efektivnim brojem pora, VRP krivuljama i eksperimentalnim poroznim parametrima. Na slikama 4.23, 4.26 i 4.29 prikazane su VRP krivulje za ispitivane membrane. VRP krivulje i efektivni broj pora rađene su u četiri "serije". Prva serija karakterizacije (8 bar–I) rađena je na 8 bara od 95.5 do 196 h rada, a druga serija (8 bar–II) od 523 do 580 h rada. Nakon druge serije određena je karakterizacija na 12 bara (584–690 h rada) da se vidi da li ima kakav utjecaj privremeno povišenje tlaka na membrane. Zadnja serija karakterizacije napravljena je ponovno na 8 bara (8 bar–III) u razmaku od 716 do 794 h rada.

#### 4.4.1. Stabilnost RO membrana

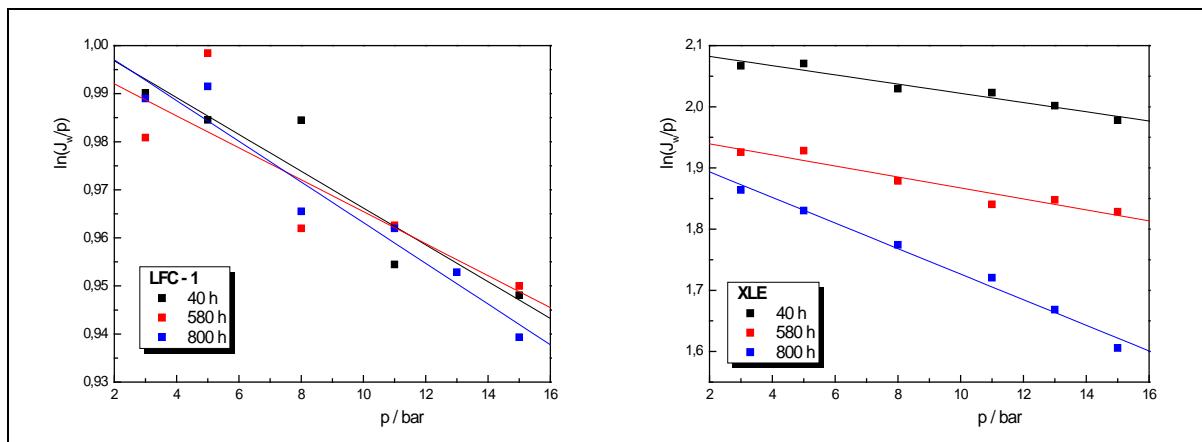
Na slici 4.21 prikazana je ovisnost protoka vode ( $PWP / g h^{-1}$ ) o tlaku za ispitivane reverzno osmotske membrane. Protoci su mjereni nakon 40, 580 i 800 h kontinuiranog rada. Stabilnost membrana djelomično se može pretpostaviti iz navedenih ovisnosti. Za LFC-1 membranu dobivena je linearna ovisnost protoka vode s povećanjem tlaka i nije došlo do nikakve promjene s vremenom rada. Dakle, reverzno osmotska LFC-1 membrana se na početku pokazala stabilnom. XLE membrana je također tipična reverzno osmotska membrana što je pokazano u djelu karakterizacije membrana. Kod XLE membrane pojavio se određeni pad protoka vode s vremenom. Iz slike se primjećuje da je veći pad što je tlak veći. Tako je pri tlaku od 5 bara došlo do blagog pada od  $9 g h^{-1}$  od početne vrijednosti, pri tlaku od 8 bara  $15 g h^{-1}$  i pri tlaku od 15 bara do najvećeg pada ( $36 g h^{-1}$ ). To je razumljivo ako se pogleda u tablicu 4.32 gdje su navedeni efektivni brojevi pora za XLE membranu.



Slika 4.21. Prikaz ovisnosti protoka vode o tlaku ovisno o vremenu rada.

Slika 4.22 prikazuje ovisnost  $\ln(J_w/p)$  o tlaku. Iz tih podataka dobivene su eksperimentalne porozne karakteristike membrana koje su prikazane u tablici 4.31. Dobiveni porozni parametri pokazuju da je LFC-1 membrana stabilna, jer se parametri  $\alpha$  i  $\ln K$  nisu mijenjali drastično. Efektivni broj pora (tablica 4.32) se mijenjao. Međutim, prvo je došlo do blagog rasta i nakon povišenja radnog tlaka na 12 bara efektivni broj pora vratio se na početnu vrijednost. Iz toga se zaključuje da na LFC-1 membranu nije utjecalo

povišenje radnog tlaka. To se primjećuje i iz ovisnosti  $PWP / \text{g h}^{-1}$  o radnom tlaku jer su dobivene vrijednosti za 800 h rada iste kao i nakon 40 h rada. Za XLE membranu između prve i druge serije razlika je u protoku (različite su  $\ln K$  vrijednosti), a nagib pravca je sličan. To potvrđuje i vrijednost  $\alpha$ .



**Slika 4.22.** Prikaz ovisnosti  $\ln(J_w/p)$  o tlaku.

**Tablica 4.31:** Eksperimentalne porozne karakteristike ovisno o vremenu

	LFC-1			XLE		
	$\alpha \cdot 10^4$	$\ln K$	$R^2$	$\alpha \cdot 10^4$	$\ln K$	$R^2$
1. (40 h)	38.3	1.004	0.878	75.5	2.097	0.944
2. (580 h)	33.3	0.999	0.699	89.8	1.957	0.924
3. (800 h)	42.3	1.006	0.939	209.0	1.935	0.987

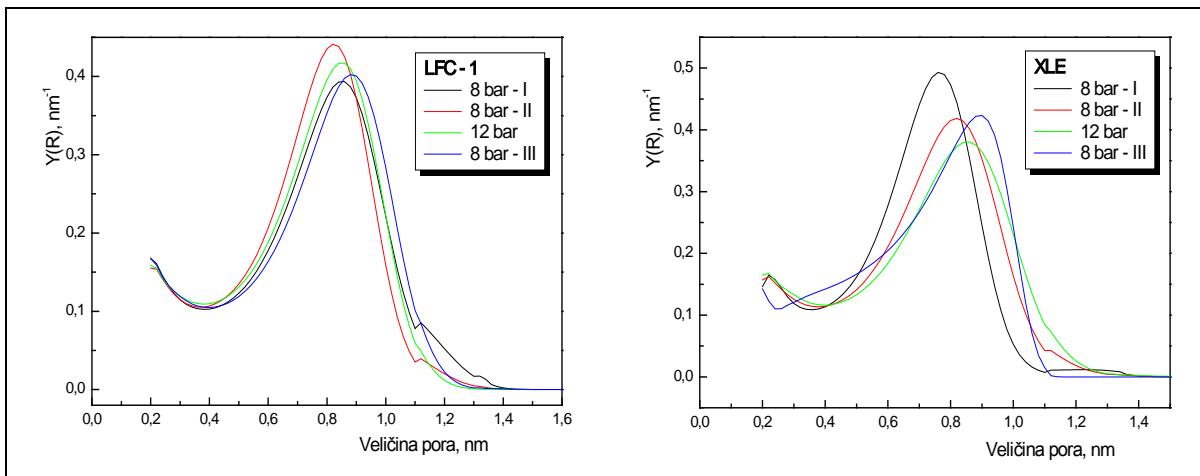
Iz tablice 4.31 vidi se da je došlo do promjena u površinski selektivnom sloju XLE membrane. Parametar  $\alpha$  se povećavao s vremenom ispitivanja. Blagi porast primijećen je između prve i druge serije, a najveći u trećoj (800 h). Iako je XLE membrana tipična reverzno osmotska membrana očito je došlo do velikih promjena nakon rada na 12 bara. Efektivni broj pora pri tom tlaku manji je od efektivnog broja pora pri 8 bara. Došlo je do povećanja veličine pora tako da se to pokazalo i smanjenjem efektivnog broja pora.

**Tablica 4.32:** Efektivni broj pora u selektivnom sloju membrana pri tlakovima od 8 i 12 bara

$N (10^{16} \text{ m}^{-2})$	LFC–1	XLE
<b>8 bar – I</b>	0.607	2.158
<b>8 bar – II</b>	0.688	1.679
<b>12 bar</b>	0.645	1.254
<b>8 bar – III</b>	0.604	1.437

Dobiveno je da je u seriji 8 bar–II došlo do određenog pada broja pora (XLE), što vjerojatno uzrokuje i pad protoka. Također se primjećuje da je nakon rada na 12 bara došlo do dodatnog pada protoka vode (800 h) vjerojatno zbog još dodatnog malog smanjenja efektivnog broja pora.

Slika 4.23 prikazuje VRP krivulje pri 8 i 12 bara za LFC–1 i XLE membranu. Za LFC–1 membranu dobivena je tipična bimodalna VRP krivulja. Prvi mali pik prisutan je pri veličini pora od 0.22 nm. Glavni pik pri 8 bara je u rasponu od 0.82 do 0.88 nm, a širina krivulja je ista za sva mjerena. Iako je došlo do malog smanjenja veličine pora (od 0.85 na 0.82 nm) nakon 400 h rada protok je ostao isti. To se može objasniti činjenicom da se efektivni broj pora povećao. Nakon rada na 12 bara efektivni broj pora pri 8 bara (8 bar–III) smanjio se na početnu vrijednost, dok VRP krivulja pokazuje da je došlo do malog povećanja veličine pora (porastao je za 0.03 nm u odnosu na početnu vrijednost), a protok permeata se nije mijenjao. Dakle, za LFC–1 membranu možemo reći da je jako stabilna bez obzira na uvjete rada, tj. na nju ne utječe niti povećanje tlaka niti dužina rada.



Slika 4.23. Veličinska raspodjela pora pri 8 i 12 bara za RO membrane.

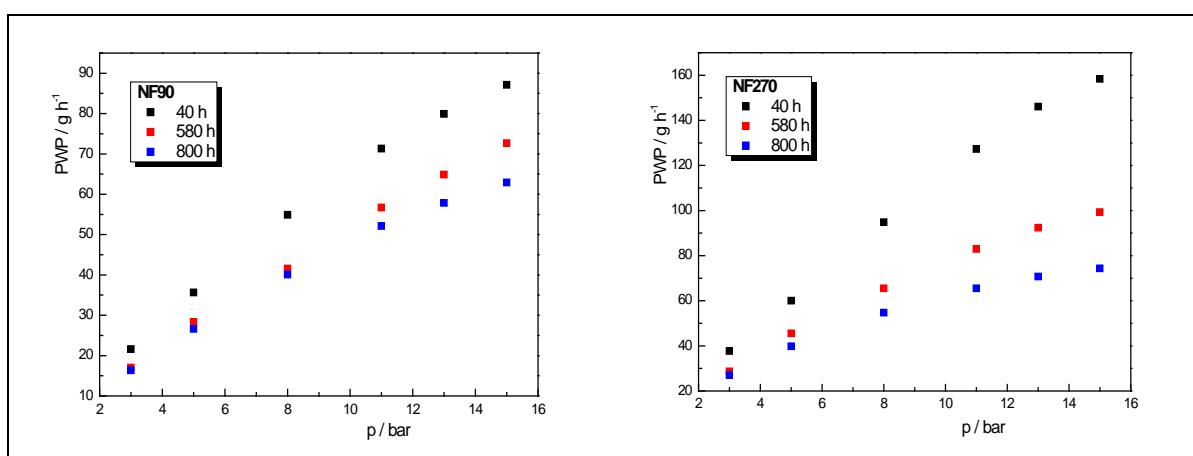
Druga reverzno osmotska membrana XLE također je pokazala stabilnost protoka s vremenom (slika 4.20). Za XLE membranu dobivena je tipična bimodalna VRP krivulja. Međutim, za razliku od LFC-1 membrane kod XLE je došlo do nešto većeg pomaka glavnog pika, ali je širina krivulja otprilike ista. Na početku dobivena je veličina pora od 0.76 nm, a nakon 400 h rada pore su se povećale za 0.06 nm, no efektivni broj pora je značajno pao. Bitno je napomenuti da se protok permeata stabilizirao nakon 50-ak sati radi, ali je došlo do pada protoka nakon rada na 12 bara. Također u mjerenuju 8 bar-III vidljivo je da je došlo do povećanja veličine pora na 0.89 nm sa značajnim padom broja pora u odnosu na početak rada. Međutim, ako se uspoređuju serija II i III treba napomenuti da je došlo do malog porasta veličine pora i do ne toliko velikog pada efektivnog broja pora. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je za XLE membranu potrebno određeno vrijeme za stabilizaciju.

#### 4.4.2. Stabilnost gustih NF membrana

Slika 4.20 pokazala je da se protok vode za NF90 membranu stabilizirao za nekih 100–150 sati rada. Budući da NF90 membrana spada u gусте nanofiltracijske membrane, potrebna je daljnja analiza stabilnosti NF90 membrane. Slika 4.24 prikazuje ovisnost protoka vode o tlaku za razna vremena analiziranja. Ovisnost nije potpuno linearна, tj. iz toga proizlazi da karakteristike membrane ovise o radnim uvjetima (tlaku). Vidljivo je da je najveći pad bio između 40 i 580 h rada. Pri tlaku od 8 i 15 bara došlo je do pada protoka od

oko  $14 \text{ g h}^{-1}$  u odnosu na početni. Nakon rada na 12 bara protok je pao dodatno od 5 do 10  $\text{g h}^{-1}$  ovisno o tlaku. Dakle, primjećuje se da je došlo do manjeg pada nakon rada na 12 bara, jer slika prikazuje da su vrijednosti protoka do 8 bara jako slične. Slika 4.25 prikazuje ovisnost  $\ln(J_w/p)$  o tlaku gdje se također vidi da je do najveće promjene došlo između 40-og i 580-og sata rada.

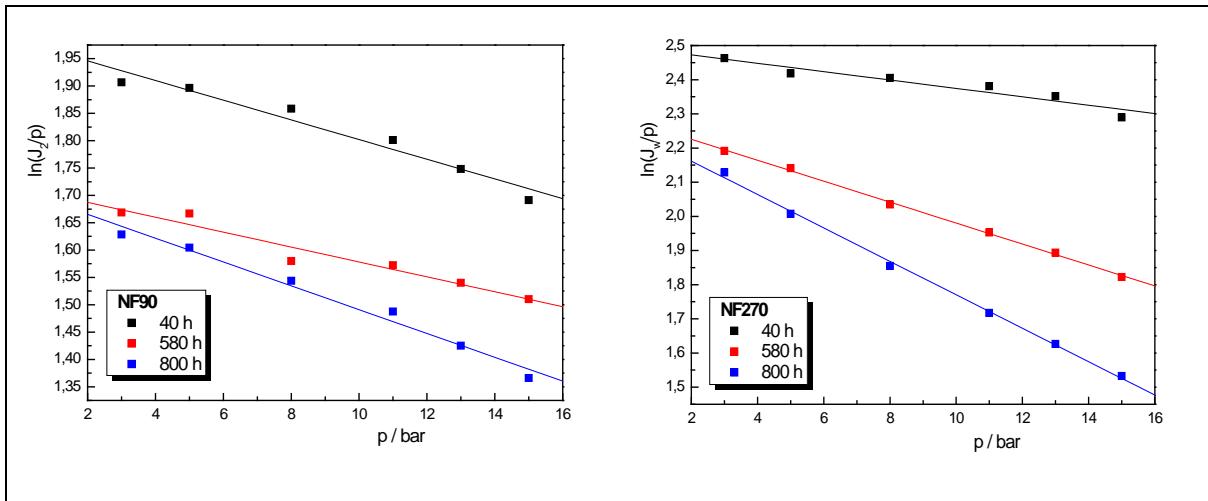
Druga gusta nanofiltracijska membrana, NF270, već na prvi pogled pokazuje loše rezultate. Dobivena vrijednost za  $\alpha$  nešto je niža od uobičajene. Na slici 4.24 prikazana je ovisnost protoka vode o tlaku. Iz grafa se vidi da ovisnost također nije linearna. Kao i kod NF90 membrane, NF270 ima osjetljiv površinski selektivni sloj. Što je veći tlak, veći je i pad protoka, jer je protok za 580 h rada, pri tlaku od 8 bara, pao za  $30 \text{ g h}^{-1}$ , a pri tlaku od 15 bara za  $59 \text{ g h}^{-1}$ . Nakon 800 h rada i testiranja na 12 bara došlo je do dodatnih promjena, ali su te promjene u protoku bile nešto manje. Na 8 bara protok je dodatno pao za  $10 \text{ g h}^{-1}$ , a na 15 bara za  $25 \text{ g h}^{-1}$ . Na nižim tlakovima (do 8 bara) promjene su manje, dok kod primjene tlakova većih od 8 bara, početni protok se prepolovio u odnosu na početnu vrijednost. Dakle, visoki tlakovi koji se mogu primjenjivati u nanofiltraciji će vjerojatno negativno djelovati na membranu NF270.



Slika 4.24. Prikaz ovisnosti protoka vode o tlaku ovisno o vremenu rada.

Serijs I i III najbolje odgovaraju vrijednostima za guste nanofiltracijske membrane, jer se vrijednosti za  $\alpha$  kreću oko  $200 \cdot 10^{-4}$ . Vrijednosti za efektivni broj pora i  $\ln K$  za iste serije pokazuju da nije došlo do velike promjene u strukturi površinski selektivnog sloja, jer

se te vrijednosti nisu jako promijenile. No međutim, VRP krivulje (slika 4.26) pokazuju da je ipak došlo do povećanja veličine pora.



Slika 4.25. Prikaz ovisnosti  $\ln(J_w/p)$  o tlaku za guste NF membrane.

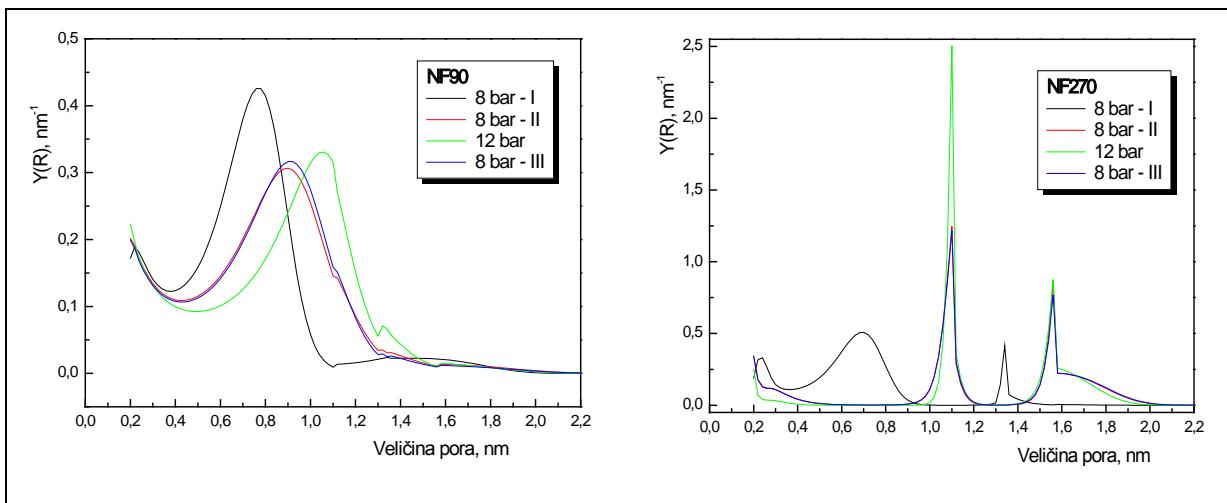
Tablica 4.33: Eksperimentalne porozne karakteristike ovisno o vremenu

	NF90			NF270		
	$\alpha \cdot 10^4$	$\ln K$	$R^2$	$\alpha \cdot 10^4$	$\ln K$	$R^2$
1. (40 h)	180.0	1.982	0.956	122.7	2.497	0.917
2. (580 h)	136.3	1.714	0.945	306.7	2.287	0.998
3. (800 h)	217.8	1.709	0.982	489.4	2.260	0.998

Prema prijašnjim rezultatima [36] NF90 spada u guste nanofiltracijske membrane, ali je ona bliže granici reverzno osmotskih membrana. Vrijednost za  $\alpha = 180 \cdot 10^4$  odgovara tim rezultatima. Najviše vrijednosti za  $\alpha$  govore da je površinski selektivni sloj najosjetljiviji na tlak.

Prema protoku (slika 4.20) membrana je stabilna nakon određenog vremena rada (100–150 h). Za NF90 membranu dobivene su bimodalne VRP krivulje koje su prikazane na slici 4.26. Glavnina pora na početku eksperimentiranja smještena je oko 0.77 nm, dok je u seriji 8 bar-II dobiven pomak veličine pora na 0.89 nm. Nakon toga rađeno je na 12 bara i

primjećuje se da je došlo do povećanja veličine pora, koje su smještene na 1.05 nm. Za NF90 membranu možemo reći da se stabilizirala nakon nekoliko desetaka sati jer se primjećuje da je VRP krivulja za seriju 8 bar-II slična seriji 8 bar-III, tj. možemo zaključiti da nije došlo do dalnjeg povećavanja pora nakon rada na 12 bara. To je također potvrđeno i činjenicom da se efektivni broj pora nije još dodatno puno smanjio. To dodatno smanjenje bi se moglo i pripisati eksperimentalnoj pogrešci.



**Slika 4.26.** Veličinska raspodjela pora pri 8 i 12 bara za gaste NF membrane.

NF270 membrana također odgovara gustim nanofiltracijskim membranama. Protok je pokazao značajan pad. Na slici 4.26 prikazane su VRP krivulje i već na prvi pogled može se reći da je došlo do značajnih promjena. Dobivene su trimodalne krivulje za sve serije što i odgovara toj membrani. Na prvoj VRP krivulji drugi pik je puno širi od ostalih pikova i glavnina pora nalazi se na veličini pora od 0.69 nm, dok je treći pik puno uži, ali s istom količinom pora nalazi se na veličini od 1.34 nm. Prisutnošću tako velikih pora membrana je podložna promjenama. Efektivni broj pora za NF270 membranu na početku je  $1.413 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$  i značajno se promijenio, tj. pao je na  $0.458 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$  u drugoj seriji. Do druge serije, tj. do 500 h rada javile su se značajne razlike. Veličina pora povećala se iznad 1 nm (1.1 nm) i širina raspodjele je puno uža, a ujedno se i količina istih pora povećala ( $Y(R) > 1 \text{ nm}^{-1}$ ). Nakon 580 h rada napravljeni su pokusi na 12 bara i dobiveno je da se veličina pora nije promijenila (drugi pik 1.1 nm, a treći na 1.56 nm), ali je količina pora za prvi pik  $Y(R) = 2.5 \text{ nm}^{-1}$ . Nakon rada na 12 bara više nije došlo do promjena u veličini pora. Nakon velikih

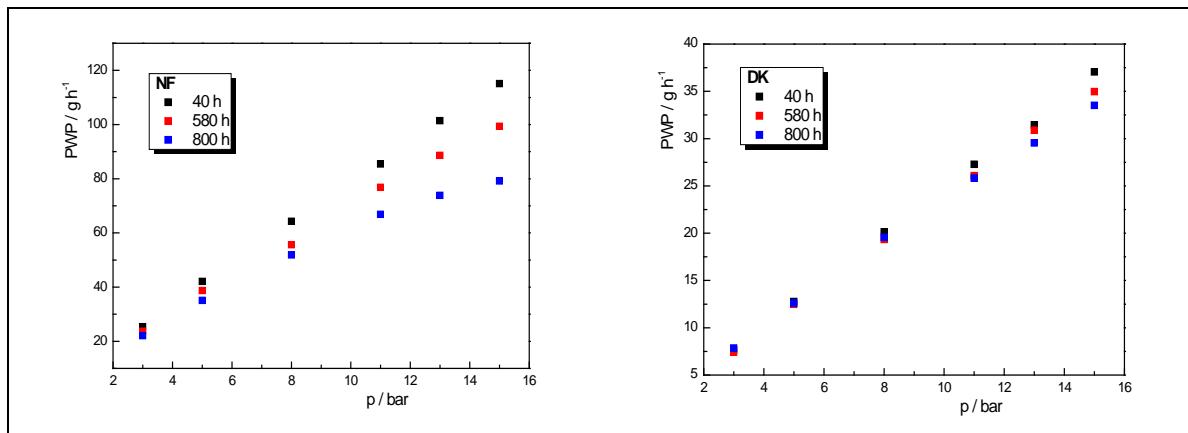
promjena u efektivnom broju pora i veličini pora između serije 8 bar–I i 8 bar–II više nije došlo do promjene u efektivnom broju pora, a ni u veličini pora (pikovi su ostali na 1.1 nm i 1.56 nm). Dakle, možemo reći da je došlo do stabilizacije između 250-og i 300-tog sata rada (nagib pravca je  $-0.021$ ). Međutim, nakon rada na 12 bara došlo je do dodatnog i daljnog pada protoka permeata.

**Tablica 4.34:** Efektivni broj pora u selektivnom sloju membrana pri tlakovima od 8 i 12 bara

<b><math>N (10^{16} \text{ m}^{-2})</math></b>	<b>NF90</b>	<b>NF270</b>
<b>8 bar – I</b>	0.914	1.413
<b>8 bar – II</b>	0.689	0.458
<b>12 bar</b>	0.549	0.350
<b>8 bar – III</b>	0.620	0.454

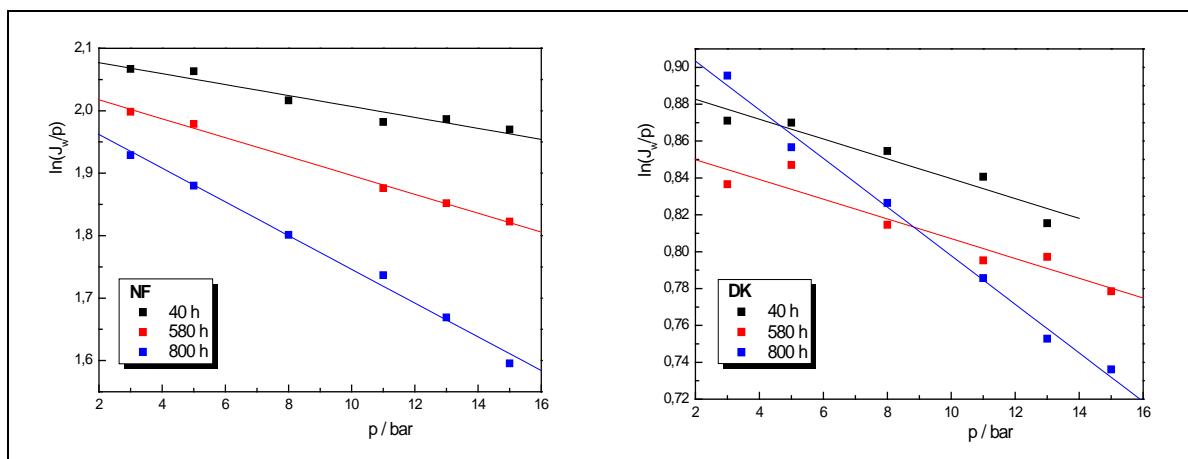
#### 4.4.3. Stabilnost rahljih NF membrana

Prema slici 4.27 na kojoj je prikazana ovisnost protoka o tlaku prikazan je kontinuiran pad protoka s vremenom za NF membranu. Kod viših tlakova taj pad je veći, jer je protok za 580 h rada pao za  $7 \text{ g h}^{-1}$  (8 bara) od početne vrijednosti (40 h), a nakon toga još dodatnih  $6 \text{ g h}^{-1}$  za 800 h rada. Pri tlaku od 15 bara prvi pad je za  $15 \text{ g h}^{-1}$  i nakon njega slijedi pad od dodatnih  $20 \text{ g h}^{-1}$ . Nakon 40 h rada i određivanja ovisnosti protoka vode o tlaku dobivena je linearna ovisnost, dok nakon 800 h rada ovisnost više nije linearna. Iz svih tih vrijednosti zaključuje se da NF membrana nije jako stabilna, iako slika 4.20 (ovisnost protoka o radnom satu) pokazuje donekle stabilan protok. Određivanje parametara  $\alpha$ ,  $\ln K$ , efektivnog broja pora i VRP krivulja povećat će saznanje o stabilnosti NF membrana. Parametri  $\alpha$  i  $\ln K$  određeni su iz slike 4.28, gdje je prikazana ovisnost  $\ln(J_w/p)$  o tlaku i prikazani su u tablici 4.35.



**Slika 4.27.** Prikaz ovisnosti protoka vode o tlaku ovisno o vremenu rada.

Prema prikazanim ovisnostima protoka o radnom satu i danu (slika 4.20) druga po stabilnosti bi bila rahla nanofiltracijska DK membrana. Kod nje se primjećuje stabilnost protoka vode s vremenom pri nižim tlakovima, međutim pri nešto višim tlakovima došlo je do blagog pada (slika 4.27). Na 15 bara došlo je do pada od  $4 \text{ g h}^{-1}$  u periodu od 800 h. Dakle, za rahlu nanofiltracijsku DK membranu pokazala se stabilnost protoka s vremenom. Daljnja analiza će utvrditi da li je površinski selektivni sloj DK membrane stabilan i podložan promjenama s vremenom i tlakom. Na slici 4.28 gdje je prikazana ovisnost  $\ln(J_w/p)$  o tlaku primjećuje se promjena. Pravac za 800 h rada je puno strmiji od prva dva pravca. To je numerički dano u tablici 4.35 gdje su prikazane eksperimentalne porozne karakteristike DK membrane. Vrijednosti za  $\alpha$  i  $\ln K$  za prve dvije linearizacije jako su slične, tj. nije došlo do velikih promjena. Međutim, nakon rada na 12 bara (800 h) pravac je postao puno strmiji, što dovodi do utrostručavanja parametra  $\alpha$  i povećanja  $\ln K$  vrijednosti. Da li je došlo do velikih ili malih promjena pokazat će efektivni broj pora i VRP krivulje.

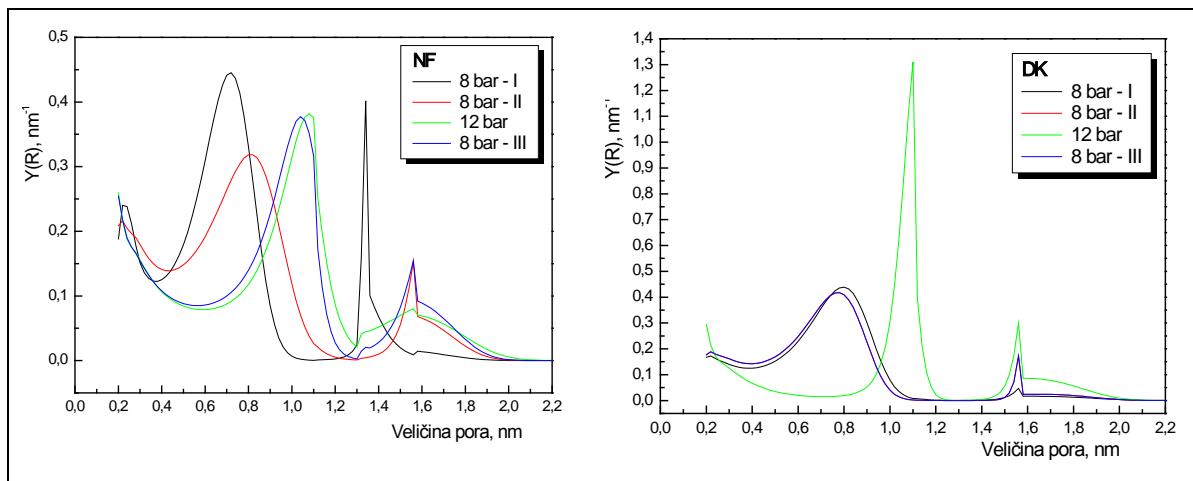
Slika 4.28. Prikaz ovisnosti  $\ln(J_w/p)$  o tlaku za rahle NF membrane.

Tablica 4.35: Eksperimentalne porozne karakteristike ovisno o vremenu

	NF			DK		
	$\alpha \cdot 10^4$	$\ln K$	$R^2$	$\alpha \cdot 10^4$	$\ln K$	$R^2$
1. (40 h)	87.8	2.095	0.937	53.8	0.893	0.919
2. (580 h)	151.3	2.048	0.996	53.6	0.861	0.904
3. (800 h)	270.2	2.016	0.992	131.9	0.930	0.993

NF membrana je pokazala stabilnost protoka, ali na prvi pogled na efektivni broj pora (tablica 4.35) i veličinsku raspodjelu pora (slika 4.29) čini se da tijekom vremena dolazi do velikih promjena u strukturi površinski selektivnog sloja. VRP krivulja pokazuje trimodalnost za sva mjerjenja. Mjerenje 8 bar-I pokazuje da se prvi pik nalazi na 0.22 nm, drugi na 0.71 nm, a treći na 1.34 nm. Širina drugog pika ne mijenja se tijekom vremena, ali se mijenja njegov položaj u desno, tj. pomiče se prema većim porama. Za mjerenje 8 bar-II dobivene su veličine pora na 0.81 i 1.56 nm. Razlika VRP krivulja za 8 bar-II i 8 bar-III je u drugom piku, dok je veličina pora trećeg pika ista. Dakle, povećanjem tlaka došlo je do povećanja manjih pora, tj. došlo je do promjena u strukturi površinskog selektivnog sloja. Zbog toga je razumljivo da je protok stabilan, jer dolazi do smanjenja efektivnog broja pora, ali ujedno i do povećanja veličine pora.

Rahle nanofiltracijske membrane stabilne su jer imaju veće pore i rahlju strukturu. To je dokazano protokom (slika 4.20), efektivnim brojem pora (tablica 4.36) i VRP krivuljama. Efektivni broj pora pokazuje da se DK membrana stabilizirala jer se  $N$  malo smanjio, a nakon toga je konstantan i nakon rada na 12 bara. Isto pokazuju i VRP krivulje prikazane na slici 4.29. Prvo mjerjenje pokazuje trimodalnu VRP krivulju sa prvim pikom na 0.22 nm, drugim pikom na 0.79 nm i trećim puno manjim pikom na 1.56 nm. Krivulje za seriju 8 bar-I i 8 bar-II potpuno su iste, što je potvrđeno i efektivnim brojem pora ( $0.284 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ ). Dakle, nije došlo do nikakve promjene u površinskom selektivnom sloju kod DK membrane ni nakon rada na 12 bara. Na istom tlaku dobivena je također trimodalna krivulja, gdje se pore nalaze na 1.10 i 1.56 nm. Dakle, povećanjem tlaka došlo je do pomaka drugog pika na pore veće od 1 nm, a ujedno je i raspodjela tih pora i uža što je i za očekivati.



**Slika 4.29.** Veličinska raspodjela pora pri 8 i 12 bara za rahle NF membrane.

**Tablica 4.36:** Efektivni broj pora u selektivnom sloju membrana pri 8 i 12 bara

$N (10^{16} \text{ m}^{-2})$	NF	DK
<b>8 bar – I</b>	1.062	0.349
<b>8 bar – II</b>	0.744	0.284
<b>12 bar</b>	0.568	0.200
<b>8 bar – III</b>	0.577	0.284

Dobiveno je da na početku reverzno osmotska membrana XLE ima najveći broj pora, pa slijede nanofiltracijske NF270, NF i NF90. Najmanji broj pora dobiven je za LFC–1 i DK membranu. Prema protoku najstabilnije su reverzno osmotska membrana LFC–1 i rahla nanofiltracijska DK membrana. Ako se to usporedi s efektivnim brojem pora, može se primijetiti da je kod DK membrane došlo do najmanjeg pada efektivnog broja pora, a dok je kod LFC–1 membrane došlo prvo do porasta efektivnog broja pora pa do smanjenja u odnosu na početnu vrijednost. Kod obje membrane to je potvrđeno i veličinskom raspodjelom pora. Dakle, rezultati pokazuju da nije došlo do velike promjene u strukturi površinskog selektivnog sloja membrana LFC–1 i DK. Najveći pad je dobiven za NF270 membranu i bilo je potrebno dosta vremena za stabilizaciju gусте nanofiltracijske membrane.

Iz ispitivanja stabilnosti komercijalnih membrana u tlačno hidrodinamičkim uvjetima proizlazi da se stabilizacija postiže nakon određenog vremena. Neke membrane nisu pokazale stabilnost tijekom 800 h kontinuiranog rada pa je potrebno još rada na tom području.

## **5. ZAKLJUČCI**

Ispitane su porozne karakteristike desetak komercijalnih kompozitnih RO i NF membrana te su pomoću njih utvrđeni mehanizmi zadržavanja organskih tvari i novih zagadivala iz modelnih i procesnih otpadnih voda.

**1.** Eksperimentalno su, mjeranjem ovisnosti protoka vode o tlaku, određena dva tipična parametra pomoću kojih je moguće opisati poroznost selektivnog sloja membrane. Ti su parametri: osjetljivost strukture selektivnog sloja na tlak,  $\alpha$  i permeabilnost čiste vode,  $\ln K$ . Njihove vrijednosti, pogotovo vrijednost parametra  $\alpha$ , tj. osjetljivost površinskog sloja membrane na tlak, omogućile su klasifikaciju ispitivanih membrana. Membrane su razvrstane u tri grupe: rahle nanofiltracijske s  $\alpha \sim 50 \cdot 10^{-4}$ , guste nanofiltracijske s  $\alpha \sim 200 \cdot 10^{-4}$  i reverzno osmotske koje su karakteristične po srednjoj vrijednosti parametra, tj.  $\alpha \sim 100 \cdot 10^{-4}$ .

**2.** Grupiranje membrana prema eksperimentalnim poroznim parametrima provedeno je bez primjene modela o morfologiji selektivnog sloja, a korisnost ovih parametara za procjenu poroznosti površinskog sloja membrane provjerena je njihovim povezivanjem s veličinom pora, veličinskom raspodjelom pora i efektivnim brojem pora. Potonji parametri neizravno su određeni propuštanjem markera kroz membrane pri čemu se za izračun ovih veličina koristio tzv. "SF-PF" model (protok kroz pore pod utjecajem površinskih sila).

**3.** Grupiranje membrana i karakterizacija pomoću tipičnih eksperimentalnih parametara omogućilo je selekciju membrana za obradu otpadnih voda opterećenih antibioticima i drugim organskim tvarima. Istraživanje provedeno na modelnim i realnim otpadnim vodama veterinarske industrije pokazalo je da je uklanjanje ispitanih veterinarskih antibiotika s RO i gustim NF membranama praktički potpuno, dok su se rahle NF membrane za pojedine klase antibiotika manjih dimenzija pokazale manje učinkovitijim. Povezujući faktore zadržavanja s membranskom poroznošću, odnosno poroznim parametrima određenim u prvom dijelu disertacije, utvrđeno je da je dominantni mehanizam zadržavanja ispitanih neioiniziranih molekula antibiotika sa svim ispitanim membrana mehanizam koji se temelji na isključenju po veličini.

**4.** Laboratorijski je ispitana učinkovitost pročišćavanja otpadnih voda iz veterinarske industrije. Ispitivanje je provedeno na tri izabrane membrane, rahoju nanofiltracijskoj HL membrani, energijski štedljivoj reverzno osmotskoj XLE membrani i gustoj nanofiltracijskoj i visokoprotročnoj NF90 membrani. Laboratorijski nalazi su pokazali da su XLE i NF90 membrane kadre u potpunosti ukloniti ispitivane antibiotike iz

procesne otpadne vode, kao i čitav niz drugih, neidentificiranih organskih tvari, koje mogu biti razgradni produkti samih antibiotika ili nekog drugog porijekla. Ispitivanja na pilot uređaju provedena su na istim membranama pri čemu su također postignuti izvrsni rezultati uklanjanja novih zagađivala. Problem vezan za RO/NF obradu otpadnih voda jest blokiranje membrana i zbrinjavanje retentata pa će nastavak istraživanja biti fokusiran u tom smjeru.

**5.** Rezultati istraživanja ponašanja visokoprotočnih gustih nanofiltracijskih membrana (NF90, NF270) pokazali su da je površinski poliamidni sloj te klase membrana posebno osjetljiv na tlak i da je za stabilizaciju protoka tih membrana potrebno dulje vrijeme. Potrebna su daljnja istraživanja kako bi se ustanovio uzrok pada protoka s vremenom.

## ***6. LITERATURA***

- [1] **S. Loeb, S. Sourirajan**  
*Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane*, Advances in Chemistry Series, (1962) 117–132
- [2] **D. E. Weaver, S. Loeb, S. Sourirajan**, US Patent 3,133,137 (1964)
- [3] **S. Loeb, S. Sourirajan**, US Patent, 3,133,132 (1964)
- [4] **J. Mallevialle, P. E. Odendaal, M. R. Wiesner**  
*Water Treatment Membrane Processes*, McGraw-Hill, New York, 1996
- [5] **M. Mulder**  
*Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996
- [6] **S. Sourirajan, T. Matsuura**  
*Reverse Osmosis / Ultrafiltration Process Principles*, National Research Council Canada, Ottawa, 1985
- [7] **W. S. W. Ho, K. K. Sirkar**  
*Membrane Handbook*, Chapman & Hall, New York, 1992
- [8] **V. Matamoros, R. Mujeriego, J. M. Bayona**  
*Trihalomethane occurrence in chlorinated reclaimed water at full-scale wastewater treatment plants in NE Spain*, Water Res. **41** (2007) 3337–3344
- [9] **S. Sorlini, C. Collivignarelli**  
*Trihalomethane formation during chemical oxidation with chlorine, chlorine dioxide and ozone of ten Italian natural waters*, Desalination **176** (2005) 103–111
- [10] **W.-K. Jo, K.-D. Kwon, J.-I. Dong, Y. Chung**  
*Multi-route trihalomethane exposure in households using municipal tap water treated with chlorine or ozone–chlorine*, Sci. Total Environ. **339** (2005) 143–152
- [11] **J. Kim, Y. Chung, D. Shin, M. Kim, Y. Lee, Y. Lim, D. Lee**  
*Chlorination by-products in surface water treatment process*, Desalination **151** (2002) 1–9
- [12] **A. I. Schäfer, A. G. Fane, T. D. Waite**  
*Nanofiltration – Principles and Applications*, Elsevier Advanced Technology, Oxford, 2005
- [13] Membrane Technology, Volume 2005, Issue 10, October 2005, Page 4
- [14] **B. Van der Bruggen, M. Mänttäri, M. Nyström**  
*Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review*, Sep. Purif. Techn. **63** (2008) 251–263

- [15] **S.S. Madaeni, E. Salehi**  
*Adsorption of cations on nanofiltration membrane: Separation mechanism, isotherm confirmation and thermodynamic analysis*, Chem. Eng. J. **150** (2009) 114–121
- [16] **K. Košutić, I. Novak, L. Sipos, B. Kunst**  
*Removal of sulfates and other inorganics from potable water by nanofiltration membranes of characterized porosity*, Sep. Purif. Techn. **37** (2004) 177–185
- [17] **H. Ivezović, B. Kunst, S. Ivić**  
*Desalinacija*, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb, 1995
- [18] **P.R. Buch, D. Jagan Mohan, A.V.R. Reddy**  
*Preparation, characterization and chlorine stability of aromatic–cycloaliphatic polyamide thin film composite membranes*, J. Membr. Sci. **309** (2008) 36–44
- [19] **C. Y. Tang, Y.-N. Kwon, J. O. Leckie**  
*Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry*, Desalination **242** (2009) 149–167
- [20] **C. Y. Tang, Y.-N. Kwon, J. O. Leckie**  
*Probing the nano- and micro-scales of reverse osmosis membranes—A comprehensive characterization of physiochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and streaming potential measurements*, J. Membr. Sci. **287** (2007) 146–156
- [21] **J. R. McCutcheon, M. Elimelech**  
*Influence of membrane support layer hydrophobicity on water flux in osmotically driven membrane processes*, J. Membr. Sci. **318** (2008) 458–466
- [22] **J. E. Cadotte**, U.S. Patent – 4,277,344 (1981)
- [23] **A. K. Ghosh, E. M.V. Hoek**  
*Impacts of support membrane structure and chemistry on polyamide–polysulfone interfacial composite membranes*, J. Membr. Sci. **336** (2009) 140–148
- [24] **N. P. Soice, A. R. Greenberg, W. B. Krantz, A. D. Norman**  
*Studies of oxidative degradation in polyamide RO membrane barrier layers using pendant drop mechanical analysis*, J. Membr. Sci. **243** (2004) 345–355
- [25] **I. C. Tessaro, J. B. A. da Silva, K. Wada**  
*Investigation of some aspects related to the degradation of polyamide membranes: aqueous chlorine oxidation catalyzed by aluminum and sodium laurel sulfate oxidation during cleaning*, Desalination **181** (2005) 275–282
- [26] **M. Kipper da Silva, I. C. Tessaro, K. Wada**  
*Investigation of oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membranes by monochloramine solutions*, J. Membr. Sci. **282** (2006) 375–382

- [27] **K. Boussu, Y. Zhang, J. Cocquyt, P. Van der Meeren, A. Volodin, C. Van Haesendonck, J.A. Martens, B. Van der Bruggen**  
*Characterization of polymeric nanofiltration membranes for systematic analysis of membrane performance*, J. Membr. Sci. **278** (2006) 418–427
- [28] **C. Wu, S. Zhang, D. Yang, J. Wei, C. Yan, X. Jian**  
*Preparation, characterization and application in wastewater treatment of a novel thermal stable composite membrane*, J. Membr. Sci. **279** (2006) 238–245
- [29] **J. M. M. Peeters, J. P. Boom, M. H. V. Mulder, H. Strathmann**  
*Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions*, J. Membr. Sci. **145** (1998) 199–209
- [30] **J. Tanninen, M. Mänttäri, M. Nyström**  
*Effect of salt mixture concentration on fractionation with NF membranes*, J. Membr. Sci. **283** (2006) 57–64
- [31] **M. Su, D.-X. Wang, X.-L. Wang, M. Ando, T. Shintani**  
*Rejection of ions by NF membranes for binary electrolyte solutions of NaCl, NaNO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub> and Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*, Desalination **191** (2006) 303–308
- [32] **K. Boussu, B. Van der Bruggen, A. Volodin, C. Van Haesendonck, J.A. Delcour, P. Van der Meeren, C. Vandecasteele**  
*Characterization of commercial nanofiltration membranes and comparison with self-made polyethersulfone membranes*, Desalination **191** (2006) 245–253
- [33] **B. Van der Bruggen, J. Schaep, D. Wilms and C. Vandecasteele**  
*A comparison of models to describe the maximal retention of organic molecules in nanofiltration*, Sep. Sci. Technol. **35** (2000) 169–182
- [34] **B. Van der Bruggen, J. Schaep, D. Wilms, C. Vandecasteele**  
*Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration*, J. Membr. Sci. **156** (1999) 29–41
- [35] **K. Košutić, L. Kaštelan-Kunst, B. Kunst**  
*Porosity of some commercial reverse osmosis and nanofiltration polyamide thin-film composite membranes*, J. Membr. Sci. **168** (2000) 101–108
- [36] **K. Košutić, D. Dolar, B. Kunst**  
*On experimental parameters characterizing the reverse osmosis and nanofiltration membranes' active layer*, J. Membr. Sci. **282** (2006) 109–114
- [37] **K. Boussu, C. Vandecasteele, B. Van der Bruggen**  
*Relation between membrane characteristics and performance in nanofiltration*, J. Membr. Sci. **310** (2008) 51–65
- [38] **M. Mänttäri, A. Pihlajamäki, M. Nyström**  
*Effect of pH on hydrophilicity and charge and their effect on the filtration efficiency of NF membranes at different pH*, J. Membr. Sci. **280** (2006) 311–320

- [39] **S.-I. Nakao**  
*Determination of pore size and pore size distribution 3. Filtration membranes*, J. Membr. Sci. **96** (1994) 131–165
- [40] **G. Capannelli, F. Vigo, S. Munari**  
*Ultrafiltration membranes – characterization methods*, J. Membr. Sci. **15** (1983) 289–313
- [41] **S. Munari, A. Bottino, G. Capannelli, P. Moretti**  
*Membrane morphology and transport properties*, Desalination **53** (1985) 11–23
- [42] **A. Mey-Maron, M. J. Katz**  
*Measurement of active pore size distribution of microporous membranes - a new approach*, J. Membr. Sci. **27** (1986) 119–130
- [43] **F. P. Cuperus, D. Bargeman and C. A. Smolders**  
*Permporometry: The determination of the size distribution of active pores in UF membranes*, J. Membr. Sci. **71** (1992) 57–67
- [44] **M. Brun, A. Lallemand, J.-F. Quinson, C. Eyraud**  
*A new method for the simultaneous determination of the size and the shape of pores: the thermoporometry*, Thermochimica Acta **21** (1977) 59–88
- [45] **F. P. Cuperus, D. Bargeman and C. A. Smolders**  
*Critical points in the analysis of membrane pore structures by thermoporometry*, J. Membr. Sci. **66** (1992) 45–53
- [46] **D. A. Patterson, A. Havill, S. Costello, Y. H. See-Toh, A. G. Livingston, A. Turner**  
*Membrane characterisation by SEM, TEM and ESEM: The implications of dry and wetted microstructure on mass transfer through integrally skinned polyimide nanofiltration membranes*, Sep. Purif. Techn. **66** (2009) 90–97
- [47] **V. Freger, A. Bottino, G. Capannelli, M. Perry, V. Gitis, S. Belfer**  
*Characterization of novel acid-stable NF membranes before and after exposure to acid using ATR-FTIR, TEM and AFM*, J. Membr. Sci. **256** (2005) 134–142
- [48] **B. Mi, O. Coronell, B. J. Mariñas, F. Watanabe, D. G. Cahill, I. Petrov**  
*Physico-chemical characterization of NF/RO membrane active layers by Rutherford backscattering spectrometry*, J. Membr. Sci. **282** (2006) 71–81
- [49] **U. Merin, M. Cheryan**  
*Ultrastructure of the Surface of a Polysulfone Ultrafiltration Membrane*, J. Appl. Polymer Sci. **25** (1980) 2139–2142
- [50] **R. Riley, J. O. Gardner, U. Merten**  
*Cellulose Acetate Membranes: Electron Microscopy of Structure*, Science **143** (1964) 801–803

- [51] **V. Freger**  
*Nanoscale heterogeneity of polyamide membranes formed by interfacial polymerization*, Langmuir **19** (2003) 4791–4797
- [52] **K. Boussu, A. Belpaire, A. Volodin, C. Van Haesendonck, P. Van der Meeren, C. Vandecasteele, B. Van der Bruggen**  
*Influence of membrane and colloid characteristics on fouling of nanofiltration membranes*, J. Membr. Sci. **289** (2007) 220–230
- [53] **K. Northcott, S.E. Kentish, J. Best, G. Stevens**  
*Development of membrane testing protocols for characterisation of RO and NF membranes*, Desalination **236** (2009) 194–201
- [54] **S. Mondal, S. Ranil Wickramasinghe**  
*Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes*, J. Membr. Sci. **322** (2008) 162–170
- [55] **P. Dietz, P. K. Hansma, O. Inacher, H. D. Lehman, K. H. Herrman**  
*Surface pore structure of micro- and ultrafiltration membranes imaged with the atomic force microscope*, J. Membr. Sci. **65** (1992) 101–111
- [56] **D. F. Stamatialis, C. R. Dias, M. N. de Pinho**  
*Atomic force microscopy of dense and asymmetric cellulose-based membranes*, J. Membr. Sci. **160** (1999) 235–242
- [57] **Y. Zhang, L. Shan, Z. Tu, Y. Zhang**  
*Preparation and characterization of novel Ce-doped nonstoichiometric nanosilica/polysulfone composite membranes*, Sep. Purif. Techn. **63** (2008) 207–212
- [58] **A. Eid Al-Rawajfeh, H. A. Al-Salah, E. AlShamaileh, D. Donchev**  
*Polyamide-based composite membranes: Part 2. Interaction, crystallization and morphology*, Desalination **227** (2008) 120–131
- [59] **F.H. She, D. Gao, W.M. Gao, D.Y. Wu, Z. Peng, M. Hoang, L.X. Kong**  
*Characterization of membranes with X-ray ultramicroscopy*, Desalination **236** (2009) 179–186
- [60] **S.-H. Huang, C.-J. Hsu, D.-J. Liaw, C.-C. Hu, K.-R. Lee, J.-Y. Lai**  
*Effect of chemical structures of amines on physicochemical properties of active layers and dehydration of isopropanol through interfacially polymerized thin-film composite membranes*, J. Membr. Sci. **307** (2008) 73–81
- [61] **K. Boussu, J. De Baerdemaeker, C. Dauwe, M. Weber, K. G. Lynn, D. Depla, S. Aldea, I. F. J. Vankelecom, C. Vandecasteele, B. Van der Bruggen**  
*Physico-chemical characterization of nanofiltration membranes*, ChemPhysChem **8** (2007) 370–379

- [62] Y.C. Jean, W.-S. Hung, C.-H. Lo, H. Chen, G. Liu, L. Chakka, M.-L. Cheng, D. Nanda, K.-L. Tung, S.-H. Huang, K.-R. Lee, J.-Y. Lai, Y.-M. Sun, C.-C. Hu, C.-C. Yu  
*Applications of positron annihilation spectroscopy to polymeric membranes*, Desalination **234** (2008) 89–98
- [63] B. Mi, D. G. Cahill, B. J. Mariñas  
*Physico-chemical integrity of nanofiltration/reverse osmosis membranes during characterization by Rutherford backscattering spectrometry*, J. Membr. Sci. **291** (2007) 77–85
- [64] H. I. Kim, S. S. Kim  
*Plasma treatment of polypropylene and polysulfone supports for thin film composite reverse osmosis membrane*, J. Membr. Sci. **286** (2006) 193–201
- [65] L. Meihong, Y. Sanchuan, Z. Yong, G. Congjie  
*Study on the thin-film composite nanofiltration membrane for the removal of sulfate from concentrated salt aqueous: Preparation and performance*, J. Membr. Sci. **310** (2008) 289–295
- [66] O. Kedem, A. Katchalsky  
*Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to nonelectrolytes*, Biochim. Biophys. Acta **27** (1958) 229
- [67] K.S. Spiegler and O. Kedem  
*Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes*, Desalination **1** (1966) 311–326
- [68] T. Matsuura, S. Sourirajan  
*Reverse Osmosis Transport through Capillary Pores under the Influence of Surface Forces*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. **20** (1981) 273–282
- [69] K. Chan, T. Matsuura, S. Sourirajan  
*Interfacial Forces, Average Pore Size, and Pore Size Distribution of Ultrafiltration Membrane*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **21** (1982) 605–612
- [70] T. D. Hguyen, K. Chan, T. Matsuura, S. Sourirajan  
*Effect of Shrinkage on Pore Size and Pore Size Distribution of Different Cellulosic Reverse Osmosis Membranes*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **23** (1984) 501–508
- [71] T. D. Hguyen, K. Chan, T. Matsuura, S. Sourirajan  
*Viscoelastic and Statistical Thermodynamic Approach to the Study of the Structure of Polymer Film Casting Solution for Making RO/UF Membranes*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **24** (1985) 655–665
- [72] L. Kaštelan-Kunst, V. Dananić, B. Kunst and K. Košutić  
*Preparation and porosity of cellulose triacetate reverse osmosis membranes*, J. Membr. Sci. **109** (1996) 223–230

- [73] **H. Brüschke**  
*Industrial application of membrane separation*, Pure & Appl. Chem. **67** (1995) 993–1002
- [74] **V. Bonnelyea, L. Guey, J. Del Castillo**  
*UF/MF as RO pre-treatment: the real benefit*, Desalination **222** (2008) 59–65
- [75] **G.K. Pearce**  
*UF/MF pre-treatment to RO in seawater and wastewater reuse applications: a comparison of energy costs*, Desalination **222** (2008) 66–73
- [76] **G. K. Pearce**  
*The case for UF/MF pretreatment to RO in seawater applications*, Desalination **203** (2007) 286–295
- [77] **L. J. Zeman, A. L. Zydney**  
*Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications*, Marcel Dekker, Inc. New York, 1996
- [78] **M. Wilf**  
*The Guidebook to Membrane Desalination Technology: Reverse Osmosis, Nanofiltration and Hybrid Systems Process, Design, Application and Economics*, Balaban Desalination Publications, L'Aquila, 2007
- [79] **A. H. Basta, H. El-Saied**  
*Enhanced transport properties and thermal stability of agro-based RO-membrane for desalination of brackish water*, J. Membr. Sci. **310** (2008) 208–218
- [80] **K. Walha, R. B. Amar, L. Firdaous, F. Quéméneur, P. Jaouen**  
*Brackish groundwater treatment by nanofiltration, reverse osmosis and electrodialysis in Tunisia: performance and cost comparison*, Desalination **207** (2007) 95–106
- [81] **G. R. Lashkaripour, M. Zivdar**  
*Desalination of brackish groundwater in Zahedan city in Iran*, Desalination **177** (2005) 1–5
- [82] **M. Aboabboud, S. Elmasallati**  
*Potable water production from seawater by the reverse osmosis technique in Libya*, Desalination **203** (2007) 119–133
- [83] **A. D. Khawaji, I. K. Kutubkhanah, J.-M. Wie**  
*A 13.3 MGD seawater RO desalination plant for Yanbu Industrial City*, Desalination **203** (2007) 176–188
- [84] **C. G. Daughton, T. A. Terens**  
*Pharmaceuticals and Personal Care Products in the environment: Agents of subtle change*, Environment Health Perspectives **107**(6) (1999) 907–938

- [85] **T. L. Jone-Lepp, D. A. Alvarez, J. D. Petty, L. I. Osemwengie, C. G. Daughton**  
*PPCPs as environment pollutants: Analytical chemistry research needs for mapping trends of pharmaceuticals and personal care product pollution from personal use: Some current research and future needs,*  
<http://www.epa.gov/nerlesd1/chemistry/ppcp/trends.htm> 23.06.2002.
- [86] **D. Barceló, M. Petrović, M. J. Lopez de Alda, M. Dolores Hernando**  
*Recent advances in LC-MS/MS analysis of emerging contaminants in environment samples*, New Achievements in Chromatography, Book of Abstracts, Opatija, 2004, str. 5
- [87] **M. S. Diaz-Cruz, M. J. López de Alda, D. Barceló**  
*Environment behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge*, TRAC-Trends in Analytical Chemistry **22**(6) (2003) 340–351
- [88] **N. Nakada, T. Tanishima, H. Shinohara, K. Kiri, H. Takada**  
*Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment*, Water Res. **40** (2006) 3297–3303
- [89] **B. Kasprzyk-Hordern, R. M. Dinsdale, A. J. Guwy**  
*The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters*, Water Res. **43** (2009) 363–380
- [90] **K. Košutić, L. Furač, L. Sipos, B. Kunst**  
*Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes*, Sep. Purif. Techn. **42** (2005) 137–144
- [91] **Y. Zhang, B. Van der Bruggen, G.X. Chen, L. Braeken, C. Vandecasteele**  
*Removal of pesticides by nanofiltration: effect of the water matrix*, Sep. Purif. Techn. **38** (2004) 163–172
- [92] **A. M. Comerton, R. C. Andrews, D. M. Bagley, C. Hao**  
*The rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by NF and RO membranes as a function of compound and water matrix properties*, J. Membr. Sci. **313** (2008) 323–335
- [93] **L. D. Nghiem, A. I. Schäfer**  
*Critical risk points of nanofiltration and reverse osmosis processes in water recycling applications*, Desalination **187** (2006) 303–312
- [94] **L. D. Nghiem, A. I. Schäfer, M. Elimelech**  
*Role of electrostatic interactions in the retention of pharmaceutically active contaminants by a loose nanofiltration membrane*, J. Membr. Sci. **286** (2006) 52–59

- [95] A.R.D. Verliefde, E.R. Cornelissen, S.G.J. Heijman, J.Q.J.C. Verberk, G.L. Amy, B. Van der Bruggen, J.C. van Dijk  
*The role of electrostatic interactions on the rejection of organic solutes in aqueous solutions with nanofiltration*, J. Membr. Sci. **322** (2008) 52–66
- [96] Opća i nacionalna enciklopedija, A-Ar, svezak 1, ur. A. Vujić, izd: PRO LEKSIS d.o.o i Večernji list d.d., Zagreb, 2005, str 244
- [97] Inventors and Inventions, World Book, Inc. A Scott Fetzer company, Chicago, 1993, str. 138-147
- [98] I. Choma  
*Antibiotics*, Handbook of Thin Layer Chromatography, Third Edition, In J. Shema & B. Fried (Ed.), Marcel Dekker, Inc. New York, 2003, str. 417–444
- [99] C. Adams, Y. Wang, K. Loftin, M. Meyer  
*Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment process*, J. Environ. Eng.–ASCE **128** (2002) 253–260
- [100] K. Košutić, D. Dolar, D. Ašperger, B. Kunst  
*Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes*, Sep. Purif. Techn. **53** (2007) 244–249
- [101] A.J. Watkinson, E.J. Murby, S.D. Costanzo  
*Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling*, Water Res. **41** (2007) 4164–4176
- [102] I. Koyuncu, O. A. Arikan, M. R. Wiesner, C. Rice  
*Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes*, J. Membr. Sci. **309** (2008) 94–101
- [103] B. Van der Bruggen, J. Schaepp, D. Wilms, C. Vandecasteele  
*Influence of molecular size, polarity and charge on theretention of organic molecules by nanofiltration*, J. Membr. Sci. **156** (1999) 29–41
- [104] Y. Zhao, Q. Yuan  
*A comparison of nanofiltration with aqueous and organic solvents*, J. Membr. Sci. **279** (2006) 453–458
- [105] J. M. Arsuaga, M.J. López-Muñoz, J. Aguado, A. Sotto  
*Temperature, pH and concentration effects on retention and transport of organic pollutants across thin-film composite nanofiltration membranes*, Desalination **221** (2008) 253–258
- [106] B. Van der Bruggen, L. Braeken and C. Vandecasteele  
*Evaluation of parameters describing flux decline in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds*, Desalination **147** (2002) 281–288

- [107] **L. Braeken, B. Van der Bruggen**  
*Feasibility of nanofiltration for the removal of endocrine disrupting compounds*, Desalination **240** (2009) 127–131
- [108] **S. Lee, W. S. Ang, M. Elimelech**  
*Fouling of reverse osmosis membranes by hydrophilic organic matter: implications for water reuse*, Desalination **187** (2006) 313–321
- [109] **L. Braeken, B. Bettens, K. Boussu, P. Van der Meeren, J. Cocquyt, J. Vermant, B. Van der Bruggen**  
*Transport mechanisms of dissolved organic compounds in aqueous solution during nanofiltration*, J. Membr. Sci. **279** (2006) 311–319
- [110] <http://www.membranes.com/index.php?pagename=design>
- [111] **I. C. Karagiannis, P. G. Soldatos**  
*Water desalination cost literature: review and assessment*, Desalination **223** (2008) 448–456
- [112] **D. Sambrailo, J. Ivić, A. Krstulović**  
*Economic evaluation of the first desalination plant in Croatia*, Desalination **170** (2005) 339–344
- [113] **P. Moss, R. Skelton**  
*Large diameter RO elements – A summary of recent operating experience*, Conference on Membranes in Drinking Water Production and Wastewater Treatment, October 2008, Toulouse, France
- [114] **T. I. Yun, C. J. Gabelich, M. R. Cox, A. A. Mofidi, R. Lesan**  
*Reducing costs for large-scale desalting plants using large-diameter, reverse osmosis membranes*, Desalination **189** (2006) 141–154
- [115] **P. Xu, J. E. Drewes, T.-U. Kim, C. Bellona, G. Amy**  
*Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications*, J. Membr. Sci. **279** (2006) 165–175
- [116] **E. Sjöman, M. Mänttäri, M. Nyström, H. Koivikko, H. Heikkil**  
*Separation of xylose from glucose by nanofiltration from concentrated monosaccharide solutions*, J. Membr. Sci. **292** (2007) 106–115
- [117] **C. Y. Tang, Y.-N. Kwon, J. O. Leckie**  
*Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes II. Membrane physiochemical properties and their dependence on polyamide and coating layers*, Desalination **242** (2009) 168–182

- [118] **M. J. López-Muñoz, A. Sotto, J. M. Arsuaga, B. Van der Bruggen**  
*Influence of membrane, solute and solution properties on the retention of phenolic compounds in aqueous solution by nanofiltration membranes*, Sep. Purif. Techn. **66** (2009) 194–201
- [119] **T.V. Knyazkova, A.A. Maynarovich**  
*Recognition of membrane fouling: testing of theoretical approaches with data on NF of salt solutions containing a low molecular weight surfactant as a foulant*, Desalination **126** (1999) 163–169
- [120] **J.S. Vrouwenvelder, J.W.N.M. Kappelhof, S.G.J. Heijman, J.C. Schippers, D. van der Kooij**  
*Tools for fouling diagnosis of NF and RO membranes and assessment of the fouling potential of feed water*, Desalination **157** (2003) 361–365
- [121] **A. S. Al-Amoudi, A. M. Farooque**  
*Performance restoration and autopsy of NF membranes used in seawater pretreatment*, Desalination **178** (2005) 261–271
- [122] **B. Van der Bruggen, L. Braeken, C. Vandecasteele**  
*Flux decline in nanofiltration due to adsorption of organic compounds*, Sep. Purif. Technol. **29** (2002) 23–31
- [123] **Q. Li, M. Elimelech**  
*Synergistic effects in combined fouling of a loose nanofiltration membrane by colloidal materials and natural organic matter*, J. Membr. Sci. **278** (2006) 72–82
- [124] **S. Lee, J. Cho, M. Elimelech**  
*Combined influence of natural organic matter (NOM) and colloidal particles on nanofiltration membrane fouling*, J. Membr. Sci. **262** (2005) 27–41
- [125] **R. S. Faibish, M. Elimelech, Y. Cohen**  
*Effect of interparticle electrostatic double layer interactions on permeate flux decline in crossflow membrane filtration of colloidal suspensions: An experimental investigation*, J. Colloid Interface Sci. **204** (1998) 77–86
- [126] **E. M. Vrijenhoek, S. Hong, M. Elimelech**  
*Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes*, J. Membr. Sci. **188** (2001) 115–128
- [127] **A. Al-Amoudi, R. W. Lovitt**  
*Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency*, J. Memb. Sci. **303** (2007) 4–28
- [128] **A. Seidel, M. Elimelech**  
*Coupling between chemical and physical interactions in natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes: implications for fouling control*, J. Membr. Sci. **203** (2002) 245–255

- [129] **S. Yoon, C. Lee, K. Kim, A. G. Fane**  
*Effect of calcium ion on the fouling of nanofilter by humic acid in drinking water production*, Water Res. **32** (1998) 2180–2186
- [130] **A.I. Schäfer, A.G Fane, T.D. Waite**  
*Nanofiltration of natural organic matter: Removal, fouling and the influence of multivalent ions*, Desalination **118** (1998) 109–122
- [131] **M. R. Teixeira, M. J. Rosa**  
*The impact of the water background inorganic matrix on the natural organic matter removal by nanofiltration*, J. Membr. Sci. **279** (2006) 513–520
- [132] **B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele**  
*Flux decline during nanofiltration of organic components in aqueous solution*, Environ. Sci. Technol. **35** (2001) 3535–3540
- [133] **C. Bellona, J. E. Drewes**  
*The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes*, J. Membr. Sci. **249** (2005) 227–234
- [134] **W. Peng, I. C. Escobar D. B. White**  
*Effects of water chemistries and properties of membrane on the performance and fouling—a model development study*, J. Membr. Sci. **238** (2004) 33–46
- [135] **A. E. Childress, M. Elimelech**  
*Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics*, Environ. Sci. Technol. **34** (2000) 3710–3716
- [136] **M. Hirose, H. Ito, Y. Kamiyama**  
*Effect of skin layer surface structures on the flux behaviour of RO membranes*, J. Membr. Sci. **121** (1996) 209–215
- [137] **E.M. Thurman**  
*Organic Geochemistry of Natural Waters*, Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers, Boston, MA, 1985
- [138] **W. S. Ang, S. Lee, M. Elimelech**  
*Chemical and physical aspects of cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes*, J. Membr. Sci. **272** (2006) 198–210
- [139] **HyperChem**, Standard Release 5.11. for Windows, Molecular Modelling System, Hypercube Inc., Waterloo, Ontario, 1999.
- [140] **P. Xu, J. E. Drewes**  
*Viability of nanofiltration and ultra-low pressure reverse osmosis membranes for multi-beneficial use of methane produced water*, Sep. Purif. Techn. **52** (2006) 67–76

- [141] **P. Xu, J. E. Drewes, D. Heil**  
*Beneficial use of co-produced water through membrane treatment: technical-economic assessment*, Desalination **225** (2008) 139–155
- [142] **M. Mänttäri, K. Viitikko, M. Nyström**  
*Nanofiltration of biologically treated effluents from the pulp and paper industry*, J. Membr. Sci. **272** (2006) 152–160
- [143] **S.S. Madaeni**  
*The effect of surface characteristics on RO membrane performance*, Desalination **139** (2001) 371
- [144] **N. Hilal, M. Al-Abri, H. Al-Hinai, M. Abu-Arabi**  
*Characterization and retention of NF membranes using PEG, HS and polyelectrolytes*, Desalination **221** (2008) 284–293
- [145] **A.W. Mohammad, N. Hilal, H. Al-Zoubi, N.A. Darwish**  
*Prediction of permeate fluxes and rejections of highly concentrated salts in nanofiltration membranes*, J. Membr. Sci. **289** (2007) 40–50
- [146] **B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele**  
*Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry*, Environ. Poll. **122** (2003) 435–445
- [147] **A. Simon, L. D. Nghiem, P. Le-Clech, S. J. Khan, J. E. Drewes**  
*Effects of membrane degradation on the removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) by NF/RO filtration processes*, J. Membr. Sci. **340** (2009) 16–25
- [148] **L. D. Nghiem, S. Hawkes**  
*Effects of membrane fouling on the nanofiltration of trace organic contaminants*, Desalination **236** (2009) 273–281
- [149] **C. Mazzoni, S. Bandini**  
*On nanofiltration Desal-5 DK performances with calcium chloride–water solutions*, Sep. Purif. Techn. **52** (2006) 232–240
- [150] **L.Braeken, B.Van der Bruggen, C.Vandecasteele**  
*Regeneration of brewery waste water using nanofiltration*, Water Res. **38** (2004) 3075–3082
- [151] **A.A. Hussain, S. K. Nataraj, M. E. E. Abashar, I. S. Al-Mutaz, T.M. Aminabhavi**  
*Prediction of physical properties of nanofiltration membranes using experiment and theoretical models*, J. Membr. Sci. **310** (2008) 321–336

- [152] **Y.-H. Weng, H.-J. Wei, T.-Y. Tsai, W.-H. Chen, T.-Y. Wei, W.-S. Hwang, C.-P. Wang, C.-P. Huang**  
*Separation of acetic acid from xylose by nanofiltration*, Sep. Purif. Techn. **67** (2009) 95–102
- [153] **A. Bouchoux, H. Roux-de Balmann, F. Lutin**  
*Nanofiltration of glucose and sodium lactate solutions*  
*Variations of retention between single- and mixed-solute solutions*, J. Membr. Sci. **258** (2005) 123–132
- [154] **W. R. Bowen, J. S. Welfoot**  
*Modelling the performance of membrane nanofiltration—critical assessment and model development*, Chem. Eng. Sci. **57** (2002) 1121 – 1137
- [155] **C. Bellona, J. E. Drewes**  
*The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes*, J. Membr. Sci. **249** (2005) 227–234
- [156] **D. Barceló, M. Petrović**  
*Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste, Removal Technologies*, Springer, Berlin, 2008
- [157] **B. Van der Bruggen, J. H. Kim, F. A. DiGiano, J. Geens, C. Vandecasteele**  
*Influence of MF pretreatment on NF performance for aqueous solutions containing particles and an organic foulant*, Sep. Purif. Techn. **36** (2004) 203–213

## ***7. POPIS OZNAKA***

*Oznake*

<i>A</i>	Apsorpcija, mAU
<i>B</i>	Karakteristična konstanta van der Waalsovih sila
<i>c<sub>u</sub></i>	Koncentracija ulazne otopine, mg L <sup>-1</sup>
<i>c<sub>p</sub></i>	Koncentracija permeata, mg L <sup>-1</sup>
<i>D</i>	Difuzijski koeficijent markera, Pa s
<i>D<sub>eff</sub></i>	Efektivni promjer molekule, nm
<i>F<sub>exp.</sub>, f<sub>M</sub></i>	Eksperimentalni koeficijent zadržavanja markera
<i>F<sub>teor.</sub></i>	Teorijski koeficijent zadržavanja markera
<i>IC</i>	Anorganski ugljik, mg C L <sup>-1</sup>
<i>J, J<sub>w</sub></i>	Protok vode, L m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>
<i>K</i>	Porozijski parametar (permeabilnost vode)
<i>k</i>	Korekcijski faktor viskoznosti i gustoće na 25 °C
<i>K<sub>OC</sub></i>	Koeficijent sorpcije na organski ugljik
<i>K<sub>OW</sub></i>	Koeficijent razdjeljenja oktanol/voda ili lipofilnost
<i>M</i>	Molekulska masa, g mol <sup>-1</sup>
<i>m</i>	Masa permeata, g
<i>N</i>	Broj pora, m <sup>-2</sup>
<i>NTU</i>	Jedinica za mutnoću
<i>p, ΔP</i>	Radni tlak, bar
<i>K<sub>a</sub></i>	Konstanta ionizacije kiseline
<i>PR</i>	Propusnost ili produktivnost membrane, g h <sup>-1</sup>
<i>PR<sub>exp.</sub></i>	Srednja vrijednost eksp. dobivenih protoka permeata markera, L m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>
<i>PR<sub>teor.</sub></i>	Teorijska vrijednost protoka permeata markera, L m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>
<i>PR<sub>rač.</sub></i>	Vrijednost protoka markera, kg h <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup>
<i>PR̄<sub>rač.</sub></i>	Srednja vrijednost protoka markera, kg h <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup>
<i>PWP</i>	Protok vode, g h <sup>-1</sup>
<i>PWP<sub>t</sub></i>	Teorijski protok vode, g h <sup>-1</sup>
<i>R<sub>f</sub></i>	Faktor zadržavanja, %
<i>R<sub>M</sub></i>	Faktor zadržavanja markera, %
<i>t</i>	Vrijeme pokusa, h

## **7. Popis oznaka**

---

$t_R$	Vrijeme zadržavanja, min
$TOC$	Ukupni organski ugljik, mg C L <sup>-1</sup>
$UC$	Ukupni ugljik, mg C L <sup>-1</sup>
$UOC$	Ukupno otopljeni ugljik, mg C L <sup>-1</sup>
$Z$	Prosječna brzina permeacije (protoka) kroz jednu poru, kg h <sup>-1</sup>
$\alpha$	Porozijski parametar (osjetljivost strukture selektivnog sloja na tlak)
$\delta$	Debljina površinski selektivnog sloja membrane, nm
$\pi$	Osmotski tlak, bar
$\Delta\pi$	Razlika osmotskog tlaka ulazne otopine i izlaznog permeata
$\chi$	Vodljivost, $\mu\text{S cm}^{-1}$

## ***8. PRILOZI***



**Prilog 8.1.** Prednja strana pilot postrojenja.



**Prilog 8.2.** Stražnja strana pilot postrojenja.

**Prilog 8.3.** U tablicama su prikazani podatci za određivanje VRP krivulja i za izračunavanje efektivnog broja pora (debljina gornjeg selektivnog sloja **δ=200 nm**) za RO membrane

### ESPA

M	D <sub>ab</sub>	D	B	PR	f <sub>M</sub>	F <sub>exp</sub>	F <sub>teor</sub>	PR <sub>exp</sub>	PR <sub>teor</sub>	PWP <sub>t</sub>	OMJER
46.1	1.19	1.94	40.00	27.07	0.326	0.326	0.329	27.070	1.609	2.136	0.754
58.1	1.06	2.30	50.41	26.79	0.562	0.562	0.531	26.790	1.610	2.136	0.754
74.1	1.01	2.41	54.53	26.49	0.613	0.613	0.586	26.490	1.611	2.136	0.754
88.1	0.871	2.80	38.63	26.16	0.950	0.950	0.837	26.160	1.611	2.136	0.754
176.2	0.609	4.00	-13.26	26.17	0.991	0.991	0.990	26.170	1.612	2.136	0.755
220.3	0.524	4.65	25.18	25.82	0.985	0.985	0.995	25.820	1.612	2.136	0.755
264.3	0.460	5.30	102.0	25.94	0.971	0.971	0.998	25.940	1.613	2.136	0.755

### XLE

### ULP

F <sub>exp</sub>	F <sub>teor</sub>	PR <sub>exp</sub>	PR <sub>teor</sub>	PWP <sub>t</sub>	OMJER	F <sub>exp</sub>	F <sub>teor</sub>	PR <sub>exp</sub>	PR <sub>teor</sub>	PWP <sub>t</sub>	OMJER
0.326	0.316	48.810	1.284	1.757	0.731	0.359	0.355	9.530	1.674	2.177	0.769
0.433	0.500	48.560	1.285	1.757	0.731	0.545	0.524	9.330	1.674	2.177	0.769
0.641	0.553	48.650	1.285	1.757	0.731	0.699	0.566	9.800	1.675	2.177	0.770
0.956	0.829	48.020	1.286	1.757	0.732	0.717	0.757	9.710	1.675	2.177	0.770
0.971	0.991	47.780	1.286	1.757	0.732	0.823	0.859	9.530	1.676	2.177	0.770
0.984	0.996	47.820	1.286	1.757	0.732	0.808	0.863	9.830	1.676	2.177	0.770
0.966	0.998	46.930	1.286	1.757	0.732	0.844	0.866	9.130	1.677	2.177	0.770

**Prilog 8.4.** U tablicama su prikazani podatci za određivanje VRP krivulja i za izračunavanje efektivnog broja pora (debljina gornjeg selektivnog sloja **δ=200 nm**) za NF membrane

### NF90

### NF270

F <sub>exp</sub>	F <sub>teor</sub>	PR <sub>exp</sub>	PR <sub>teor</sub>	PWP <sub>t</sub>	OMJER	F <sub>exp</sub>	F <sub>teor</sub>	PR <sub>exp</sub>	PR <sub>teor</sub>	PWP <sub>t</sub>	OMJER
0.133	0.130	57.020	2.729	3.390	0.805	0.090	0.062	106.30	1.466	1.885	0.778
0.283	0.271	56.600	2.730	3.390	0.805	0.200	0.100	108.50	1.467	1.885	0.778
0.288	0.321	56.540	2.730	3.390	0.806	0.141	0.192	103.48	1.467	1.885	0.778
0.640	0.590	55.740	2.731	3.390	0.806	0.419	0.404	102.98	1.467	1.885	0.779
0.973	0.946	52.980	2.732	3.390	0.806	0.931	0.890	100.40	1.468	1.885	0.779
0.972	0.974	50.520	2.732	3.390	0.806	0.971	0.939	106.14	1.468	1.885	0.779
0.935	0.985	51.710	2.733	3.390	0.806	0.909	0.964	105.18	1.468	1.885	0.779

**HL**

**DK**

<b>F<sub>exp</sub></b>	<b>F<sub>teor</sub></b>	<b>PR<sub>exp</sub></b>	<b>PR<sub>teor</sub></b>	<b>PWP<sub>t</sub></b>	<b>OMJER</b>	<b>F<sub>exp</sub></b>	<b>F<sub>teor</sub></b>	<b>PR<sub>exp</sub></b>	<b>PR<sub>teor</sub></b>	<b>PWP<sub>t</sub></b>	<b>OMJER</b>
0.070	0.074	46.040	5.108	5.985	0.854	0.083	0.093	24.950	6.046	6.972	0.867
0.220	0.154	45.510	5.109	5.985	0.854	0.242	0.161	27.580	6.048	6.972	0.867
0.166	0.180	46.280	5.110	5.985	0.854	0.246	0.182	27.940	6.049	6.972	0.868
0.309	0.335	44.530	5.111	5.985	0.854	0.235	0.297	24.420	6.050	6.972	0.868
0.921	0.838	44.800	5.112	5.985	0.854	0.790	0.763	26.280	6.051	6.972	0.868
0.969	0.926	44.790	5.113	5.985	0.854	0.893	0.856	26.870	6.051	6.972	0.868
0.921	0.958	46.930	5.113	5.985	0.854	0.844	0.893	28.500	6.051	6.972	0.868

**Prilog 8.5.** U tablicama su prikazani podatci za određivanje VRP krivulja i za izračunavanje efektivnog broja pora (debljina gornjeg selektivnog sloja **δ=100 nm**)

**ESPA**

**XLE**

<b>F<sub>exp</sub></b>	<b>F<sub>teor</sub></b>	<b>PR<sub>exp</sub></b>	<b>PR<sub>teor</sub></b>	<b>PWP<sub>t</sub></b>	<b>OMJER</b>	<b>F<sub>exp</sub></b>	<b>F<sub>teor</sub></b>	<b>PR<sub>exp</sub></b>	<b>PR<sub>teor</sub></b>	<b>PWP<sub>t</sub></b>	<b>OMJER</b>
0.326	0.339	27.070	3.085	4.117	0.749	0.326	0.311	48.810	2.634	3.590	0.733
0.562	0.539	26.790	3.087	4.117	0.750	0.433	0.496	48.560	2.635	3.590	0.734
0.613	0.593	26.490	3.088	4.117	0.750	0.641	0.549	48.650	2.636	3.590	0.734
0.950	0.843	26.160	3.089	4.117	0.750	0.956	0.825	48.020	2.637	3.590	0.734
0.991	0.991	26.170	3.091	4.117	0.751	0.971	0.991	47.780	2.638	3.590	0.735
0.985	0.996	25.820	3.091	4.117	0.751	0.984	0.996	47.820	2.638	3.590	0.735
0.971	0.998	25.940	3.091	4.117	0.751	0.966	0.998	46.930	2.638	3.590	0.735

**ULP**

**NF90**

<b>F<sub>exp</sub></b>	<b>F<sub>teor</sub></b>	<b>PR<sub>exp</sub></b>	<b>PR<sub>teor</sub></b>	<b>PWP<sub>t</sub></b>	<b>OMJER</b>	<b>F<sub>exp</sub></b>	<b>F<sub>teor</sub></b>	<b>PR<sub>exp</sub></b>	<b>PR<sub>teor</sub></b>	<b>PWP<sub>t</sub></b>	<b>OMJER</b>
0.359	0.355	9.530	3.347	4.354	0.769	0.133	0.130	57.020	5.458	6.779	0.805
0.545	0.524	9.330	3.349	4.354	0.769	0.283	0.271	56.600	5.460	6.779	0.805
0.699	0.566	9.800	3.350	4.354	0.770	0.288	0.321	56.540	5.461	6.779	0.806
0.717	0.757	9.710	3.351	4.354	0.770	0.640	0.590	55.740	5.462	6.779	0.806
0.823	0.859	9.530	3.353	4.354	0.770	0.973	0.946	52.980	5.465	6.779	0.806
0.808	0.863	9.830	3.353	4.354	0.770	0.972	0.974	50.520	5.465	6.779	0.806
0.844	0.866	9.130	3.353	4.354	0.770	0.935	0.985	51.710	5.465	6.779	0.806

**HL**

**DK**

<b>F<sub>exp</sub></b>	<b>F<sub>teor</sub></b>	<b>PR<sub>exp</sub></b>	<b>PR<sub>teor</sub></b>	<b>PWP<sub>t</sub></b>	<b>OMJER</b>	<b>F<sub>exp</sub></b>	<b>F<sub>teor</sub></b>	<b>PR<sub>exp</sub></b>	<b>PR<sub>teor</sub></b>	<b>PWP<sub>t</sub></b>	<b>OMJER</b>
0.070	0.074	46.040	10.216	11.969	0.854	0.083	0.093	24.950	12.107	13.959	0.867
0.220	0.154	45.510	10.218	11.969	0.854	0.242	0.161	27.580	12.110	13.959	0.868
0.166	0.180	46.280	10.220	11.969	0.854	0.246	0.182	27.940	12.112	13.959	0.868
0.309	0.335	44.530	10.223	11.969	0.854	0.235	0.297	24.420	12.115	13.959	0.868
0.921	0.838	44.800	10.224	11.969	0.854	0.790	0.762	26.280	12.116	13.959	0.868
0.969	0.926	44.790	10.225	11.969	0.854	0.893	0.856	26.870	12.116	13.959	0.868
0.921	0.958	46.930	10.226	11.969	0.854	0.844	0.894	28.500	12.117	13.959	0.868

**Prilog 8.6.** U tablicama su prikazani podatci za određivanje VRP krivulja i za izračunavanje efektivnog broja pora (debljina gornjeg selektivnog sloja **δ=150 nm**)

**ESPA****XLE**

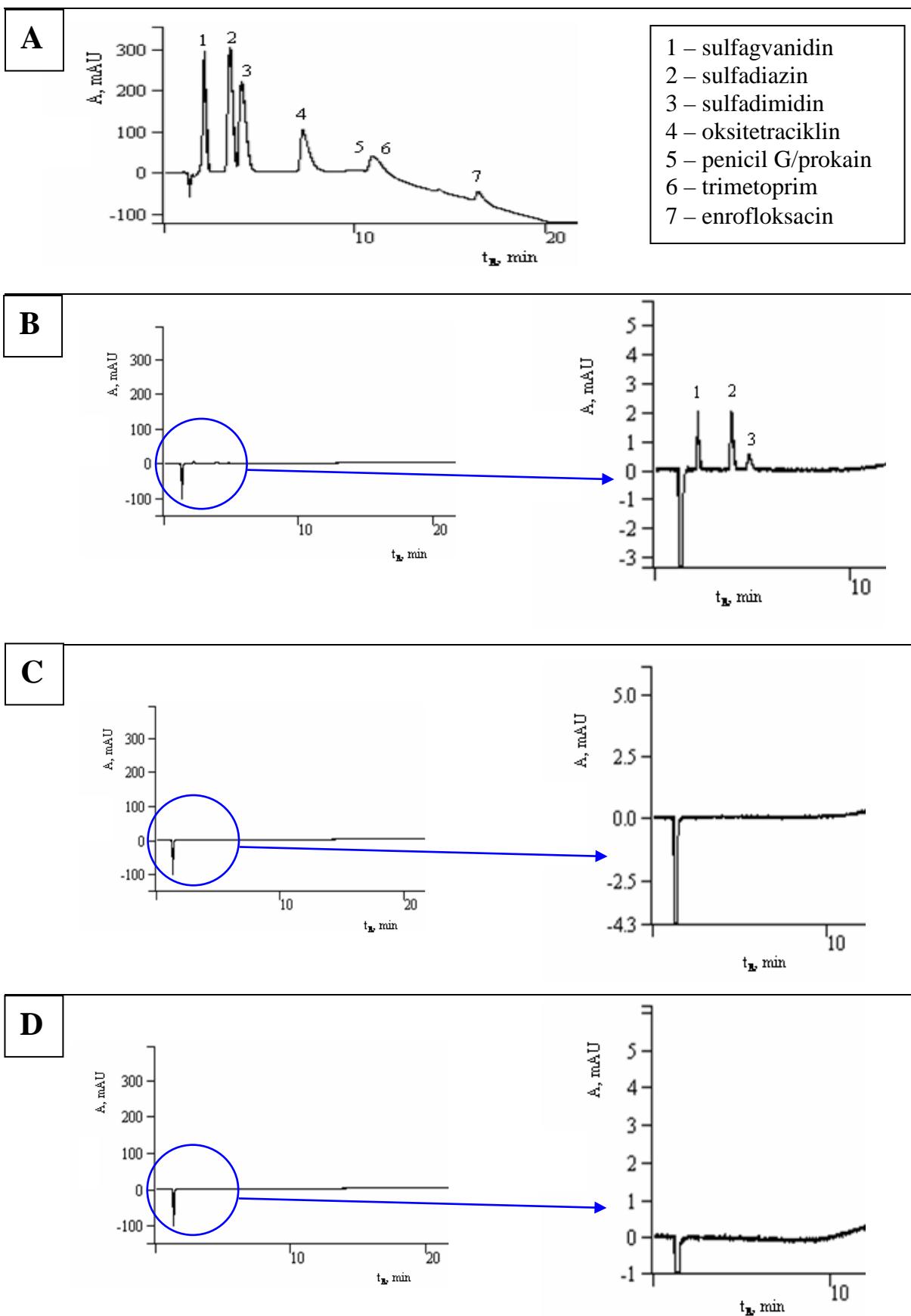
F <sub>exp</sub>	F <sub>teor</sub>	PR <sub>exp</sub>	PR <sub>teor</sub>	PWP <sub>t</sub>	OMJER	F <sub>exp</sub>	F <sub>teor</sub>	PR <sub>exp</sub>	PR <sub>teor</sub>	PWP <sub>t</sub>	OMJER
0.326	0.339	27.070	2.057	2.744	0.749	0.326	0.311	48.810	1.756	2.394	0.733
0.562	0.539	26.790	2.058	2.744	0.750	0.433	0.496	48.560	1.757	2.394	0.734
0.613	0.593	26.490	2.059	2.744	0.750	0.641	0.549	48.650	1.757	2.394	0.734
0.950	0.843	26.160	2.059	2.744	0.750	0.956	0.825	48.020	1.758	2.394	0.734
0.991	0.991	26.170	2.060	2.744	0.751	0.971	0.991	47.780	1.759	2.394	0.735
0.985	0.996	25.820	2.061	2.744	0.751	0.984	0.996	47.820	1.759	2.394	0.735
0.971	0.998	25.940	2.061	2.744	0.751	0.966	0.998	46.930	1.759	2.394	0.735

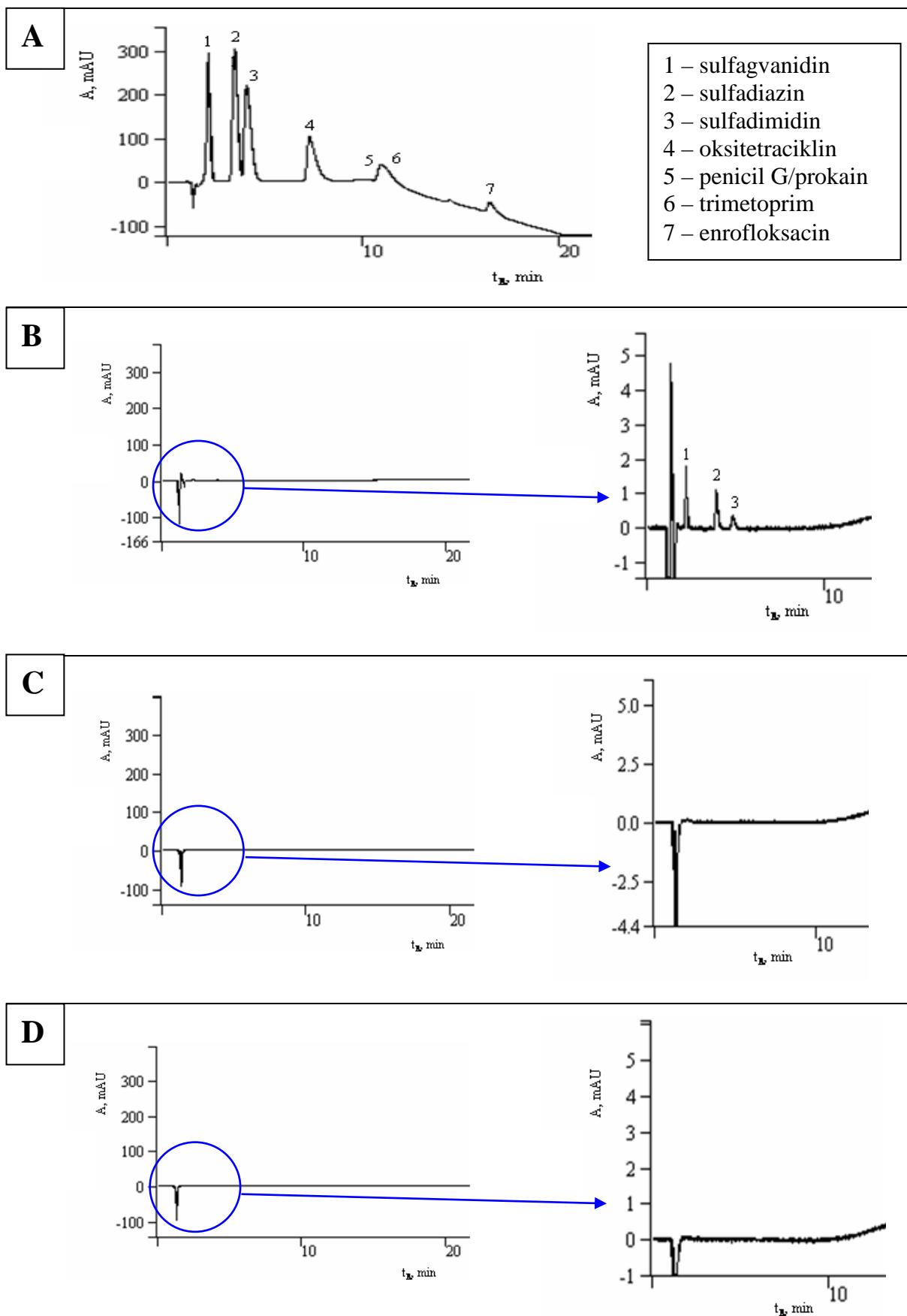
**ULP****NF90**

F <sub>exp</sub>	F <sub>teor</sub>	PR <sub>exp</sub>	PR <sub>teor</sub>	PWP <sub>t</sub>	OMJER	F <sub>exp</sub>	F <sub>teor</sub>	PR <sub>exp</sub>	PR <sub>teor</sub>	PWP <sub>t</sub>	OMJER
0.359	0.355	9.530	2.232	2.903	0.769	0.133	0.130	57.020	3.639	4.519	0.805
0.545	0.524	9.330	2.232	2.903	0.769	0.283	0.271	56.600	3.640	4.519	0.805
0.699	0.566	9.800	2.233	2.903	0.770	0.288	0.321	56.540	3.641	4.519	0.806
0.717	0.757	9.710	2.234	2.903	0.770	0.640	0.590	55.740	3.642	4.519	0.806
0.823	0.859	9.530	2.235	2.903	0.770	0.973	0.946	52.980	3.643	4.519	0.806
0.808	0.863	9.830	2.235	2.903	0.770	0.972	0.974	50.520	3.643	4.519	0.806
0.844	0.866	9.130	2.235	2.903	0.770	0.935	0.985	51.710	3.644	4.519	0.806

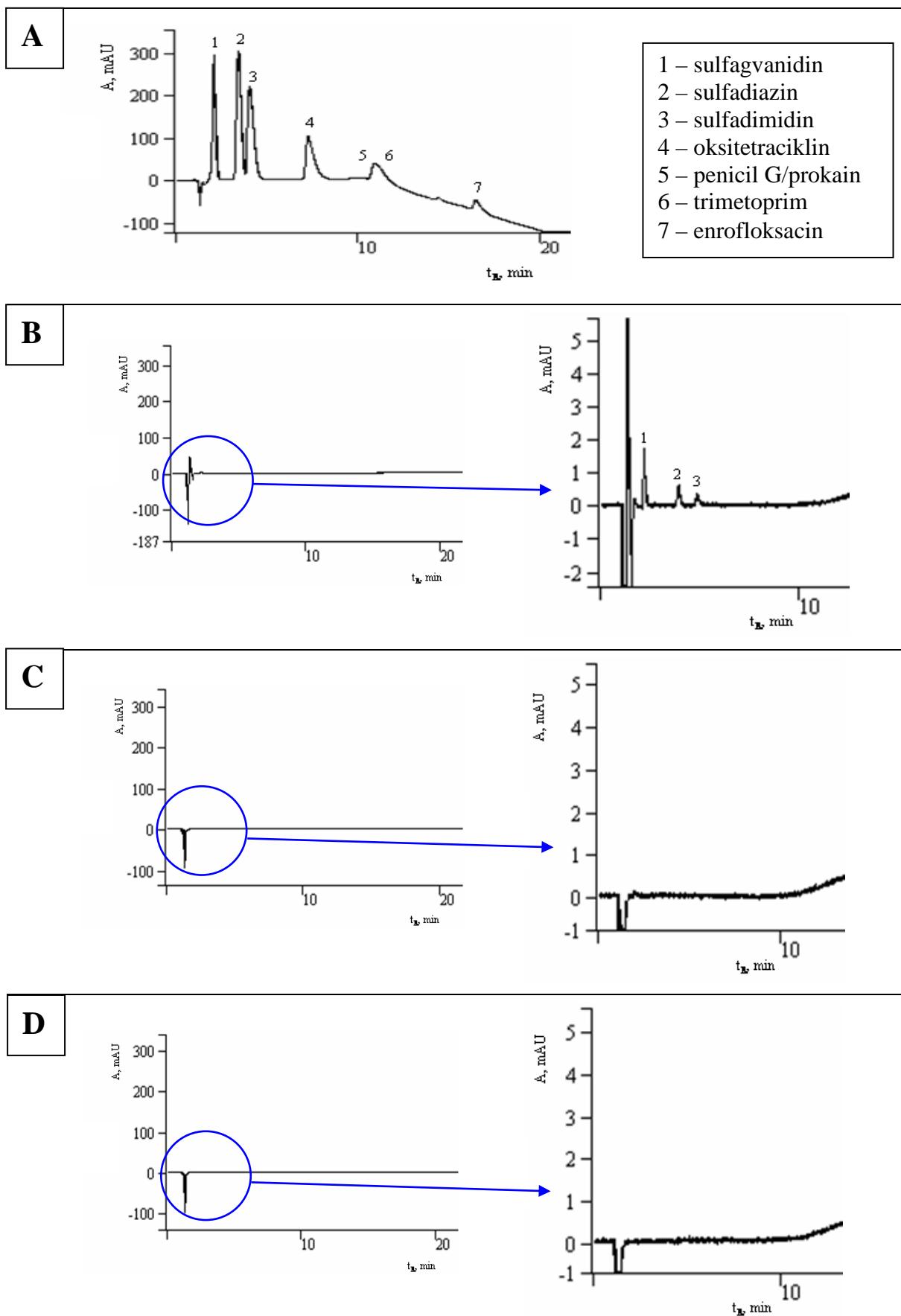
**HL****DK**

F <sub>exp</sub>	F <sub>teor</sub>	PR <sub>exp</sub>	PR <sub>teor</sub>	PWP <sub>t</sub>	OMJER	F <sub>exp</sub>	F <sub>teor</sub>	PR <sub>exp</sub>	PR <sub>teor</sub>	PWP <sub>t</sub>	OMJER
0.070	0.074	46.040	6.811	7.980	0.854	0.083	0.093	24.950	8.072	9.306	0.867
0.220	0.154	45.510	6.812	7.980	0.854	0.242	0.161	27.580	8.073	9.306	0.868
0.166	0.180	46.280	6.814	7.980	0.854	0.246	0.182	27.940	8.075	9.306	0.868
0.309	0.335	44.530	6.815	7.980	0.854	0.235	0.297	24.420	8.077	9.306	0.868
0.921	0.838	44.800	6.816	7.980	0.854	0.790	0.762	26.280	8.077	9.306	0.868
0.969	0.926	44.790	6.817	7.980	0.854	0.893	0.856	26.870	8.077	9.306	0.868
0.921	0.958	46.930	6.817	7.980	0.854	0.844	0.894	28.500	8.078	9.306	0.868

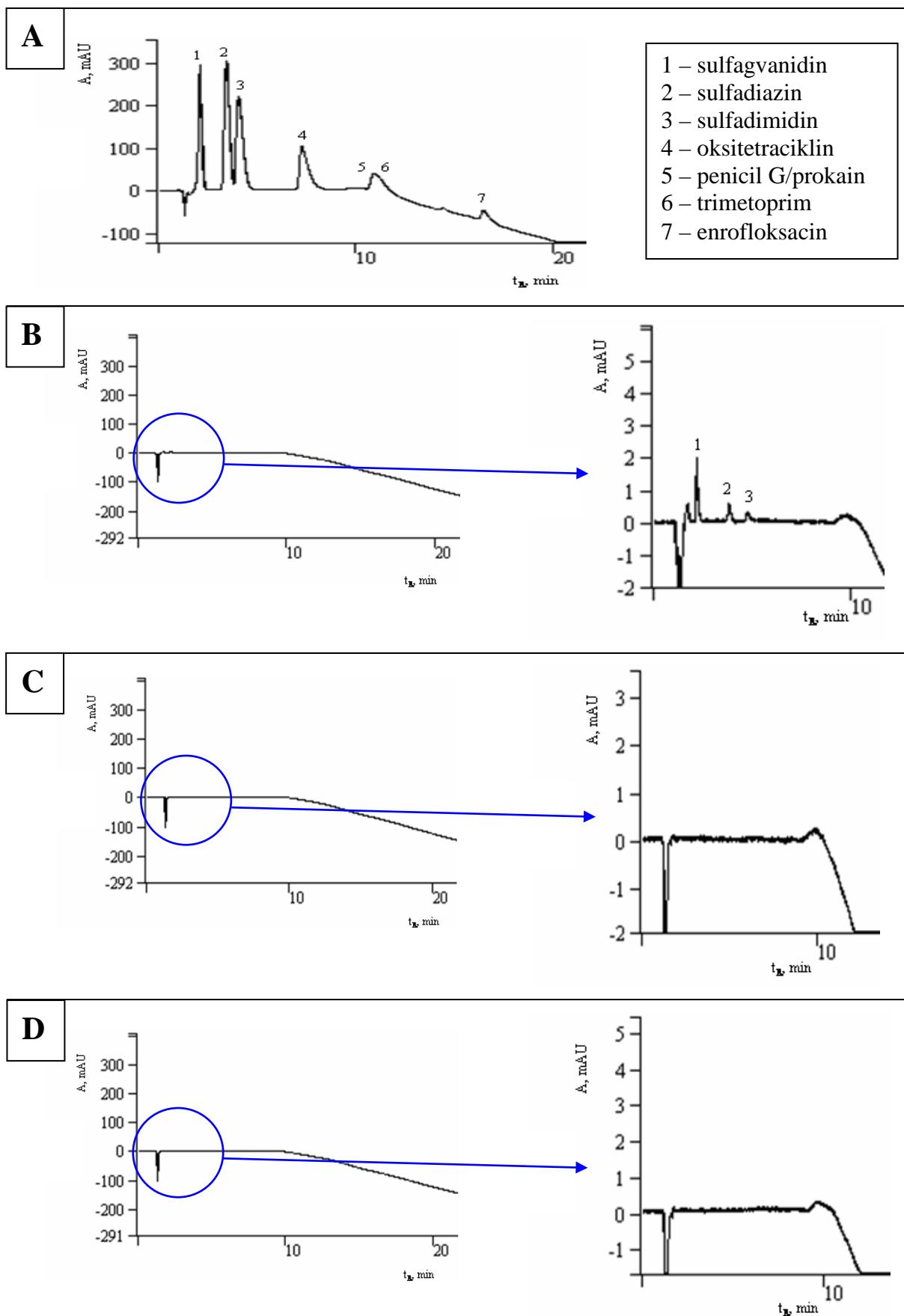
Prilog 8.7. Kromatogrami za modelnu otopinu 1: **A)** ULAZ, **B)** HL, **C)** NF90, **D)** XLE



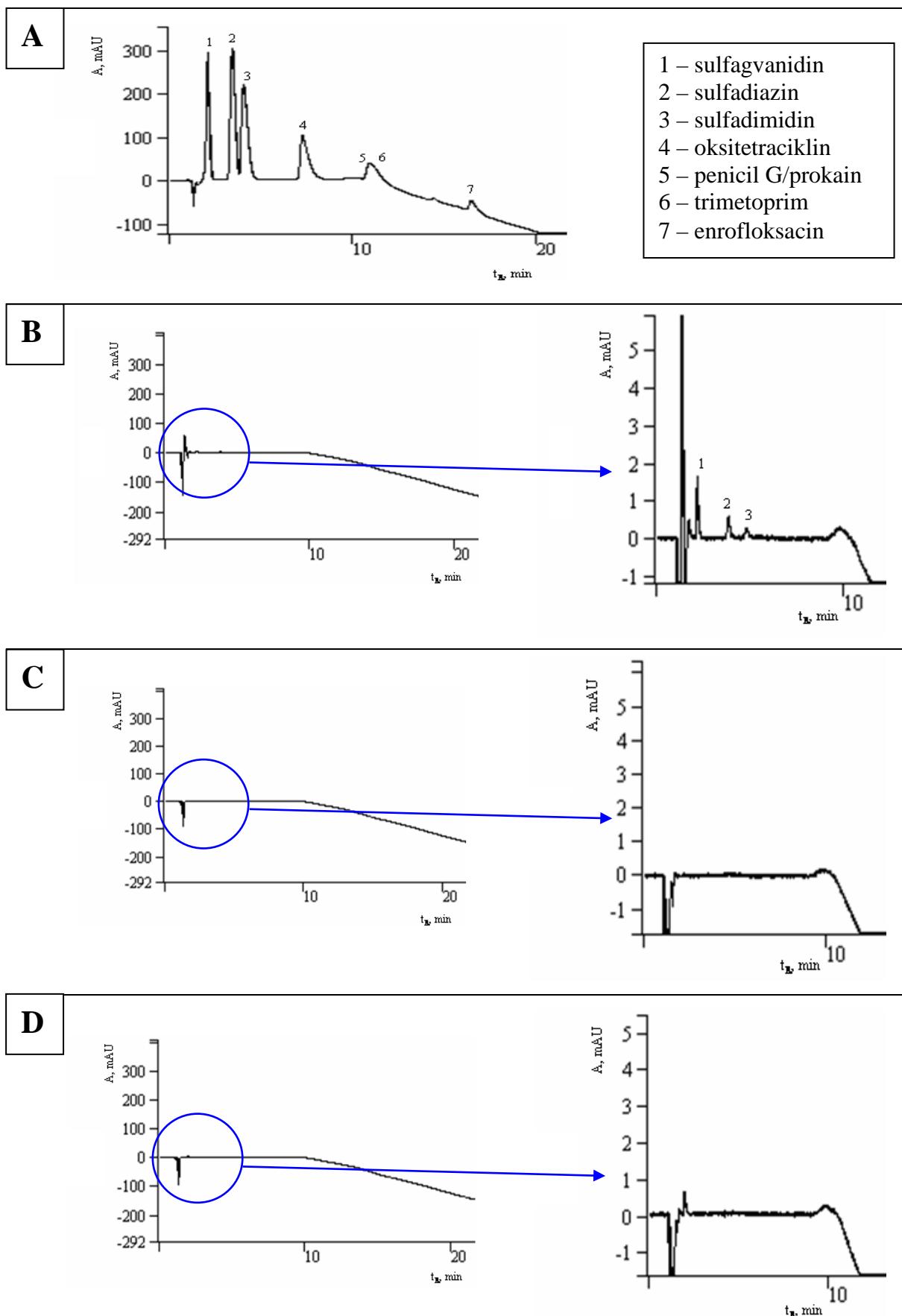
Prilog 8.8. Kromatogrami za modelnu otopinu 2: **A)** ULAZ, **B)** HL, **C)** NF90, **D)** XLE

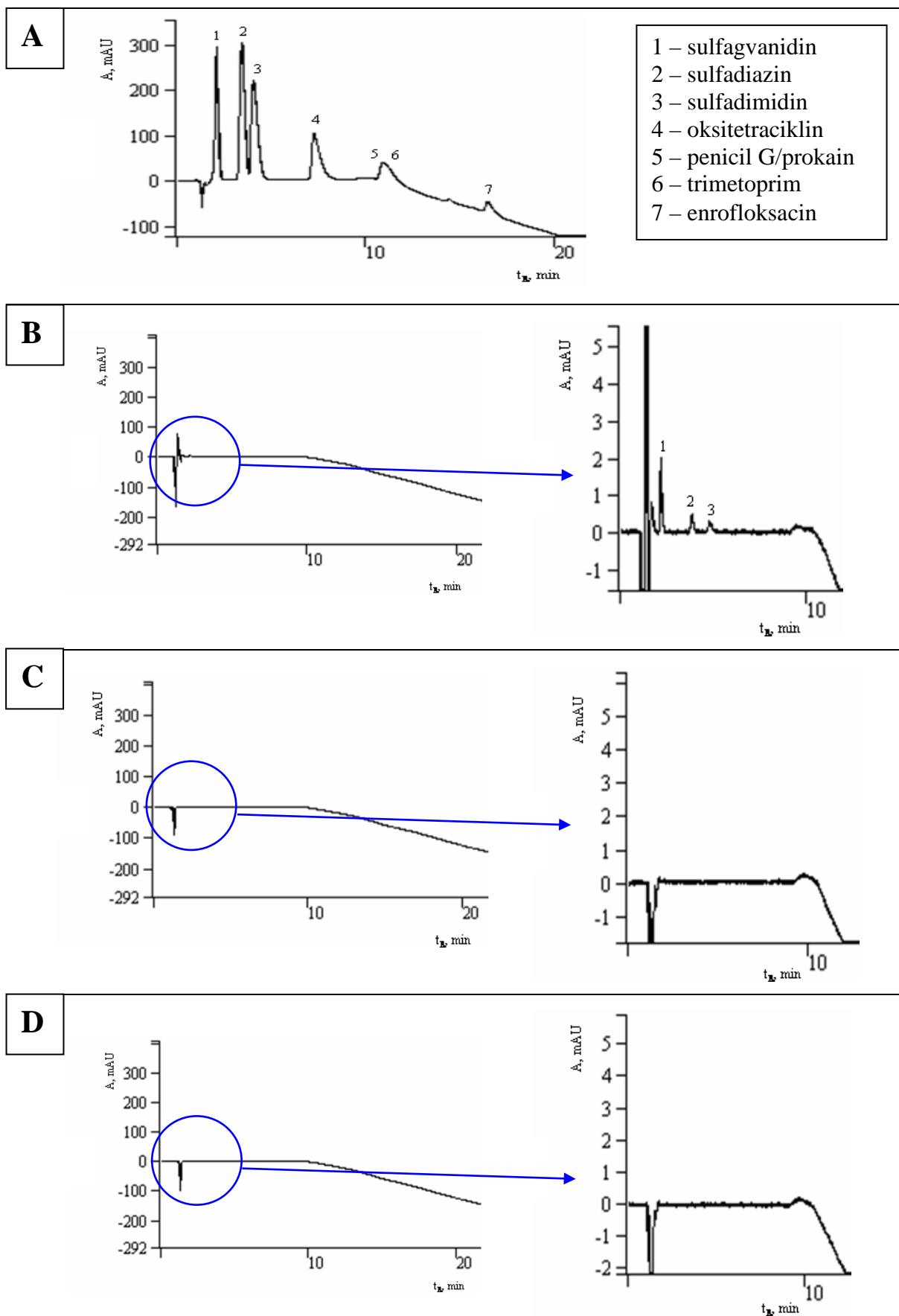


**Prilog 8.9.** Kromatogrami za modelnu otopinu 3: **A)** ULAZ, **B)** HL, **C)** NF90, **D)** XLE

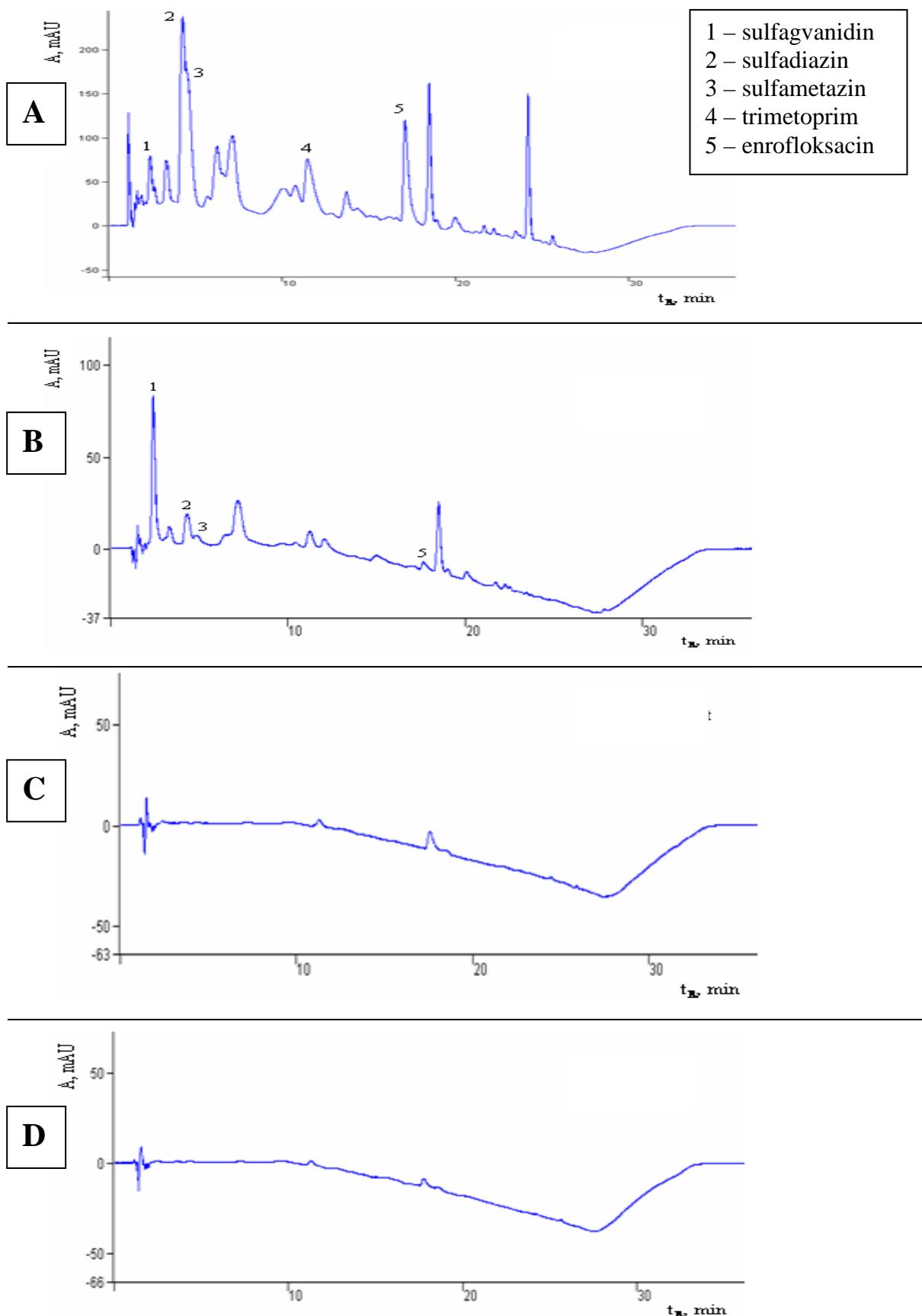


**Prilog 8.10.** Kromatogrami za modelnu otopinu 4: **A)** ULAZ, **B)** HL, **C)** NF90, **D)** XLE

Prilog 8.11. Kromatogrami za modelnu otopinu 5: **A)** ULAZ, **B)** HL, **C)** NF90, **D)** XLE



Prilog 8.12. Kromatogrami za modelnu otopinu 6: **A)** ULAZ, **B)** HL, **C)** NF90, **D)** XLE



---

**Prilog 8.13.** Kromatogrami za realnu otpadnu vodu – pilot postrojenje

**A) ULAZ, B) HL, C) NF90, D) XLE**

# ***ŽIVOTOPIS***

# ŽIVOTOPIS

Rođen sam 05. rujna 1979. u Čakovcu, gdje sam završio osnovno i gimnaziski školovanje. Diplomirao sam na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu 30. travnja 2004.

01. listopada 2004. godine zapošljavam se na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije kao znanstveni novak na projektu 0125–017 "*Razvoj i istraživanje složenih postupaka pročišćavanja voda*", voditelja dr.sc. Laszla Siposa, red. prof. FKIT-a, a na projektu MZOS RH 125–1253008–3009 "*Membranski i adsorpcijski postupci otklanjanja organskih tvari pri obradbi voda*" čiji je voditelj prof. dr. sc. Krešimir Košutić radim od 1. siječnja 2007. Aktivno sudjelujem od 2004. do 2007. na međunarodnom FP6 project INCO CT 2004–509188 (2004–2007), čiji je koordinator Damià Barceló, Španjolska, "*Reduction of environmental risks, posed by emerging contaminants, through advanced treatment of municipal and industrial wastes (EMCO)*" i time stječem znanstvena iskustva i na međunarodnoj razini.

Trenutno radim i na međunarodnom UKF projektu "*Reduction of environmental risks posed by pharmaceuticals and their degradation products in process wastewaters, through RO/NF membrane treatment (REPHAD)*".

Odmah po zaposlenju upisujem poslijediplomski studij Inženjerske kemije na FKIT-u. Kao znanstveni novak zaposlen sam na Zavodu za fizikalnu kemiju gdje s punim opterećenjem sudjelujem u izvođenju nastave iz Fizikalne kemije.

U području karakterizacije poroznosti komercijalnih sastavljenih polimernih RO/NF membrana te njihovoj primjeni u obradi voda objavljena su mi četiri znanstvena rada, a dva rada su u postupku objavljivanja. Sudjelovao sam na 12 međunarodnih i domaćih kongresa s usmenim i poster priopćenjima.