

# Utjecaj vrste membranske filtracije vode na potencijal nastanka trihalogenmetana

---

**Ratkajec, Dalia**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2015**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:379270>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-22**

REPOZITORIJ

**PTF**

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

**dabar**  
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU  
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

**Dalia Ratkajec**

**UTJECAJ VRSTE MEMBRANSKE FILTRACIJE VODE NA POTENCIJAL  
NASTANKA TRIHALOGENMETANA**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, lipanj, 2015.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku  
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek  
Zavod za primijenjenu kemiju i ekologiju  
Katedra za kemiju i ekologiju  
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti  
**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija  
**Nastavni predmet:** Tehnologija vode i obrada otpadnih voda  
**Tema rada** je prihvaćena na III. sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 13.12.2013.  
**Mentor:** *doc.dr.sc. Mirna Habuda-Stanić*

### UTJECAJ MEMBRANSKE FILTRACIJE VODE NA POTENCIJAL NASTANKA TRIHALOGENMETANA

*Dalia Ratkajec, 201-DI*

**Sažetak:** Prirodne vode, podzemne i površinske, često sadržava povišene koncentracije prirodnih organskih tvari (NOM). Prirodne organske tvari dopijevaju u vode ispiranjem tla ili biološkom razgradnjom biljnih i životinjskih materijala u vodi.

Najznačajnija komponenta prirodnih organskih tvari su humusne tvari. Humusne tvari su nepoželjne u vodi jer vodi daju boju, okus i miris te na sebe vežu različite kontaminante (teške metale, pesticide). Naročito značajan problem predstavljaju povećane koncentracije humusnih tvari u vodi pri dezinfekciji vode klorom pri čemu nastaju štetni halogenirani nusprodukti trihalogenmetani (THM) koji djeluju toksično i kancerogeno na ljudski organizam. Humusne tvari su kompleksna smjesa spojeva koji se razlikuju po strukturi, molekularnoj težini, boji i poziciji funkcionalnih skupina, ovisno o porijeklu i starosti organskog materijala, vrsti vode, ekološkim i klimatskim uvjeta što rezultira i različitom reaktivnošću s klorom, odnosno različitim njihovim potencijalom za nastanak trihalogenmetana, a što se izražava takozvanim potencijalom nastanka trihalogenmetana (THMFP). Membranski procesi uključuju odvajanje otopljenih, koloidnih i suspendiranih sastojaka iz vode primjenom selektivnih membrana na temelju njihove međusobne razlike u veličini, obliku i kemijskoj strukturi. U ovom radu ispitan je utjecaj pojedinih vrsta membrana na učinak uklanjanja organskih tvari iz vode, odnosno, na smanjenje potencijala nastanka kancerogenih trihalogenmetana.

**Ključne riječi:** Voda, membranska filtracija, trihalogenmetani

**Rad sadrži:** 72 stranica  
44 slika  
34 tablica  
28 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** Hrvatski

#### Sastav Povjerenstva za obranu:

- |    |   |               |
|----|---|---------------|
| 1. | doc.dr. sc. <i>Dajana Gašo-Sokač</i>      | predsjednik   |
| 2. | doc.dr. sc. <i>Mirna Habuda-Stanić</i>    | član-mentor   |
| 3. | doc.dr. sc. <i>Natalija Velić</i>         | član          |
| 4. | izv. prof. dr. sc. <i>Mirela Planinić</i> | zamjena člana |

**Datum obrane:** 09. lipanj.2015

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u** Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

**University Josip Juraj Strossmayer in Osijek**  
**Faculty of Food Technology Osijek**  
**Department of Applied Chemistry and Ecology**  
**Subdepartment of Chemistry and Ecology**  
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

**Scientific area:** Biotechnical sciences  
**Scientific field:** Food technology  
**Course title:** Water Technology and Wastewater Treatment  
**Thesis subject** was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology Osijek at its session no. III. held on December 13, 2013  
**Mentor:** *Mirna Habuda-Stanić*, PhD, assistant prof.

### EFFECT TYPES OF MEMBRANE FILTRATION OF WATER ON TRIHALOGENMETHANE FORMATION POTENTIAL

*Dalia Ratkajec, 201-DI*

**Summary:** Natural waters, groundwater and surface, often contain elevated concentrations of natural organic matter (NOM) due to geological composition or biological decomposition of plant and animal material in the water. The most significant component of natural organic matter are the humic substances. Humic substances are undesirable in water because they cause appearance of color, taste and smell. Because of their molecule structure (long carbon chains and/or rings), humic substances often bind a variety of contaminants (heavy metals, pesticides). Significant problem is the heightened concentrations of humic substances since they, during the water disinfection with chlorine, form toxic and carcinogenic by-products trihalogenmethanes (THM). Humic substances are complex mixtures of organic compounds with different structure, molecular weight, number and position of functional groups depending on the origin and age of the organic material, the type of water, environmental and climatic conditions which results in a different reactivity with chlorine so called trihalogenmethane formation potential (THMFP). Membrane processes are efficient methods for ions, colloids and solids removal from water based on their molecular weight and chemical structure. This paper investigated the NOM removal efficiency of different membrane types and their ability to reduce the trihalogenmethane formation potential.

**Key words:** *water, membrane filtration, trihalogenmethanes*

**Thesis contains:** 72 pages  
44 figures  
34 tables  
28 references

**Original in:** Croatian

#### Defense committee:

1.	<i>Dajana Gašo-Sokač</i> , PhD, assistant prof.	chair person
2.	<i>Mirna Habuda-Stanić</i> , PhD, assistant prof.	supervisor
3.	<i>Natalija Velić</i> PhD, assistant prof.	member
4.	<i>Mirela Planinić</i> , PhD, associate prof.	stand-in

**Defense date:** June 09, 2015

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	3
2.1. PODJELA VODA I KARAKTERISTIKE VODE .....	4
2.2. Organske tvari u vodi .....	8
2.2.1. Huminske tvari .....	9
2.2.2. Trihalogenmetani .....	10
2.2.3. Metode određivanja prirodnih organskih tvari u vodi .....	12
2.3. METODE UKLANJANJA ORGANSKIH TVARI IZ VODE .....	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	18
3.1. ZADATAK .....	19
3.2. MATERIJALI I METODE .....	20
3.2.1. Materijali korišteni u istraživanju .....	20
3.2.2. Uređaji korišteni u istraživanju .....	20
3.3.3. Metode određivanja karakteristika vode i praćenja učinkovitosti membranskih filtracija .....	23
4. REZULTATI .....	25
4.1. OBRADA VODE MIKROFILTRACIJOM .....	26
4.2. OBRADA VODE ULTRAFILTRACIJOM .....	31
4.3. OBRADA VODE IZ VODOOPSKRBNOG SUSTAVA GRADA OSIJEKA .....	42
5. RASPRAVA .....	47
5.1. OBRADA VODE MIKROFILTRACIJOM .....	48
5.2. OBRADA VODE ULTRAFILTRACIJOM .....	55
5.3. OBRADA VODE IZ VODOOPSKRBNOG SUSTAVA GRADA OSIJEKA .....	62
6. ZAKLJUČAK .....	68
7. LITERATURA .....	70

## **Popis oznaka, kratica i simbola**

MF- mikrofiltracija

NF- nanofiltracija

NOM – prirodne organske tvari

RO- reverzna osmoza

THM- trihalogenmetani

THMFP-potencijal nastanka trihalogenmetana

UF- ultrafiltracija

## **1. UVOD**

Poznata je činjenica kako voda prekriva 2/3 Zemljine površine, no od ukupne količine vode na Zemlji samo 1% je pitka voda. Uz tako malu količinu pitke vode javlja se i problem povećanog onečišćenja svih vodnih resursa.

U podzemnim vodama istočne Hrvatske zabilježene su povećane koncentracije željeza, mangana, arsena i prirodnih organskih tvari.

U današnje vrijeme sve se više ulaže kako bi se unaprijedila kvaliteta vode za piće. Sve se više ulaže u traženju rješenja te se ispituju suvremene tehnologije, ali i unaprjeđuju konvencionalni procesi obrade vode. Problem kojem se posvećuje sve više pažnje je sve češća prisutnost prirodnih organskih tvari.

Prirodne vode često sadržavaju povišene koncentracije prirodnih organskih tvari (engl. NOM) koje u vodu dospijevaju ispiranjem tla ili biološkom razgradnjom biljnih i životinjskih materijala u vodi. Prirodne organske tvari su kompleksna smjesa organskog materijala, a najčešće sadrži fulvinske i huminske kiseline, lipide, hidrofilne kiseline, ugljikohidrate, proteine, lipide i aminokiseline. Njihova povećana koncentracija u vodi narušava organoleptičke karakteristike vode, ali veći problem se stvara zbog njihove tendencije da na sebe vežu anorganske i organske kontaminante, ali su i pogodan supstrat za rast i razvoj mikroorganizama.

Ukoliko su prirodne organske tvari prisutne u vodama koje se koriste za piće može doći do stvaranja štetnih nusprodukata koji nastaju tijekom obrade vode ukoliko se postupak dezinfekcije vode provodi elementarnim klorom. Niz je spojeva koji mogu nastati, a štetan utjecaj koji mogu ostaviti po zdravlje čovjeka još uvijek nije dovoljno ispitan. Najpoznatiji nusprodukt dezinfekcije su trihalogenmetani koji nastaju u reakciji s klorom ukoliko su u vodi prisutne veće količine NOM-a.

Membranska filtracija je uspješna metoda pomoću koje se mogu ukloniti prirodne organske tvari iz vode. Vrste membranske filtracije su: mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza. Razlika između navedenih vrsta je u propusnosti membrane i tlaku pri kojem se provodi filtracija.



## **2. TEORIJSKI DIO**

## 2.1. PODJELA VODA I KARAKTERISTIKE VODE

Voda je važan dio svih bića na Zemlji i čini bitan sastojak živih organizama. Prirodne vode možemo podijeliti na: atmosfersku, izvorsku, bunarsku, riječnu, morsku i jezersku.

Atmosferska voda prolaskom kroz zemlju otapa mnoge tvari što utječe na sastav bunarskih i izvorskih voda koje su bogate mineralnim tvarima. U ovisnosti o sastavu tla kroz kojeg prolaze, vode mogu sadržavati: natrijev i magnezijev sulfat, bikarbonate kalcija i magnezija, natrijev i kalcijev klorid. Tijekom kretanja riječne vode dolazi do gubitka ugljikovog dioksida i razrjeđenja vode oborinama, a otopljene tvari talože se sa sastojcima riječnog korita. Zbog navedenih razloga riječna voda siromašnija je otopljenim tvarima.

Prema definiciji voda je tekućina bez boje mirisa i okusa. Elementi koji čine molekulu vode su vodik i kisik. Molekula vode tvori tetraedarsku strukturu (kut između dvije OH veze je  $104,5^\circ$ ). Zbog postojanja velike razlike u relativnim elektronegativnostima vodika i kisika, molekula vode je polarna molekula. Zbog svoje polarnosti voda je izvrsno otapalo, a u prirodi nije nikada sasvim kemijski čista.

Tijekom prirodnog kruženja u vodi se mogu pojaviti tri vrste disperzija koje se dijele na grube disperzije (veličina čestica iznad 100 nm), koloidne disperzije (veličina čestica od 1-100 nm) i molekularne disperzije gdje je veličina čestica ispod 1 nm (Matošić i Mijatović, 2007).

Radi utvrđivanja zdravstvene ispravnosti vode za piće provodi se analiza vode koja obuhvaća određivanje organoleptičkih, fizikalno-kemijskih i mikrobioloških svojstava vode.

Prilikom određivanja senzorskih karakteristika vode prati se boja, miris, okus i mutnoća vode. Kako je ranije navedeno, voda za piće treba biti bez boje, okusa, mirisa i bistra. Provođenjem mikrobiološke analize vode određuje se broj patogenih i drugih vrsta mikroorganizama.

Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13 i 141/13) propisuje parametre zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju i indikatorske parametre (mikrobiološke i kemijske), koji se prate u cilju zaštite ljudskog zdravlja od nepovoljnih utjecaja bilo kojeg onečišćenja vode za ljudsku potrošnju i osiguravanja zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju na području Republike Hrvatske. Fizikalno-kemijski i kemijski parametri ispitivanja u redovitom monitoringu (prema navedenom Pravilniku) su: aluminij i željezo (potrebno samo kada se koriste kao flokulant ili

ako je prirodno prisutan u vodi u povećanoj količini), amonij, boja, vodljivost, pH vrijednost, miris, mutnoća, nitriti (potrebno kada se koristi kloramin kao dezinfekcijsko sredstvo s izuzetkom ako to nalažu stručni razlozi), okus, kloridi, nitrati, utrošak  $\text{KMnO}_4$  (parametar nije potrebno mjeriti ako su rezultati analize TOC prihvatljivi, s izuzetkom ako to nalažu stručni razlozi), rezidue dezificijensa (klorit, klorat, ozon) i temperatura. Maksimalne dopuštene vrijednosti navedene su u Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13 i 141/13).

### **Temperatura**

Temperatura vode ovisi o mjestu odakle voda dolazi. Ukoliko se radi o površinskim vodama temperatura može varirati od 0-30 °C. Voda koja dolazi iz podzemnih izvora ima temperatura koja se najčešće kreće oko 10°C (izuzetak su termalne podzemne vode) (Matošić i Mijatović,2007).

### **Koncentracija $\text{H}^+$ iona-pH vrijednost**

pH vrijednost se definira kao mjera koncentracije vodikovih iona. Mjerenje korištenjem pH metra primjenjivo je na svim vrstama voda. Vrijednosti vode koja se koristi za piće trebale bi biti neutralne do blago alkalne, odnosno pH bi se trebao kretati u granicama od pH 7- 7,4. Ispitivanja takvih voda treba izvršiti unutar 24 sata jer pH vrijednost se može brzo mijenjati prilikom kemijskih, fizikalnih ili bioloških reakcija u uzorku vode.

Ukoliko pH vrijednost nije u granicama može doći do nagrizanja vodovodnih cijevi, ukoliko se radi o kiselim vodama, ili do stvaranja taloga,ukoliko se radi o alkalnim vodama (Habuda-Stanić M. i sur.,2012).

### **Vodljivost**

Vodljivost je recipročna vrijednost električnog otpora koja se mjeri između dviju suprotnih strana kocke jednog kubičnog centimetara vodene otopine pri određenoj temperaturi (Habuda-Stanić i sur.,2012).

**Tablica 1** Vrste vode po parametru vodljivosti (Dadić,2012)

<b>VRSTA VODE</b>	<b>VODLJIVOST</b> <b>μs/cm</b>
Ultračista	< 0,05
Pitka	< 1000
Mineralna	1000-3000
Bočata	>1000
Morska	> 50 000

**Utrošak kalijevog permanganata**

Ukoliko su u vodi prisutne organske tvari biljnog, životinjskog, ljudskog ili industrijskog podrijetla potrošnja kalijevog permanganata pri standardnim uvjetima predstavljat će mjerilo organskih tvari u vodi. Količina kalijevog permanganata koja će se utrošiti prilikom oksidacije organskih tvari ovisi o količini organskih tvari prisutnih u vodi i njihovoj kemijskoj strukturi (Habuda-Stanić i sur.,2014).

**Ukupno otopljene tvari**

Procjena količine ukupno otopljenih tvari može se dobiti pomoću vodljivosti. Uzorak se, prije mjerenja vodljivosti, profiltrira na filtru od 0,45 μm, te se nakon toga provodi isparavanje na 180 °C i važe osušen talog.

**Alkalitet vode**

Alkalitet predstavlja sposobnost vodenog medija da reagira s vodikovim ionima. Alkalitet zapravo čini zbroj svih prisutnih baza u vodi koje se mogu titrirati kiselinom uz pH indikatore. Primarno ga čine hidroksidi, karbonati i bikarbonati alkalijskih i zemnoalkalijskih metala (pretežito natrija, kalija, kalcija i magnezija), ali izmjerene vrijednosti mogu uključivati borate, fosfate i druge baze ukoliko su prisutne u vodi, a njihova vrijednost kod određivanja alkaliteta se zanemaruje.

Ovisno o indikatoru koji se upotrebljava prilikom titracije razlikujemo:

-alkalitet prema fenolftaleinu- koji predstavlja takozvani djelomični alkalitet

-alkalitet prema metil crvenom- koji predstavlja takozvani ukupni alkalitet.

Prilikom određivanja alkaliteta vode postupak se provodi titracijom s kloridnom kiselinom. Ukoliko se kao indikator koristi fenolftalein kod pH 8,3 dolazi do promjene boje. U slučaju da

se neutralizacija nastavlja, korištenjem indikatora metil crveno, do promjene boje dolazi prilikom pH 4,5.

Prilikom korištenja navedenih indikatora mogu se utvrditi tri mogućnosti alkaliteta u prisutnih u vodi: alkalitet hidrogen karbonata, alkalitet karbonata i alkalitet hidroksida (Habuda-Stanić i sur.,2012).

Destilirana voda ima vrlo nisku provodljivost (0,2-0,1 mS/m). Ukoliko se u vodi nalaze ioni otopljenih soli koji provode struju, vodljivost će porasti. Vodljivost može poslužiti kao pokazatelj ukupne koncentracije soli u vodi.

### Tvrdoća vode

Prema definiciji tvrdoća vode je sadržaj kalcijevih i magnezijevih soli, odnosno kalcijevih i magnezijevih karbonata. Poznato je kako korištenjem tzv. „tvrde“ vode nastaje kamen kotlovac.

Jedinica za mjerenje tvrdoće u SI sustavu je mol/L, no vrlo često se tvrdoća mjeri u stupnjevima, pa tako postoje njemački, engleski i francuski stupanj. U Hrvatskoj se najčešće upotrebljava njemački stupanj koji je definiran kao:

1° nj=10 mg CaO/L.

U vodi se osim prethodno navedenih soli mogu nalaziti i ostale soli, pa prema tome tvrdoća vode se može izražavati kao ukupnu tvrdoću, karbonatnu tvrdoću, nekarbonatnu tvrdoću, te kalcijevu i magnezijevu tvrdoću.

Ukupnu tvrdoću čine sve kalcijeve i magnezijeve soli sadržane u vodi, dok karbonatnu tvrdoću čine samo kalcijevi i magnezijevi bikarbonati, prema tome karbonatna tvrdoća je dio ukupne tvrdoće.

Nekarbonatnu tvrdoću čine sve ostale kalcijeve i magnezijeve soli (Matošić i Mijatović,2007).

**Tablica 2** Vrste vode po parametru tvrdoće (Dadić,2012)

VRSTA VODE	Mg/L CaCO <sub>3</sub>	NJEMAČKI STUPNJEVI °D
Meka	< 71,4	< 4
Lagano tvrda	71,4-142,8	4-8
Umjereno tvrda	142,8-321,4	8-18
Tvrda	321,4-535,7	18-30
Jako tvrda	>535,7	> 30

## **2.2. Organske tvari u vodi**

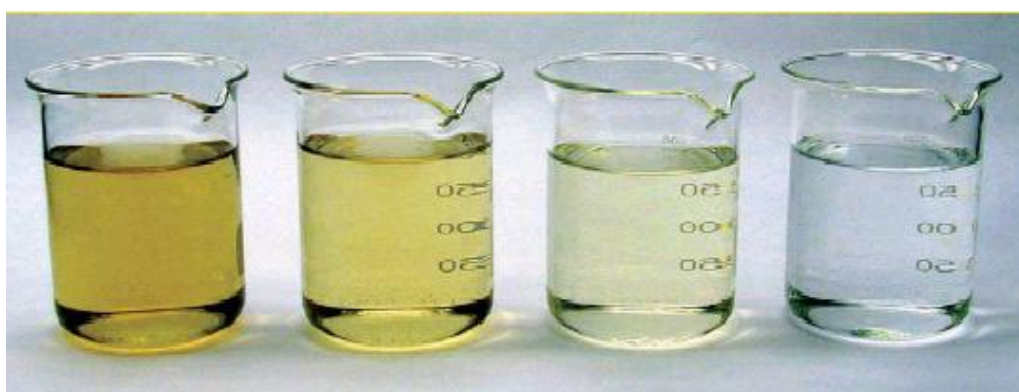
Voda treba biti bez boje te svaka prisutnost boje ukazuje promjene koje se odvijaju u vodi u smislu kemijskog sastava. Tako, na primjer, žutu ili smeđu boju često se povezuje s prisutnošću organskih tvari.

Prirodne organske tvari su kompleksna smjesa organskih spojeva, a nastaju biološkom razgradnjom biljnog ili životinjskog materijala u okolišu (materijali koji su najčešće izvor: biljke, alge i mikroskopski organizmi). U vodu najčešće dopijevaju ispiranjem tla, a biološka razgradnja se zatim nastavlja u vodi.

Izvor organskih tvari u vodi ne mora biti samo iz prirodnog izvora. Ispuštanje industrijskih i komunalnih voda, bez prethodnog pročišćavanja, u vodne resurse može također dovesti do povećane koncentracije organskih tvari.

Kako je zagađenje vode moguće iz različitih izvora (bilo prirodnih procesa ili utjecajem čovjeka) organska tvar prisutna je u gotovo svim površinskim i podzemnim vodama. Veliki problem kod prisutnosti organskih tvari je što na sebe vežu anorganske i organske kontaminante (teške metale, pesticide i sl.), ali i utječu na promjenu senzorskih karakteristika vode (promjenu boje, mirisa i okusa vode) i time na kvalitetu vode (Goerlitz i Brown, 1984).

Prirodne organske tvari koje su prisutne u vodi mogu se podijeliti u tri skupine: jednostavni spojevi, hidrofilne kiseline i huminske tvari. Jednostavni spojevi i hidrofilne kiseline čine oko 30% prirodnih organskih tvari. Najvažnija komponenta su huminske tvari koje čine 30-50% organskih tvari u rijekama i jezerima, dok u barama i močvarama mogu činiti i do 90% (Minton, 2003).



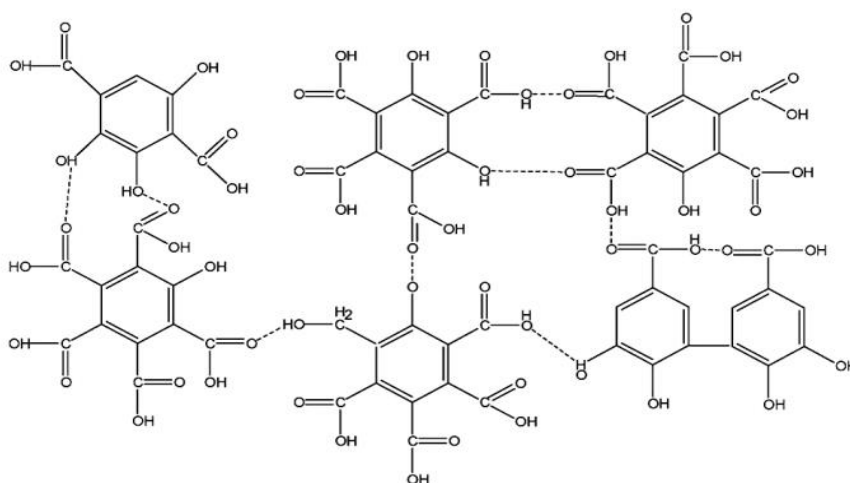
**Slika 1** Boja otopine huminske kiseline ovisno o koncentraciji (20-2 mg/ L) (Kalajdžić, 2012)

### 2.2.1. Huminske tvari

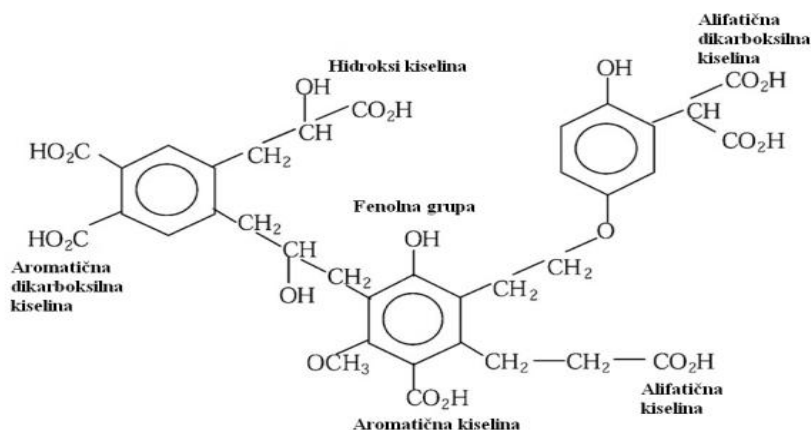
Huminske tvari su vrlo složene strukture koje je teško definirati. Velike su molekularne mase i može se raditi o prirodnim, biogenim ili heterogenim organskim tvarima. Boja huminskih tvari može varirati od žute do crne boje.

Prema boji, sastavu, molekulskoj masi i topljivosti huminske tvari možemo podijeliti na tri glavne frakcije (Malcom,1990;McDonald i sur., 2004):

- fulvinske kiseline- frakcija s najmanjom molekulskom masom i topljiva je u vodi pri svim pH vrijednostima
- huminske kiseline- frakcija koja je topljiva pri višim pH vrijednostima, dok nije topljiva u kiselom pH području
- humin- frakcija huminskih tvari koja nije topljiva u vodi pri svim vrijednostima pH, od svih frakcija je najveće molekularne mase.



**Slika 2** Predložena struktura fulvinske kiseline (Molnar, 2011)



**Slika 3** Molekulska struktura huminske kiseline (Duan i Georgy, 2003)

Molekula huminske tvari može na sebe vezati anorganska i organska onečišćenja, u prvom redu metale, pri čemu nastaje kompleks metala i huminskih tvari.

Prije se smatralo kako organske tvari utječu samo na senzorska svojstva vode. U novije vrijeme se to pokazalo netočnim jer istraživanja ukazuju kako pojedini dijelovi organskih tvari su toksični ili kancerogeni, odnosno takvi postaju kao rezultat kemijske među-reakcije u vodenom okolišu. Ukoliko se u vodi koja se koristi za piće nalaze humusne tvari i ukoliko se takva voda dezinficira s klorom dolazi do stvaranja lako hlapljivih halogenih ugljikovodika poznatih kao trihalometani (Kleiser i Frimmel, 2000; Kim i Yu, 2007; Teksoy i sur., 2008; Matilainen i Sillanpää, 2010).








### 2.2.2. Trihalogenmetani

Kako bi se spriječile bolesti koje se mogu prenijeti vodom potrebno je vodu prije isporuke krajnjem korisniku dezinficirati. Upotreba klora kao dezinfekcijskog sredstva je najraširenija metoda dezinfekcije. Ukoliko su u vodi prisutne huminske tvari, upotrebom klora prilikom dezinfekcije vode, mogu nastati štetni nusprodukti dezinfekcije opasni za zdravlje ljudi. Najčešći nusprodukti nastaju prilikom dezinfekcije klorom su trihalogenmetani (THM). Trihalogenmetani nastaju tijekom dezinfekcije vode, kada klor reagira s huminskim tvarima iz sirove vode.

Tijekom reakcije tri od četiri atoma vodika iz molekule metana zamjenjuju se s atomima iz skupine halogenih elemenata. Kako se vodikovi atomi mogu zamijeniti s istim ili različitim atomima iz navedene skupine elemenata, tako mogu i nastati različiti spojevi.



Tablica 3 Spojevi iz grupe trihalogenmetana (Benčić, 2013)

KEMIJSKA FORMULA	IUPAC NAZIV	CAS BROJ	OSTALI NAZIVI	GRAFIČKI PRIKAZ
CHF <sub>3</sub>	Trifluormetan	75-46-7	Freon 23, R-23, HFC-23, Fluoroform	
CHClF <sub>2</sub>	Klordifluormetan	75-45-6	R-22, HCFC-22	
CHCl <sub>3</sub>	Triklorometan	67-66-3	Kloroform	
CHBrCl <sub>2</sub>	Bromdilormetan	75-27-4	BDCM	
CHBr <sub>2</sub> Cl	Dibromklorometan	124-48-1	CDBM	
CHBr <sub>3</sub>	Tribromometan	75-25-2	Bromoform	
CHI <sub>3</sub>	Triodmetan	75-47-8	iodoform	

Neki spojevi iz grupe THM smatraju se toksičnim te potencijalno kancerogenim. Istraživanja koja su povedena radi ispitivanja utjecaja grupe THM na zdravlje ljudi su pokazala kako postoji naznaka povećane opasnosti od pojave raka mjehura i debelog crijeva te da su nusprodukti kloriranja povezani s oštećenjima rada srca, jetre, bubrega i središnjeg živčanog sustava. U novije vrijeme postoji i sumnja kako su trudnice u većem riziku jer istraživanja pokazuju povezanost unosa trihalometana i povećanog rizika od pobačaja (Waller i sur., 1997).

#### Potencijal nastanka trihalogenmetana

Prirodne organske tvari karakterizira različita reaktivnost u reakcijama s klorom te je zbog toga i različit potencijal za stvaranje THM-a što se izražava tzv. potencijalom nastanka trihalogenmetana (THMFP).

Određivanje THMFP-a je složeni postupak te, primjena zamjenskih postupaka uvelike olakšava procjenu među kojima se često koristi procjena THMFP-a preko omjera apsorbanције  $A_{254}/A_{203}$ , odnosno mjerenjem apsorbanције uzorka pri valnim duljinama od 203 i 254 nm te izračunom vrijednosti njihova omjera (Korshin i sur., 1997, Kim i Yu, 2005).

### **2.2.3. Metode određivanja prirodnih organskih tvari u vodi**

Prirodne organske tvari, kako je već navedeno ranije, su kompleksna smjesa organskih spojeva i njihovo određivanje i karakterizacija je prilično zahtjevna te se zbog toga za procjenu sastava i koncentracije NOM-a, uz određena ograničenja, upotrebljava nekoliko zamjenskih pokazatelja.

**Kemijska potrošnja kisika** (*COD- Chemical Oxygen Demand*)- definira se kao količina specifičnog oksidansa koji reagira s uzorkom u kontroliranim uvjetima, a količina oksidansa izražava se preko ekvivalenta kisika (Kalajdžić, 2012). Kao oksidans može se koristiti kalijev permanganat,  $\text{KMnO}_4$ , kojeg organske tvari troše kako bi se oksidirale, a utrošak kalijeva permanganata ovisi o količini organskih tvari u vodi, ali i o strukturi navedenih tvari. Osim organskih tvari mogu se oksidirati i neke anorganske tvari. Na ovaj način određivanje organskih tvari može se samo uvjetno uzeti kao mjerilo sadržaja NOM-a u vodi. Sadržaj organskih tvari se izražava kao  $\text{mg KMnO}_4 / \text{L}$  ili u ekvivalentima kisika ( $\text{mg O}_2 / \text{L}$ ) (Habuda-Stanić i sur., 2012).

Kao oksidans može se koristiti i dikromatni ion ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) gdje se primjenom ove metode oksidiraju organske i neke anorganske komponente u vodi (u prirodnoj vodi u manjoj su mjeri prisutne anorganske tvari koje se mogu oksidirati primjenom navedenog oksidansa) (Kalajdžić, 2012).

**UV apsorbanacija pri 254 nm** – pojedini organski spojevi, koji su redoviti sastojak voda (lignin, tanin, huminske tvari i različiti aromatski sastojci), mogu apsorbirati ultraljubičasto zračenje (UV). Postoji snažna korelacija između UV apsorbanacije i udjela organskog ugljika. Mjerenje se provodi pri 253,7 nm, a najčešće se zaokružuje na 254 nm. Uzorke prije mjerenja je potrebno profiltrirati radi izbjegavanja varijacije rezultata koji mogu biti uzrokovani suspendiranim česticama. Inteferencije pri mjerenju mogu uzrokovati koloidne čestice, anorganske tvari koje apsorbiraju UV zračenje (nitrati, nitriti, bromidi i željezovi ioni) te druge organske tvari koje u prirodnim vodama dolaze u znatno nižim koncentracijama (Habuda-Stanić i sur., 2012).

**Specifična UV apsorbanacija (SUVA)** se definira kao omjer UV apsorbanacije i koncentracije organskog ugljika. Koristan je parametar za predviđanje količine dezinfekcijskih nusprodukta koji nastaju pri dezinfekciji vode klorom (Letterman i Amirtharajah, 1999).

### 2.3. METODE UKLANJANJA ORGANSKIH TVARI IZ VODE

- **koagulacija i flokulacija**-metoda se temelji na destabilizaciji čestica otopljenih ili suspendiranih tvari, a karakteristike tih čestica su negativni električni naboj površine i mala dimenzija. Kako je negativni električni naboj razlog zbog kojeg se teže izdvajaju iz vode, cilj metode je provesti destabilizaciju otopljenih i koloidnih tvari i njihovo naknadno nakupljanje. Destabilizacija se postiže kemijskim sredstvima (koagulant) koje se dodaju u vodu i neutraliziraju površinski naboj čestica što za posljedicu ima nastanak i aglomeraciju neutralnih čestica uslijed privlačnih sila koje se javljaju među njima (Letterman i Amirtharajah, 1999; Korać, 1985; Gulić, 2003).
- **adsorpcija na aktivni ugljen**- prilikom provođenja adsorpcije, adsorbens na svojoj graničnoj površini veže adsorbante, a uspješnost metode ovisi o aktivnoj specifičnoj površini adsorbensa. Aktivni ugljen može biti u obliku praha, granula ili ekstrudiranom obliku. Čimbenici o kojima ovisi uspješnost procesa su: granulacija i kakvoća adsorbensa, predtretman sirove vode, pH vrijednost sirove vode, kakvoća i količina početnog uzorka i karakteristike tvari koja se adsorbira (Habuda-Stanić i sur., 2014).
- **ionska izmjena**-za uklanjanje organskih tvari iz vode primjenom ionske izmjene najčešće se koriste makroporozni izmjenjivači pri čemu karboksilne grupe huminskih tvari disocirane u vodenoj otopini izmjenjivač vezanjem ionskom vezom uklanja organske tvari iz vode. Drugi način je vezanje fizikalnom adsorpcijom, pri čemu ne sudjeluju aktivne grupe izmjenjivača. Kapacitet izmjenjivača je 3-5 g organskog ugljika po litri izmjenjivača (Matošić i Mijatović, 2007).
- **napredni oksidacijski postupci**- definirao je Glaze 1987. Godine kao procese u obradi vode koji se odvijaju pri ambijentalnoj temperaturi i tlaku (ili blizu), a uključuju nastanak hidroksilnih radikala u suvišku (Glaze i sur., 1987). Prednosti postupka su velika brzina oksidacije, mala dimenzija opreme i fleksibilnost u pogledu promjenjivosti kvalitete vode. Glavni nedostaci su visoki troškovi postupka i posebni zahtjevi vezani uz sigurnost kao što je uporaba vrlo reaktivnih kemikalija i visokoenergetskih izvora (Kochany i Bolton, 1992).

### ● membranska filtracija

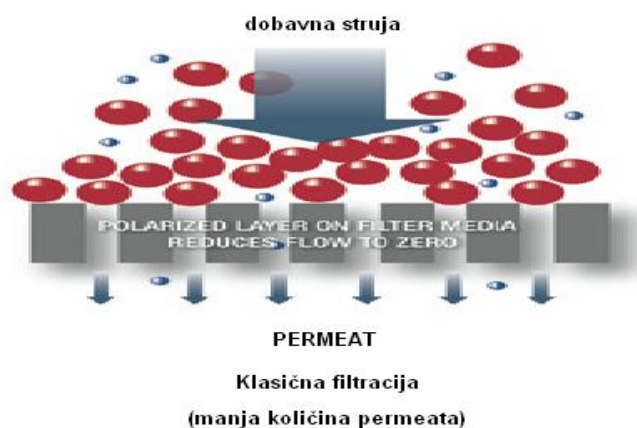
Membrane razdvajaju dvije tekuće faze i omogućavaju transport tvari kroz selektivnu membranu djelovanjem pogonske sile koja je zajednička svim vrstama membranskih procesa.

Kod membranske filtracije ulazna otopina dolazi na membranu pod tlakom, a nakon filtracije dobivamo dvije struje:

- permeat- struja koja prolazi kroz membranu, s manjom koncentracijom tvari u odnosu na ulaznu otopinu
- retentat- dio ulazne otopine koji se zadržava na membrani, s povećanom koncentracijom tvari u odnosu na ulaznu otopinu.

Filtracija se može odvijati na dva načina, kao konvencionalna filtracija i kao membranska filtracija.

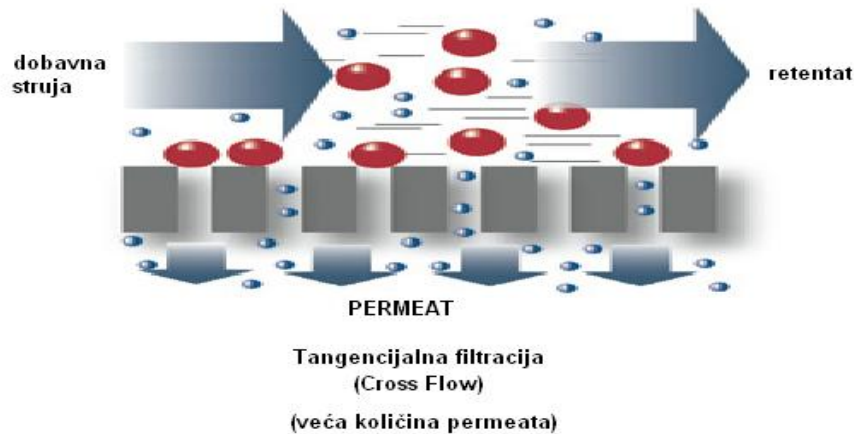
Prilikom provedbe konvencionalne (klasične) filtracije suspenzija se dovodi okomito na površinu filtra. Permeat u tom slučaju prolazi kroz membranu filtra, dok na površini membrane zaostaje talog, odnosno filtarski kolač. Filtracija traje dok ne dođe do začepljenja filtarskog sredstva. Tijekom konvencionalne filtracije na membrani se zadržavaju koloidne i krute čestice, odnosno sve čestice koje su veće od pora membrane.



**Slika 4** Klasična filtracija (Habuda-Stanić i sur, 2012)

Kod tangencijalne membranske filtracije ulazna suspenzija struji uzdužno preko membrane, a filtracija se odvija poprečno. Prolazak molekula kroz membranu, osim o veličini molekule u odnosu na veličinu pora membrana, kao i kod konvencionalne filtracije, ovisi i o

termodinamskim svojstvima (naboj molekula i svojstva membrane). Ovom vrstom filtracije može se provoditi koncentriranje otopina jer membrana zadržava molekule koje su otopljene u otopini ( Pozderović, 2013)



**Slika 5** Tangencijalna filtracija (Habuda-Stanić i sur., 2012)

Vrste membranskih procesa koji se dijele prema veličini pora i propusnosti membrana su:

- reverzna osmoza
- nanofiltracija
- ultrafiltracija
- mikrofiltracija

Prednosti membranskih procesa visoka kakvoća proizvedene vode za piće te mogućnost „kreiranja“ njenog sastava odabirom određenog membranskog materijala. Glavni nedostatak membranskih procesa je čepljenje membrana i zbrinjavanje koncentrata te relativno visoka početna investicijska sredstva. Danas se sve više membranski procesi koriste u kombinaciji sa drugim metodama obrade (koagulacija, biološka/kemijska oksidacija, ozonizacija).

Membrane se izrađuju od raznih sintetičkih materijala, a površina membrana je porozna s porama koje propuštaju, odnosno zaustavljaju određene tvari. Kretanje tvari kroz površinu membrane rezultat je postojanja pokretačke sile (tlak ili podtlak). Kod membranskih procesa gdje su pore izrazito male potrebno je primijeniti veći tlak, a obrnuto je s većim porama gdje je potreban manji tlak da se odvijala membranska filtracija (Ćurko, 2013).

**Tablica 4** Karakteristike membranskih procesa (Ćurko, 2013)

MEMBRANSKI PROCES	VELIČINA PORA (nm)	TVARI KOJE SE UKLANJAJU	TIPIČNI FLUKSEVI (L/m <sup>2</sup> h)**
Mikrofiltracija (MF)	50-1000	Bakterije, mutnoća, disperzirane čestice	50-200
Ultrafiltracija (UF)	5-50	Virusi, koloidne čestice	50-100
Nanofiltracija (NF)	2-5	Prirodna organska tvar, dvovalentni ioni	10-50
Reverzna osmoza (RO)	<1 *	Jednovalentni ioni	10-30
*Ne detektirajuće pore **Tijekom obrade vode			

**Reverzna osmoza**

Prilikom primjene reverzne osmoze kroz membranu prolazi samo otapalo, dok se na membrani zadržavaju ioni i molekule. Za prolazak vode (otapala) kroz membranu potrebno je primijeniti visoke tlakove kako bi se nadvladao osmotski tlak (manje organske molekule i anorganski ioni razvijaju značajan tlak u vodenoj otopini). Veličina pora membrane kod ove vrste membranskih procesa je 0,1-1 nm, a tlak koji se primjenjuje je 30 do 120 bara. Ukoliko se reverzna osmoza primjenjuje tijekom obrade vode dobiva se demineralizirana voda niske vodljivosti (Pozderović, 2013).

**Nanofiltracija**

Membrane koje se koriste prilikom nanofiltracije zadržavaju molekule i ione većih dimenzija, dok propuštaju manje anorganske i organske molekule (jednovalentne ione). Kako je veličina pora kod nanofiltracije od jedan do deset nanometara potrebno je i primijeniti procesni tlak koji iznosi od 10-40 bara. Prilikom primjene nanofiltracije kod pročišćavanja vode dolazi do smanjivanja tvrdoće vode, smanjivanja sadržaja organskog ugljika i organskih tvari i uklanja se obojenost vode nastale kao posljedica prisutnosti organskih tvari, a kako kroz membranu ne prolaze virusi i bakterije permeat koji se dobije je sterilan (Pozderović, 2013).

### **Ultrafiltracija**

Ukoliko se kao membranski proces upotrijebi ultrafiltracija kroz membranu će proći voda, anorganske soli i manje organske molekule, a molekule čija molekulska masa prelazi 500 se zadržavaju na membrani (makromolekule i koloidi). Pore, koje se koriste kao membrana kod ultrafiltracije, kreću se između 10-100 nm. Kako molekule koje se zadržavaju na membrani imaju zanemariv osmotski tlak nisu potrebni visoki tlakovi za njihovo svladavanje (tlakovi koji se primjenjuju su između 1-10 bara).

Princip po kojem se odvija ultrafiltracija je princip sita, odnosno sve što je veće od pora membrana ne prolazi kroz membranu. Osim navedenog, na propusnost membrane može utjecati i polarizacija koncentracije i začepljenje membrane uslijed stvaranja taloga na membrani (Pozderović, 2013).

### **Mikrofiltracija**

Mikrofiltracija je membranski proces koji je najbliži klasičnoj filtraciji. Membrana kod ove vrste filtracije zadržava veće makromolekule, mikroorganizme i čestice koje su veće od 0,1  $\mu\text{m}$ . Zbog veličina čestica koje se zadržavaju na membrani, kao i kod ultrafiltracije, nije potrebno primjenjivati visoke tlakove za svladavanje osmotskog tlaka te je, zbog toga, raspon tlaka koji se primjenjuje između 0,1 do 2 bara. Membrane koje se primjenjuju imaju veličinu pora od 0,1 do 10  $\mu\text{m}$ .

Problem koji se javlja kod mikrofiltracije je začepljenje pora. Uzrok je polarizacija koncentracije i taloženje čestica na površini te u porama membrana (Pozderović, 2013).

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**



#### 3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada bio je ispitati učinkovitost primjene različitih vrsta membranske filtracije pri uklanjanju organskih tvari iz vode u cilju smanjena potencijala nastanka trihalogenmetana vode za piće koji nastaju nakon dezinfekcije vode elementarnim klorom. Pri tome su korišteni uzorci voda iz vodoopskrbnih sustava mjesta:

- Bilje
- Donji Miholjac
- Đakovo
- Osijek
- Valpovo
- Vukovar

Pri tome je ispitana učinkovitost :

- mikrofiltracije
- ultrafiltracije
- nanofiltracije
- reverzne osmoze

Među postavljenim zadacima je i praćenje karakteristika vode prije i nakon membranske filtracije pri čemu su određivane vrijednosti sljedećih parametara: pH, vodljivost, alkalitet, tvrdoća, oksidativnost određivanjem utroška  $\text{KMnO}_4$ , apsorbancija pri 203 i 254 nm.

## 3.2. MATERIJALI I METODE

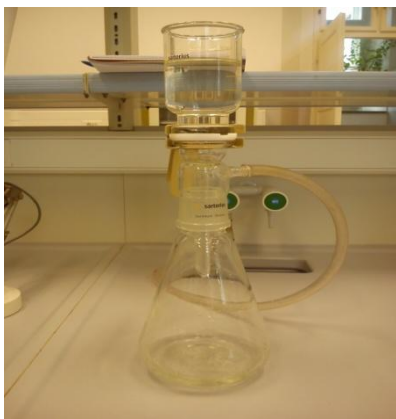
### 3.2.1. Materijali korišteni u istraživanju

U provedbi istraživanja korištena je voda iz vodoopskrbnih sustava prethodno navedenih mjesta u Osječko-baranjskoj i Vukovarsko-srijemskoj županiji koja je prikupljena kod krajnjih korisnika (kućanstvima) u plastičnim bocama od 5 L. Istraživanja su provedena unutar 24 sata od prikupljanja.

### 3.2.2. Uređaji korišteni u istraživanju

#### Mikrofiltracija

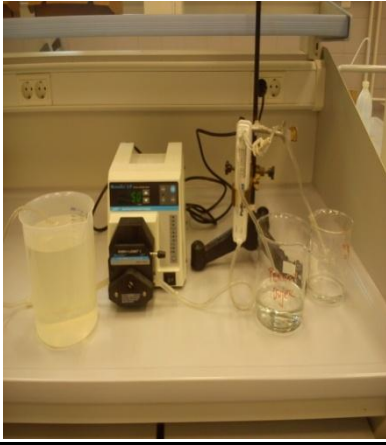
Laboratorijski uređaj koji je korišten za provedbu mikrofiltracije (sl. 6) je sustav za vakuum filtraciju naziva Sartorius filtration unit. Mikrofiltracija se provodila na dva filtra veličine 2  $\mu\text{m}$  i 0,45  $\mu\text{m}$ .



**Slika 6** Uređaj za mikrofiltraciju

#### Ultrafiltracija

Ultrafiltracija (sl. 7) je provedena na dvije „cross-flow“ polietersulfonske membrane (Biomax 10 i Biomax 30). Membrane imaju efektivno područje veličine 0,050 m<sup>2</sup>. Membrane su korištene pomoću sustava Pellicon XL s peristaltičkom pumpom kojom je moguće prilagoditi brzinu membranske filtracije (optimalni opseg je 30-50 mL/min).



**Slika 7** Uređaj za ultrafiltraciju

#### **Nanofiltracija**

Za nanofiltraciju korišten je pilot-uređaj opremljen s dva membranska modula (sl.8). Unutar uređaja nalazi se i CIP sustav za povremeno pranje i/ili dezinfekciju membrana pomoću kemikalija, upravljanje sustavom je manualno. Upravljanje i nadzor funkcije kompletnog sustava je pomoću centralnog PLC-a. Kako bi se spriječilo začepljenje pora membrana u uređaj je ugrađen zaštitni predfilter od 5  $\mu\text{m}$ . Nakon njega slijedi obrada vode cross-flow filtracijom sa spiralnim membranama. Uređaj se postavi u radni režim i pusti se u rad otvaranjem odvoda permeata. Prije filtracije, odnosno radnog režima, uređaj automatski započinje ispiranje membrana u trajanju 2 minute. Nakon toga se podesi protok permeata i koncentrata na željeno iskorištenje ( $Y = 0,25; 0,5; 0,75$ ). Uređajem se uklanja oko 98% organskih materijala. (Habuda-Stanić i sur.,2014).



**Slika 8** Uređaj za nanofiltraciju

Tablica 5 Karakteristike vitalnih komponenti NF/RO uređaja

Performanse uređaja		ET-NF/RO-250/A
Protok proizvoda	L/h	200-250
Izdvajanje soli min.	%	NF70-90/RO99
Recovery max.	%	75
Radni pritisak	bar	5-8
Membranski element/ broj		4040/1+1
Proizvođač membranskog elementa		Saehan
Električni priključak	V/Hz	3x400/50
Električna snaga	kW	1.5
Booster pumpa		Grundfos
Priključak: sirova voda	DN	20
Priključak: permeat/koncentrat	DN	20
Vodljivost- mjerni opseg	μS/cm	2-200
Pritisak sirove vode min./max.	bar	2/6
Temperatura sirove vode min./max.	°C	5/35
pH-vrijednost		3-11
Visina	mm	1310
Dužina	mm	660
Širina	mm	300
Masa	cca. kg	56
Kompaktni stalak		Čelik

### Reverzna osmoza

Obrada uzoraka vode reverznom osmozom provedena je na kućnom sustavu za membransku filtraciju vode Tap Mate Plus tvrtke Universal Aqua Technologies (sl.9) kojim se voda obrađuje kroz četiri stupnja. Prva tri stupnja čine specijalne polupropusne TFC (Thin Film Composite) membranske filtre. Pomoću njih odvaja se velik dio otopljenih krutina (uključujući i manje molekule). Četvrti stupanj čini TCR (Toxic Chemical Remover) filter, koji se dodaje standardnom Tap Mate uređaju, a sastoji se od aktivnog ugljena. Pomoću TCR filtra apsorbiraju se organske komponente koje mogu proći prva tri stupnja.



Slika 9 Uređaj za reverznu osmozu

#### 3.3.3. Metode određivanja karakteristika vode i praćenja učinkovitosti membranskih filtracija

**Određivanje pH vrijednosti vode-** mjerenju je prethodila kalibracija uređaja puferom poznate pH vrijednosti. Nakon što se izabere standardna puferna otopina s pH vrijednošću približnoj vrijednosti pH uzorka vode izmjeri se temperatura pufera. Na pH metru potrebno je izvršiti korekciju temperature i pomoću pufera regulirati pH metar na pH pufera na toj temperaturi. Uzorak se uzima u čašu koja se prethodno ispere s uzorkom vode. Prilikom uzimanja uzorka potrebno je izbjegavati vrtloženje uzorka, dok je mjehuriće zraka potrebno ukloniti laganim protresanjem čaše. Elektrodu, prije mjerenja vrijednosti, potrebno je isprati destiliranom vodom, a zatim uzorkom. Elektrodu uroniti u uzorak i lagano kružno miješati uzorak oko elektrode. Sustav se treba stabilizirati prije očitavanja vrijednosti, a mjerenje treba obaviti najmanje dva puta. Između mjerenja elektroda se čuva u destiliranoj vodi (Habuda-Stanić i sur., 2012)

**Određivanje vodljivost-**aparatura se pripremi prema uputi proizvođača. Određivanje vodljivosti provodi se uranjanjem elektrode u uzorak vode i očitavanjem dobivene vrijednosti sa skale instrumenta. Za precizno određivanje, mjerenje se provodi kada uzorak i elektroda pri mjerenju imaju temperaturu od  $25,0\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Habuda-Stanić i sur., 2012).

**Određivanje djelomičnog alkaliteta-** 100 mL uzorka se pipetira u Erlenmayerovu tikvicu i doda se indikatorska otopina fenolftalein ( $0,1\text{ mL} \pm 0,02\text{ mL}$ ). Ukoliko se ne pojavi ružičasta boja, zabilježiti djelomični alkalitet do 8,3 kao nulu. Ukoliko je prisutna ružičasta boja, uzorak se titrira odgovarajućom kiselinom do nestanka boje. Za područje alkaliteta od 4 mmol/L do

20 mmol/L, koristi se kloridna kiselina koncentracije  $c = 0,1$  mol/L, a za područje alkaliteta od 0,4 mmol/L do 4 mmol/L, koncentracija kloridne kiseline koja se koristi iznosi  $c = 0,02$  mol/L. Zabilježi se utrošena količina kiseline za titraciju ( $V_1$ ) (Habuda-Stanić i sur., 2012).

$$A_p = \frac{c(HCl) \cdot V_1 \cdot 1000}{V}$$

**Određivanje tvrdoće**-uzorak vode prenese se u Erlenmayerovu tikvicu i doda se pipetom otopina pufera, te par kapi indikatorske otopine ili „na vrhu noža“ praškastog indikatora. Nakon toga se odmah titrira sa 0,01 M otopinom EDTA do promjene boje iz vinskocrvene u plavu boju. Ako voda ne sadrži magnezijeve soli, prije titracije potrebno je dodati malo magnezijevog kompleksonata u prahu radi boljeg uočavanja promjene boje. Zabilježi se volumen EDTA utrošen za titraciju ( $V_1$ ) (Habuda-Stanić i sur., 2012).

$$UT = 0,56 \cdot V_1 \text{ [°nj]}$$

**Određivanje oksidativnosti**- oksidans koji je upotrijebljen je kalijev permanganat, a metoda je kuhanje u kiseloj sredini i titracija po Kübel-Tiemannu. U Erlenmayerovu tikvicu se prenese 100 mL uzorka vode i doda 5 mL razrijeđene sumporne kiseline i nekoliko staklenih kuglica. Tikvica se poklopi staklenim lijevkom i zagrijava do vrenja, a zatim otopini se doda iz birete 15 mL 0,002 M kalijeva permanganata i nastavi se zagrijavati točno 10 minuta (od početka ponovnog vrenja). Otopina treba ujednačeno i lagano vreti. Ako još postoji ružičasto obojenje u tikvicu se dodaje iz birete 15 mL 0,005 M oksalne kiseline i dalje zagrijava do potpunog obezbojenja. Zatim se otopina titrira s 0,002 M kalijeva permanganata do pojave slabo ružičaste boje koja je postojana 30 sekundi (Habuda-Stanić i sur., 2012).

$$P.P. = \frac{316,08 \times C}{V} \text{ mg/LKMnO}_4$$

**Određivanje UV-apsorbancijom organskih tvari**-spektrofotometar se postavi na mjerenje apsorbancije pri valnim duljinama 203 i 254 nm. Kao slijepu probu za određivanje nulte točke apsorbancije koristi se voda bez organskih sastojaka. Nakon toga pristupa se mjerenju uzorka. Kvarcne kivete ispiru se vodom bez organskih sastojaka, ulijeva se uzorak vode, ulaže u instrument i očita dobivena vrijednost (Habuda-Stanić i sur., 2012).

## **4. REZULTATI**

#### 4.1. OBRADA VODE MIKROFILTRACIJOM

U tablicama je prikazan utjecaj mikrofiltracije na karakteristike uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnih sustava mjesta: Bilje, Donji Miholjac, Đakovo, Valpovo i Vukovar. Mikrofiltracija se provodila kroz dvije membrane veličine pora 2  $\mu\text{m}$  i 0,45  $\mu\text{m}$ . U tablicama 6-10 prikazane su karakteristike vode : pH, vodljivost, alkalitet, tvrdoća i utrošak  $\text{KMnO}_4$ . U tablicama 11-15 prikazani su rezultati UV- apsorpcije na valnim duljinama 203 i 254, te njihov omjer. U tablici 16 prikazana je učinkovitost membranskog procesa mikrofiltracije.

**Tablica 6** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Bilje mikrofiltracijom

Uzorak	pH	Vodljivost [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	Alkalitet	Tvrdoća [ $^{\circ}\text{nj}$ ]	Utrošak $\text{KMnO}_4$ [mg/L $\text{KMnO}_4$ ]
Sirova	7,00	937	10,4	27,916	8,945
Mikrofiltracija 2 $\mu\text{m}$	7,37	938	10,2	27,972	7,918
Mikrofiltracija 0,45 $\mu\text{m}$	7,42	942	10,1	27,944	7,570

**Tablica 7** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Donji Miholjac mikrofiltracijom

Uzorak	pH	Vodljivost [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	Alkalitet	Tvrdoća [ $^{\circ}\text{nj}$ ]	Utrošak $\text{KMnO}_4$ [mg/L $\text{KMnO}_4$ ]
Sirova	8,17	706	7,9	21,112	10,241
Mikrofiltracija 2 $\mu\text{m}$	8,04	709	8,1	21,000	10,178
Mikrofiltracija 0,45 $\mu\text{m}$	7,98	707	8,1	21,056	9,688



**Tablica 8** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Đakovo mikrofiltracijom

Uzorak	pH	Vodljivost [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	Alkalitet	Tvrdoća [ $^{\circ}\text{nj}$ ]	Utrošak $\text{KMnO}_4$ [mg/L $\text{KMnO}_4$ ]
Sirova	6,90	654	7,6	20,580	4,883
Mikrofiltracija 2 $\mu\text{m}$	7,05	674	7,7	20,524	3,540
Mikrofiltracija 0,45 $\mu\text{m}$	7,35	660	7,6	20,524	3,113

**Tablica 9** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Valpovo mikrofiltracijom

Uzorak	pH	Vodljivost [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	Alkalitet	Tvrdoća [ $^{\circ}\text{nj}$ ]	Utrošak $\text{KMnO}_4$ [mg/L $\text{KMnO}_4$ ]
Sirova	6,90	654	7,6	20,580	4,883
Mikrofiltracija 2 $\mu\text{m}$	7,05	674	7,7	20,524	3,540
Mikrofiltracija 0,45 $\mu\text{m}$	7,35	660	7,6	20,524	3,113

**Tablica 10** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Vukovar mikrofiltracijom

Uzorak	pH	Vodljivost [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	Alkalitet	Tvrdoća [ $^{\circ}\text{nj}$ ]	Utrošak $\text{KMnO}_4$ [mg/L $\text{KMnO}_4$ ]
Sirova	6,99	824	10,1	21,028	19,044
Mikrofiltracija 2 $\mu\text{m}$	7,47	899	10,2	21,112	15,519
Mikrofiltracija 0,45 $\mu\text{m}$	7,53	903	10,2	21,084	15,203

**Tablica 11** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Bilje mikrofiltracijom-rezultati UV apsorbancije

<b>Uzorak</b>	<b>UV 203</b>	<b>UV 254</b>	<b>Omjer 254/203</b>
<b>Sirova</b>	0,603	0,042	0,0697
<b>Mikrofiltracija 2 µm</b>	0,607	0,04	0,0659
<b>Mikrofiltracija 0,45 µm</b>	0,605	0,038	0,0628

**Tablica 12** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Donji Miholjac mikrofiltracijom-rezultati UV apsorbancije

<b>Uzorak</b>	<b>UV 203</b>	<b>UV 254</b>	<b>Omjer 254/203</b>
<b>Sirova</b>	1,282	0,071	0,0554
<b>Mikrofiltracija 2 µm</b>	1,273	0,068	0,0534
<b>Mikrofiltracija 0,45 µm</b>	1,271	0,067	0,0528

**Tablica 13** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Đakovo mikrofiltracijom-rezultati UV apsorbancije

<b>Uzorak</b>	<b>UV 203</b>	<b>UV 254</b>	<b>Omjer 254/203</b>
<b>Sirova</b>	0,215	0,033	0,1535
<b>Mikrofiltracija 2 µm</b>	0,223	0,032	0,1435
<b>Mikrofiltracija 0,45 µm</b>	0,211	0,027	0,128

**Tablica 14** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Valpovo mikrofiltracijom-rezultati UV apsorbancije

<b>Uzorak</b>	<b>UV 203</b>	<b>UV 254</b>	<b>Omjer 254/203</b>
<b>Sirova</b>	0,772	0,151	0,196
<b>Mikrofiltracija 2 µm</b>	0,769	0,147	0,191
<b>Mikrofiltracija 0,45 µm</b>	0,747	0,14	0,187

**Tablica 15** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Vukovar mikrofiltracijom-rezultati UV apsorbancije

<b>Uzorak</b>	<b>UV 203</b>	<b>UV 254</b>	<b>Omjer 254/203</b>
<b>Sirova</b>	1,777	0,082	0,046
<b>Mikrofiltracija 2 µm</b>	1,762	0,078	0,044
<b>Mikrofiltracija 0,45 µm</b>	1,753	0,073	0,042

Tablica 16 Prikaz učinkovitosti obrade vodovodne vode mikrofiltracijom

Uzorak	Smanjenje alkaliteta %	Smanjenje tvrdoće %	Smanjenje oksidativnosti %	Uklanjanje NOM %	Smanjenje potencijala nastanka THM %
<b>Mikrofiltracija 2 µm</b>					
Bilje	1,92	0,00	11,48	5,45	4,76
D.Miholjac	0,00	0,53	0,62	4,23	3,61
Đakovo	0,00	0,27	27,50	6,52	3,03
Valpovo	0,00	0,00	18,51	2,65	2,55
Vukovar	2,56	0,00	0,00	4,88	4,35
<b>Mikrofiltracija 0,45 µm</b>					
Bilje	2,88	0,00	15,37	9,90	9,52
D.Miholjac	0,00	0,27	5,39	5,63	4,68
Đakovo	0,00	0,27	36,25	18,18	16,61
Valpovo	0,00	0,00	20,17	7,28	4,59
Vukovar	1,28	0,00	0,00	10,98	8,70

## 4.2. OBRADA VODE ULTRAFILTRACIJOM

U tablicama je prikazan utjecaj ultrafiltracije na karakteristike uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnih sustava mjesta: Bilje, Donji Miholjac, Đakovo, Valpovo i Vukovar. Ultrafiltracija se provodila na dvije membrane Biomax 30 i Biomax 10. U tablicama 17-21 prikazane su karakteristike vode: pH, vodljivost, alkalitet, tvrdoća i utrošak  $\text{KMnO}_4$ . U tablicama 22-26 prikazani su rezultati UV-apsorbancije na valnim duljinama 203 i 254, te njihov omjer. U tablici 27 prikazana je učinkovitost membranskog procesa ultrafiltracije.

**Tablica 17** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Bilje ultrafiltracijom

Uzorak	pH	Vodljivost [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	Alkalitet	Tvrdoća [ $^{\circ}\text{nj}$ ]	Utrošak $\text{KMnO}_4$ [mg/L $\text{KMnO}_4$ ]
Sirova	7,00	937	10,4	27,916	8,945
<b>Ultrafiltracija</b>					
<b>Biomax 30</b>					
Permeat	7,72	953	10	27,888	7,349
Retentat	7,62	958	10	27,888	7,554
<b>Ultrafiltracija</b>					
<b>Biomax 10</b>					
Permeat	7,71	941	10,1	27,720	7,207
Retentat	7,75	963	10,3	27,776	7,523

**Tablica 18** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Donji Miholjac ultrafiltracijom

Uzorak	pH	Vodljivost [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	Alkalitet	Tvrdoća [ $^{\circ}\text{nj}$ ]	Utrošak $\text{KMnO}_4$ [mg/L $\text{KMnO}_4$ ]
Sirova	8,17	706	7,9	21,112	10,241
<b>Ultrafiltracija</b>					
<b>Biomax 30</b>					
Permeat	7,04	720	8,1	24,604	10,036
Retentat	7,98	727	8,1	20,888	9,972
<b>Ultrafiltracija</b>					
<b>Biomax 10</b>					
Permeat	7,99	713	8	20,720	9,372
Retentat	8,00	708	8,1	20,944	9,609

**Tablica 19** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Đakovo ultrafiltracijom

Uzorak	pH	Vodljivost [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	Alkalitet	Tvrdoća [ $^{\circ}\text{nj}$ ]	Utrošak $\text{KMnO}_4$ [mg/L $\text{KMnO}_4$ ]
Sirova	6,90	654	7,6	20,580	4,883
<b>Ultrafiltracija</b>					
<b>Biomax 30</b>					
Permeat	7,74	704	7,7	20,468	3,161
<i>Retentat</i>	7,61	696	7,8	20,412	3,714
<b>Ultrafiltracija</b>					
<b>Biomax 10</b>					
Permeat	7,56	694	7,7	20,272	3,556
<i>Retentat</i>	7,65	696	7,6	20,216	4,046

**Tablica 20** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Valpovo ultrafiltracijom

Uzorak	pH	Vodljivost [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	Alkalitet	Tvrdoća [ $^{\circ}\text{nj}$ ]	Utrošak $\text{KMnO}_4$ [mg/L $\text{KMnO}_4$ ]
Sirova	6,99	824	10,1	21,028	19,044
<b>Ultrafiltracija</b>					
<b>Biomax 30</b>					
Permeat	7,89	909	10,2	21,112	15,061
<i>Retentat</i>	7,62	907	10,3	21,254	16,373
<b>Ultrafiltracija</b>					
<b>Biomax 10</b>					
Permeat	8,25	864	10,2	21,308	15,567
<i>Retentat</i>	7,95	884	10,2	20,776	15,646



**Tablica 21** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Vukovar ultrafiltracijom

Uzorak	pH	Vodljivost [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	Alkalitet	Tvrdoća [ $^{\circ}\text{nj}$ ]	Utrošak $\text{KMnO}_4$ [mg/L $\text{KMnO}_4$ ]
Sirova	6,85	534	3,9	13,16	6,891
<b>Ultrafiltracija</b>					
<b>Biomax 30</b>					
Permeat	7,89	533	3,8	13,132	10,889
Retentat	7,97	548	3,9	13,216	7,618
<b>Ultrafiltracija</b>					
<b>Biomax 10</b>					
Permeat	8,52	552	4	13,356	7,207
Retentat	8,31	547	3,8	13,608	8,313

**Tablica 22** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Bilje ultrafiltracijom-rezultati UV apsorbancije

<b>Uzorak</b>	<b>UV 203</b>	<b>UV 254</b>	<b>Omjer 254/203</b>
<b>Sirova</b>	0,607	0,04	0,0659
<b>Ultrafiltracija</b>			
<b>Biomax 30</b>			
<b>Permeat</b>	0,601	0,035	0,0582
<b>Retentat</b>	0,615	0,047	
<b>Ultrafiltracija</b>			
<b>Biomax 10</b>			
<b>Permeat</b>	0,598	0,031	0,0518
<b>Retentat</b>	0,635	0,042	

**Tablica 23** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Donji Miholjac ultrafiltracijom-rezultati UV apsorbancije

<b>Uzorak</b>	<b>UV 203</b>	<b>UV 254</b>	<b>Omjer 254/203</b>
<b>Sirova</b>	1,282	0,071	0,0554
<b>Ultrafiltracija</b>			
<b>Biomax 30</b>			
<b>Permeat</b>	1,268	0,064	0,0505
<b>Retentat</b>	1,275	0,072	
<b>Ultrafiltracija</b>			
<b>Biomax 10</b>			
<b>Permeat</b>	1,251	0,062	0,0496
<b>Retentat</b>	1,298	0,072	

**Tablica 24** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Đakovo ultrafiltracijom-rezultati UV apsorbancije

<b>Uzorak</b>	<b>UV 203</b>	<b>UV 254</b>	<b>Omjer 254/203</b>
<b>Sirova</b>	0,215	0,033	0,1535
<b>Ultrafiltracija</b>			
<b>Biomax 30</b>			
<b>Permeat</b>	0,211	0,025	0,1185
<b>Retentat</b>	0,0259	0,038	
<b>Ultrafiltracija</b>			
<b>Biomax 10</b>			
<b>Permeat</b>	0,209	0,022	0,1053
<b>Retentat</b>	0,276	0,033	

**Tablica 25** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Valpovo ultrafiltracijom-rezultati UV apsorbancije

<b>Uzorak</b>	<b>UV 203</b>	<b>UV 254</b>	<b>Omjer 254/203</b>
<b>Sirova</b>	0,772	0,151	0,196
<b>Ultrafiltracija</b>			
<b>Biomax 30</b>			
<b>Permeat</b>	0,714	0,131	0,183
<b>Retentat</b>	0,96	0,217	
<b>Ultrafiltracija</b>			
<b>Biomax 10</b>			
<b>Permeat</b>	0,696	0,12	0,172
<b>Retentat</b>	0,926	0,2	

**Tablica 26** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Vukovar ultrafiltracijom-rezultati UV apsorbancije

<b>Uzorak</b>	<b>UV 203</b>	<b>UV 254</b>	<b>Omjer 254/203</b>
<b>Sirova</b>	0,772	0,151	0,196
<b>Ultrafiltracija</b>			
<b>Biomax 30</b>			
<b>Permeat</b>	1,729	0,064	0,037
<b>Retentat</b>	1,737	0,072	
<b>Ultrafiltracija</b>			
<b>Biomax 10</b>			
<b>Permeat</b>	1,701	0,058	0,034
<b>Retentat</b>	1,741	0,071	

Tablica 27 Prikaz učinkovitosti obrade vodovodne vode ultrafiltracijom

Uzorak	Smanjenje alkaliteta %	Smanjenje tvrdoće %	Smanjenje oksidativnosti %	Uklanjanje NOM %	Smanjenje potencijala nastanka THM %
<b>Ultrafiltracija</b>					
<b>Biomax 30</b>					
<b>Bilje</b>	3,85	0,13	17,84	16,67	16,50
<b>D.Miholjac</b>	0,00	0,00	2,00	9,86	8,89
<b>Đakovo</b>	0,00	0,54	35,27	24,24	22,80
<b>Valpovo</b>	0,00	0,00	20,91	13,25	6,63
<b>Vukovar</b>	2,56	0,21	42,82	21,95	19,57
<b>Ultrafiltracija</b>					
<b>Biomax 10</b>					
<b>Bilje</b>	2,88	0,00	19,44	26,19	25,63
<b>D.Miholjac</b>	0,00	1,86	8,49	12,68	10,54
<b>Đakovo</b>	0,00	1,49	27,18	33,33	31,42
<b>Valpovo</b>	0,00	0,00	18,26	20,53	12,24
<b>Vukovar</b>	0,00	0,00	0,00	29,27	26,09

### 4.3. OBRADA VODE IZ VODOOPSKRBNOG SUSTAVA GRADA OSIJEKA

Membranski procesi koji su provedeni na uzorku iz vodoopskrbnog sustava grada Osijeka su: mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza. U tablicama 28, 29 i 30 prikazani su rezultati navedenih membranskih procesa na karakteristike vode, a to su pH, vodljivost, alkalitet, tvrdoća i utrošak  $\text{KMnO}_4$ . U tablicama 31-33 prikazani su rezultati UV-apsorbancije na valnim duljinama 203 i 254, kao i njihov omjer. U tablici 34 prikazana je uspješnost provedenih membranskih procesa.

**Tablica 28** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Osijek mikrofiltracijom i ultrafiltracijom

Uzorak	pH	Vodljivost [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	Alkalitet	Tvrdoća [ $^\circ\text{nj}$ ]	Utrošak $\text{KMnO}_4$ [mg/L $\text{KMnO}_4$ ]
<b>Sirova</b>	7	922	9,75	18,424	14,239
<b>Mikrofiltracija 2 <math>\mu\text{m}</math></b>	7,65	923	9,8	18,452	14,176
<b>Mikrofiltracija 0,45 <math>\mu\text{m}</math></b>	7,54	923	9,8	18,368	14,034
<b>Ultrafiltracija Biomax 30</b>					
<b>Permeat</b>	7,79	920	9,85	18,48	13,165
<b>Retentat</b>	7,78	929	9,8	18,536	15,899
<b>Ultrafiltracija Biomax 10</b>					
<b>Permeat</b>	7,85	925	10,3	18,368	13,149
<b>Retentat</b>	7,84	922	10	18,592	14,887



**Tablica 29** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Osijek nanofiltracijom

Uzorak	pH	Vodljivost [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	Alkalitet	Tvrdoća [ $^{\circ}\text{nj}$ ]	Utrošak $\text{KMnO}_4$ [mg/L $\text{KMnO}_4$ ]	
Sirova	7,00	909	16,25	14,539	14,35	
<b>Iskorištenje filtracije</b>						
0,25	<i>permeat</i>	6,75	62,2	0,9	0,56	3,0186
	<i>retentant</i>	7,25	1135	20,6	23,268	15,867
0,5	<i>permeat</i>	7,04	62,5	0,85	0,504	3,034
	<i>retentat</i>	7,51	1589	29,75	40,796	23,832
0,75	<i>permeat</i>	7,1	62,3	1	0,7	2,892
	<i>retentat</i>	7,54	1614	35,9	40,796	24,054

**Tablica 30** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Osijek reverznom osmozom

Uzorak	pH	Vodljivost [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	Alkalitet	Tvrdoća [ $^{\circ}\text{nj}$ ]	Utrošak $\text{KMnO}_4$ [mg/L $\text{KMnO}_4$ ]
ulaz	7,00	912	16,25	14,54	14,35
izlaz	6,60	21	0,75	0,41	1,23

**Tablica 31** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Osijek mikrofiltracijom i ultrafiltracijom-rezultati UV apsorbancije

<b>Uzorak</b>	<b>UV 203</b>	<b>UV 254</b>	<b>Omjer 254/203</b>
<b>Sirova</b>	1,466	0,113	0,0771
<b>Mikrofiltracija 2 µm</b>	1,458	0,111	0,0761
<b>Mikrofiltracija 0,45 µm</b>	1,453	0,109	0,075
<b>Ultrafiltracija</b>			
<b>Biomax 30</b>			
<b>Permeat</b>	1,454	0,104	0,0715
<b>Retentat</b>	<i>1,481</i>	<i>0,117</i>	
<b>Ultrafiltracija</b>			
<b>Biomax 10</b>			
<b>Permeat</b>	1,427	0,095	0,0666
<b>Retentat</b>	<i>1,497</i>	<i>0,118</i>	

**Tablica 32** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Osijek nanofiltracijom -rezultati UV apsorbancije

Uzorak		UV 203	UV 254	Omjer 254/203
Sirova		1,496	0,101	0,0675
<b>Iskorištenje filtracije</b>				
0,25	<b>permeat</b>	0,248	0	0
	<b>retentant</b>	1,826	0,129	
0,5	<b>permeat</b>	0,313	0	0
	<b>retentat</b>	2,449	0,188	
0,75	<b>permeat</b>	0,365	0	0
	<b>retentat</b>	2,766	0,228	

**Tablica 33** Obrada uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava mjesta Osijek reverznom osmozom -rezultati UV apsorbancije

Uzorak		UV 203	UV 254	Omjer 254/203
ulaz		1,496	0,101	0,0675
izlaz		0,112	0,000	0,000

Tablica 34 Prikaz učinkovitosti primijenjenih membranskih filtracija

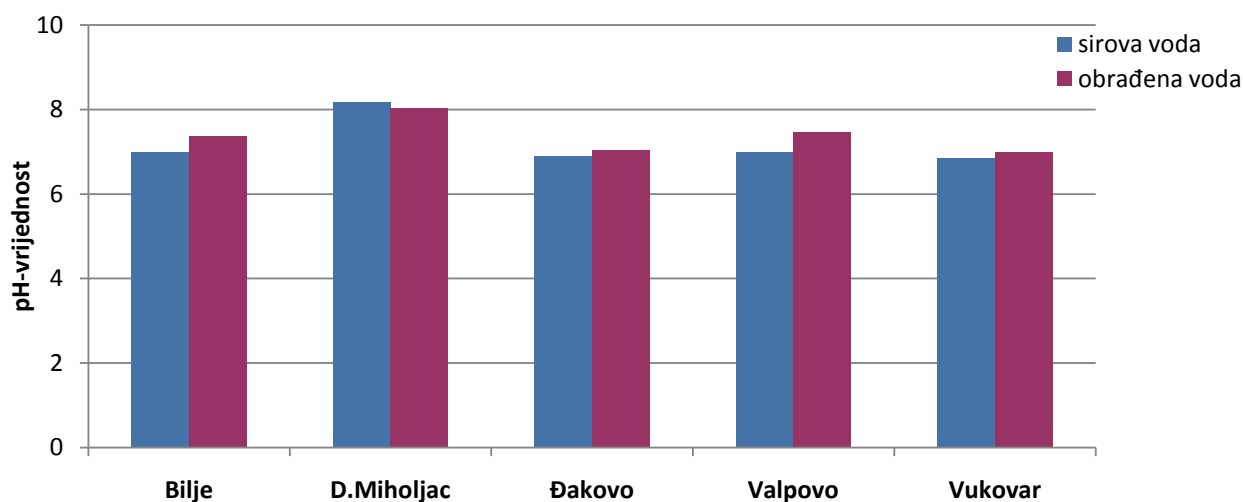
Uzorak	Smanjenje alkaliteta %	Smanjenje tvrdoće %	Smanjenje oksidativnosti %	Uklanjanje NOM %	Smanjenje potencijala nastanka THM %
Mikrofiltracija 2 µm	0,00	0,00	0,44	1,77	1,26
Mikrofiltracija 0,45 µm	0,00	0,00	1,46	3,54	2,70
Ultrafiltracija Biomax 30	0,00	0,00	7,54	7,96	7,23
Ultrafiltracija Biomax 10	0,00	0,30	7,66	15,93	13,65
<b>Iskorištenje filtracije (nanofiltracija)</b>					
<b>0,25</b>	94,46	96,46	78,96	100	100
<b>0,50</b>	94,76	96,53	78,85	100	100
<b>0,75</b>	93,85	95,19	79,85	100	100
<b>Reverzna osmoza</b>	95,40	97,18	91,43	100	100

## **5. RASPRAVA**

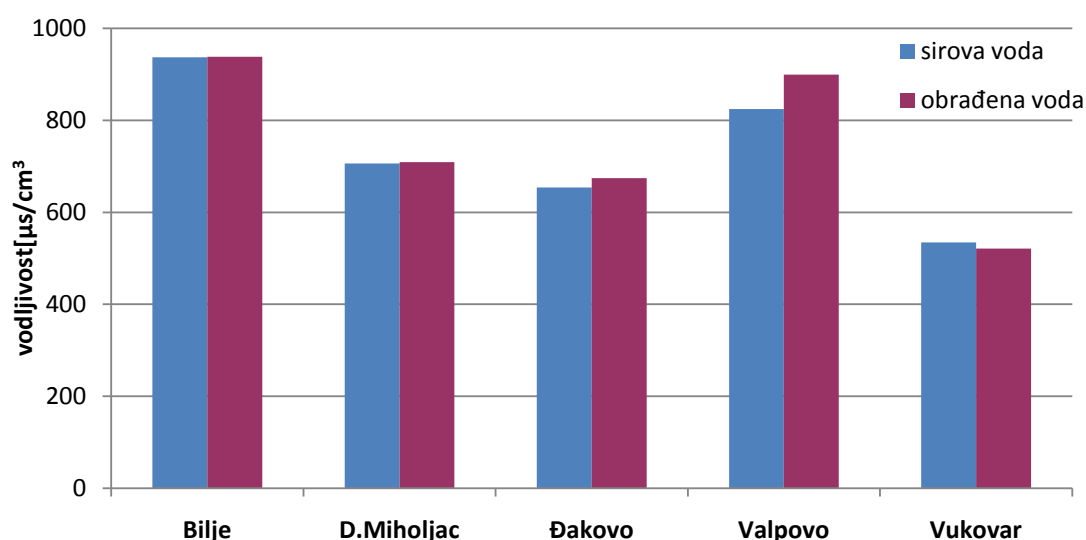
## 5.1. OBRADA VODE MIKROFILTRACIJOM

Provedeno je istraživanje utjecaja membranskih procesa na smanjenje potencijala nastanka trihalogenmetana pri čemu su praćeni i parametri kakvoće vode: pH, vodljivost, alkalitet, tvrdoća, utrošak  $\text{KMnO}_4$  i količina NOM-a.

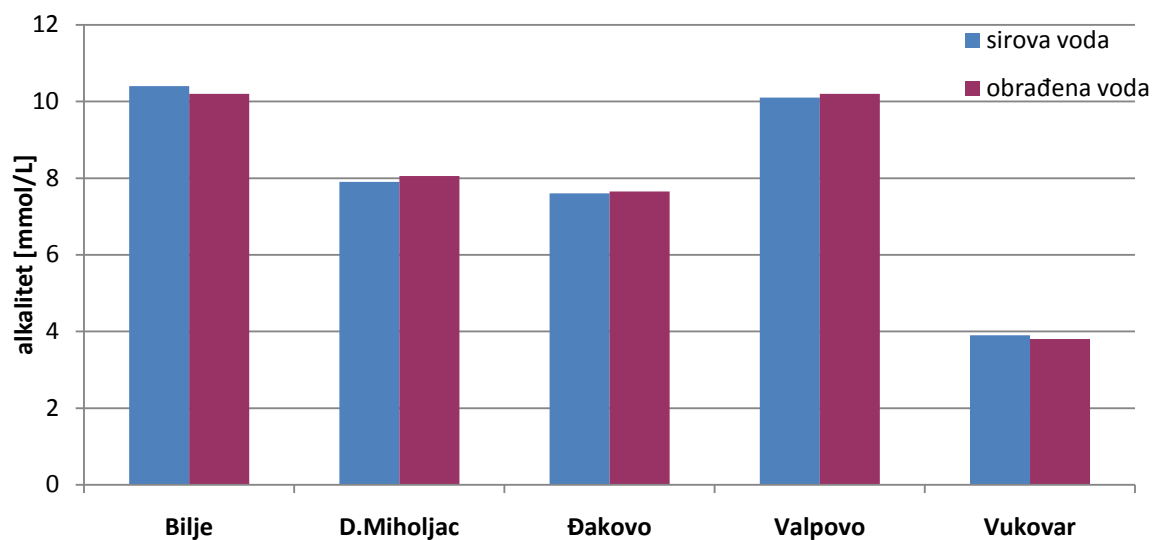
Obradom uzorka vode za piće mikrofiltracijom iz vodoopskrbnih sustava Bilje, Donji Miholjac, Đakovo, Valpovo i Vukovar, iz tablica 6-10 i slika 10-19 vidljivo je da navedeni membranski proces nije značajno utjecao na promjenu parametara kakvoće vode koji su praćeni.



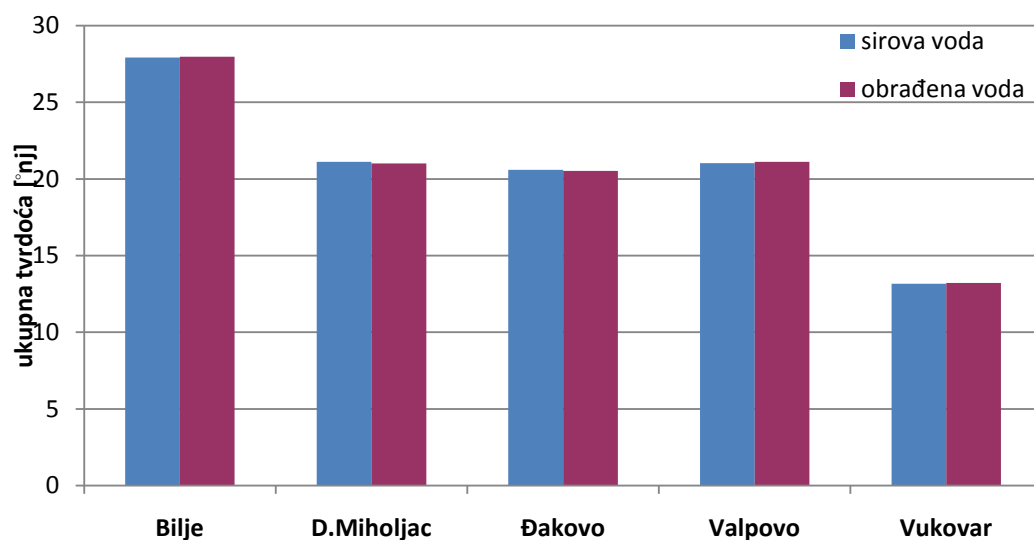
**Slika 9** Usporedba pH-vrijednosti uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon mikrofiltracije ( $2\mu\text{m}$ )



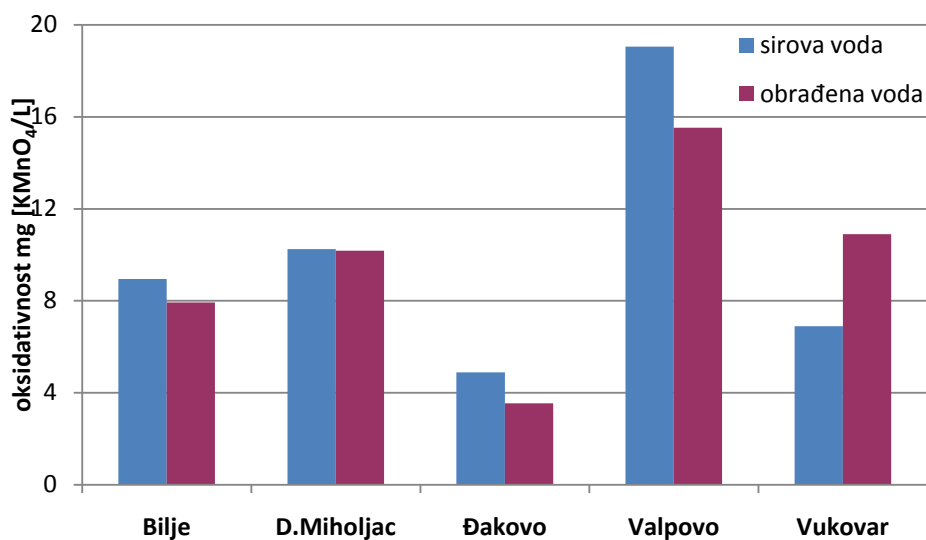
**Slika 10** Usporedba vodljivosti uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon mikrofiltracije ( $2\mu\text{m}$ )



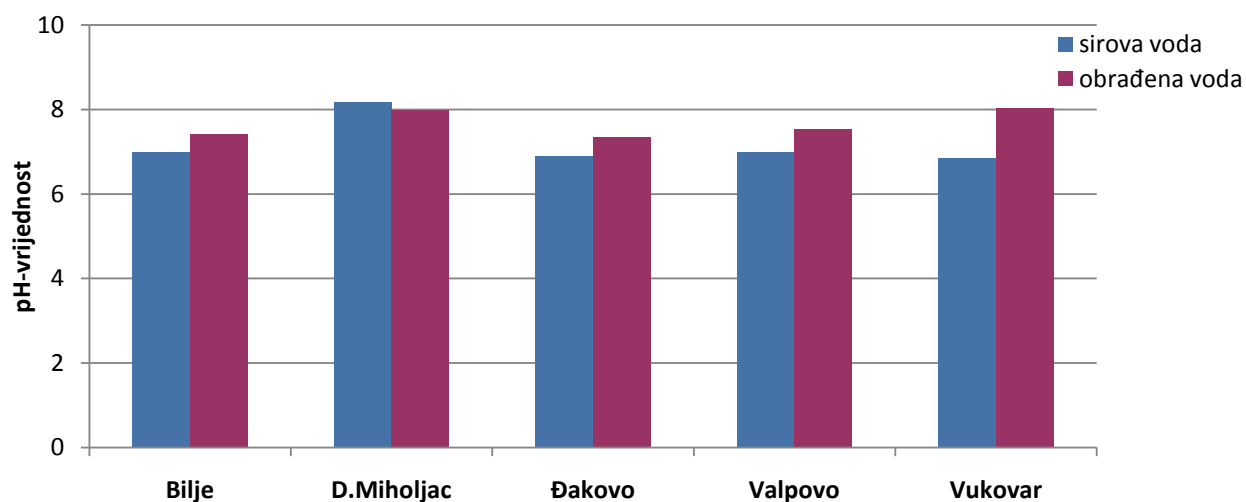
**Slika 11** Usporedba alkaliteta uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon mikrofiltracije ( $2\mu\text{m}$ )



**Slika 12** Usporedba tvrdoće uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon mikrofiltracije ( $2\mu\text{m}$ )

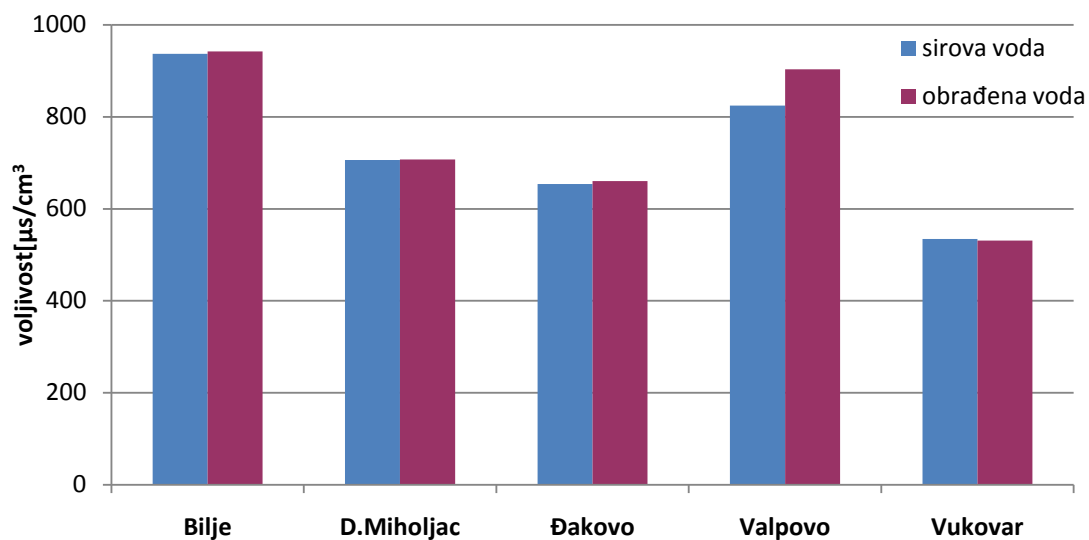


**Slika 13** Usporedba oksidativnosti uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon mikrofiltracije (2 μm)

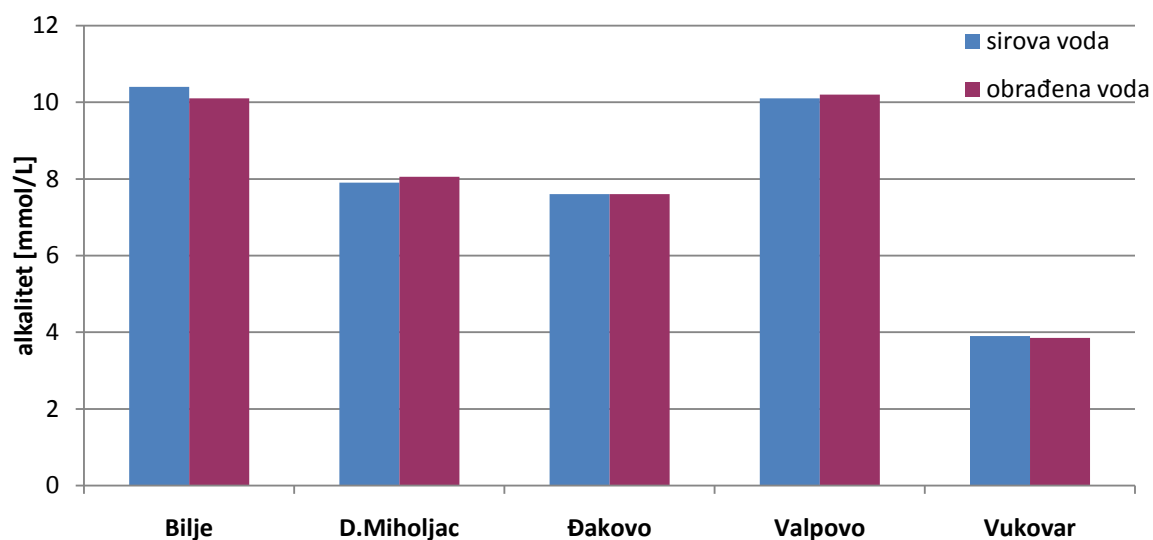


**Slika 15** Usporedba pH-vrijednosti uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon mikrofiltracije (0,45 μm)

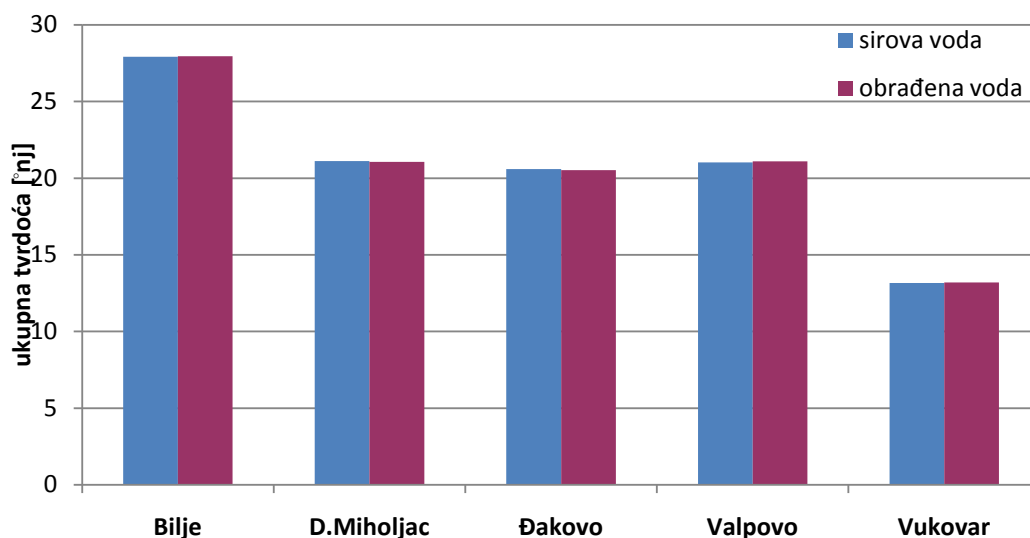




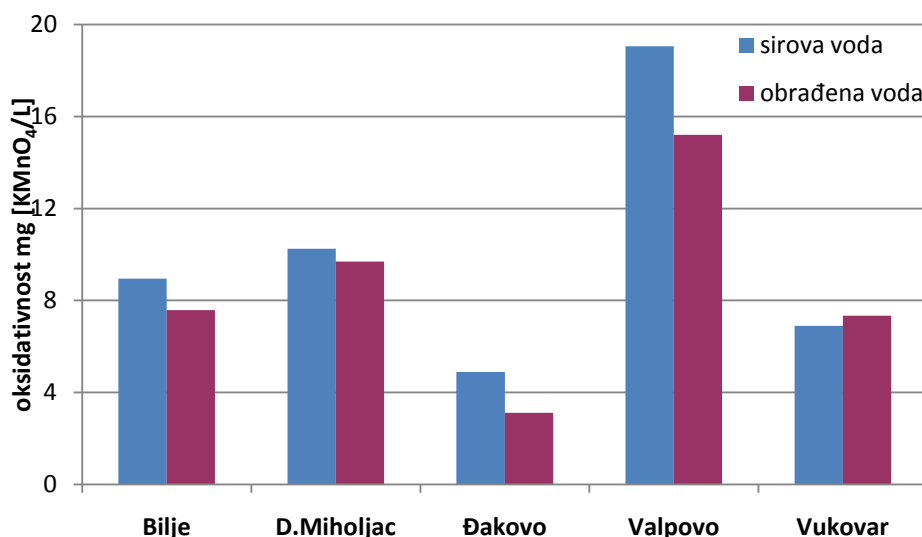
**Slika 16** Usporedba vodljivosti uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon mikrofiltracije (0,45 µm)



**Slika 17** Usporedba alkaliteta uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon mikrofiltracije (0,45 µm)



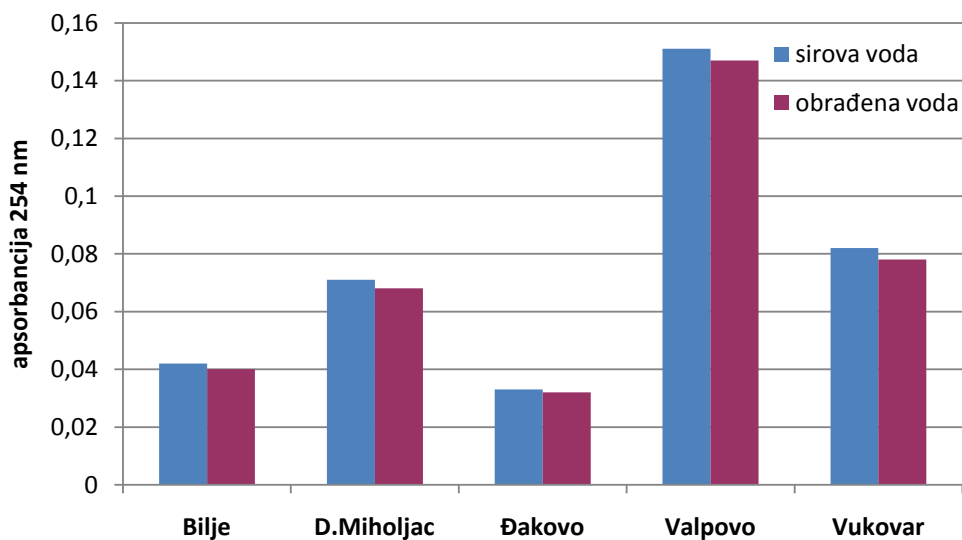
**Slika 18** Usporedba tvrdoće uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon mikrofiltracije (0,45  $\mu\text{m}$ )



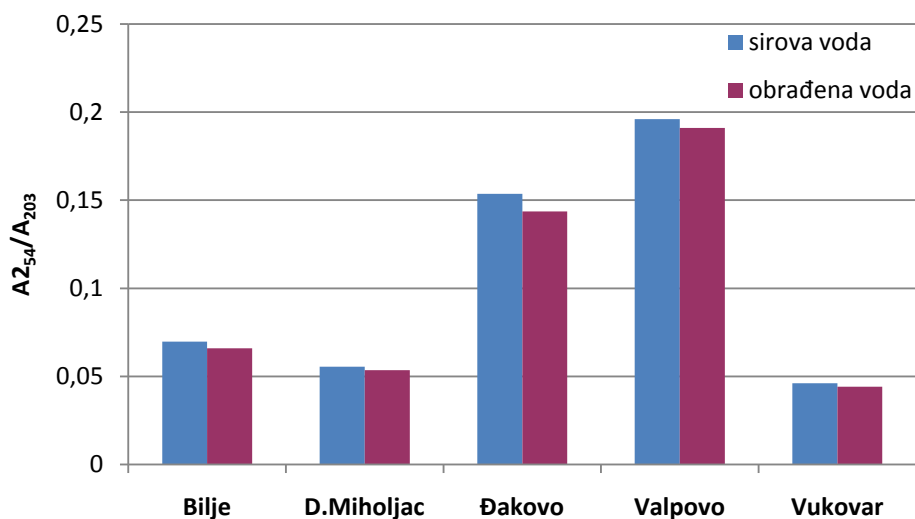
**Slika 19** Usporedba oksidativnosti uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon mikrofiltracije (0,45  $\mu\text{m}$ )

Korištenjem spektrofotometra na valnim duljinama 203 i 254 prije i nakon mikrofiltracije (2  $\mu\text{m}$  i 0,45  $\mu\text{m}$ ) određivala se količina NOM-a i potencijal smanjena THM-a. Iz rezultata koji su prikazani u tablicama 11-15 i slikama 20-23 vidljivo je da mikrofiltracija nije doprinijela značajnoj promjeni količine NOM-a, a time ni smanjenju potencijala THM-a. Prilikom korištenja filtra s porama 2 $\mu\text{m}$  došlo je do najviše 5,45% smanjenja količine NOM-a, dok je potencijal smanjenja THM-a iznosio 4,76%. Prilikom korištenja filtra s porama 0,45  $\mu\text{m}$

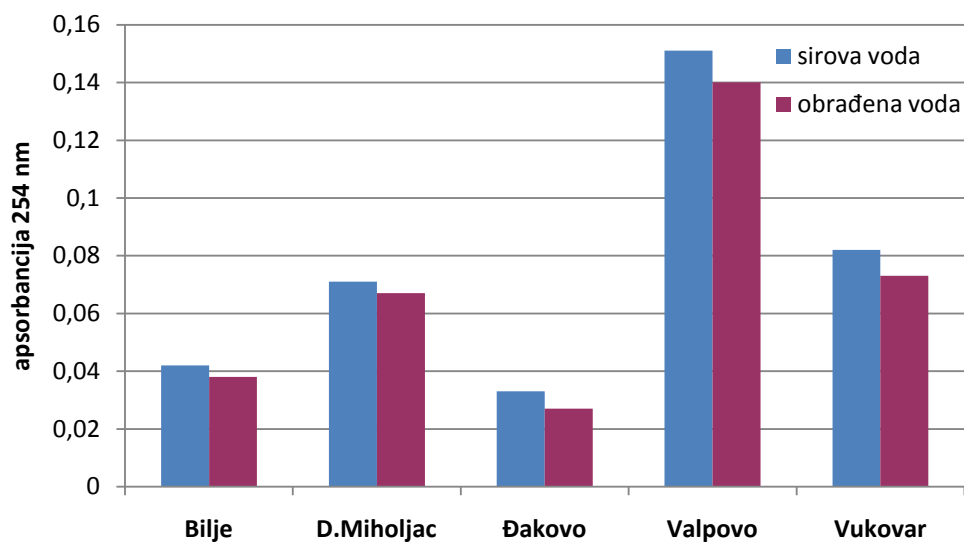
maksimalno smanjenje količine NOM-a iznosilo je 18,18%, dok je smanjenje potencijala THM-a iznosilo 16,61%.



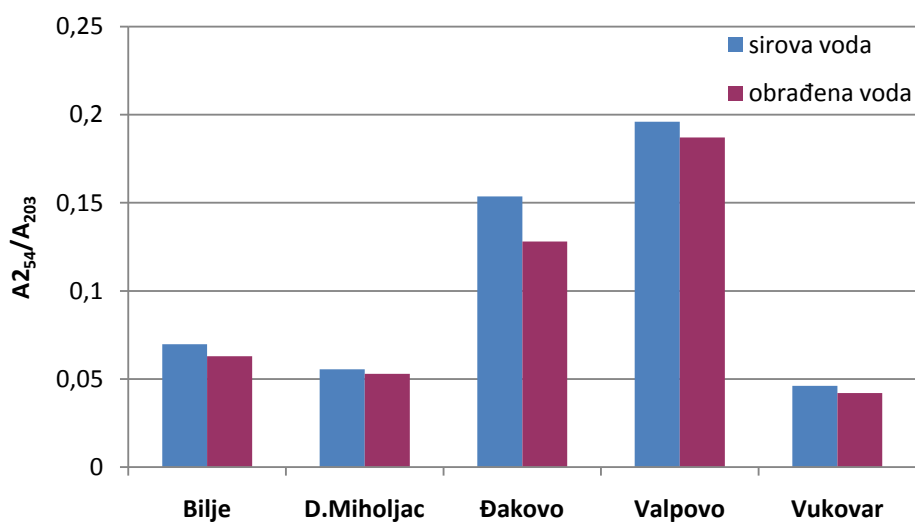
**Slika 20** Usporedba količine NOM-a uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon mikrofiltracije (2 μm)



**Slika 21** Usporedba smanjenja potencijala THM-a uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon mikrofiltracije (2 μm)



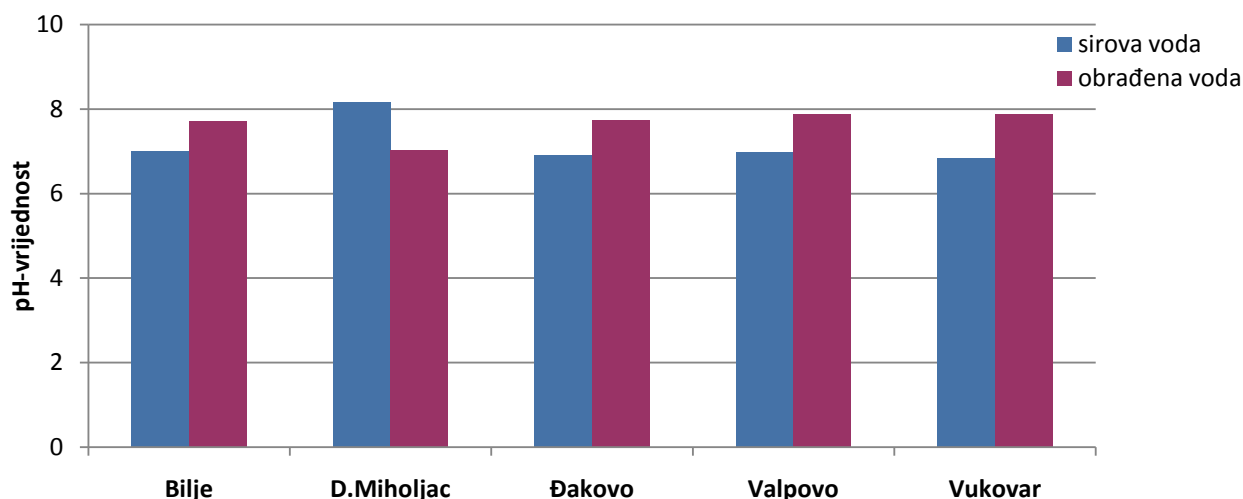
**Slika 22** Usporedba količine NOM-a uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon mikrofiltracije (0,45  $\mu\text{m}$ )



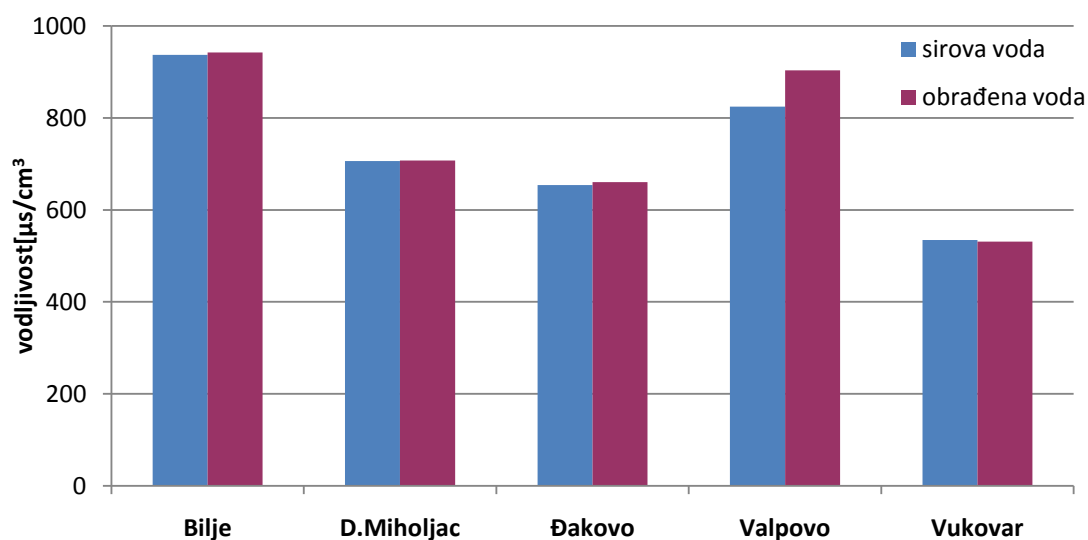
**Slika 23** Usporedba potencijala smanjenja THM-a uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon mikrofiltracije (0,45  $\mu\text{m}$ )

## 5.2. OBRADA VODE ULTRAFILTRACIJOM

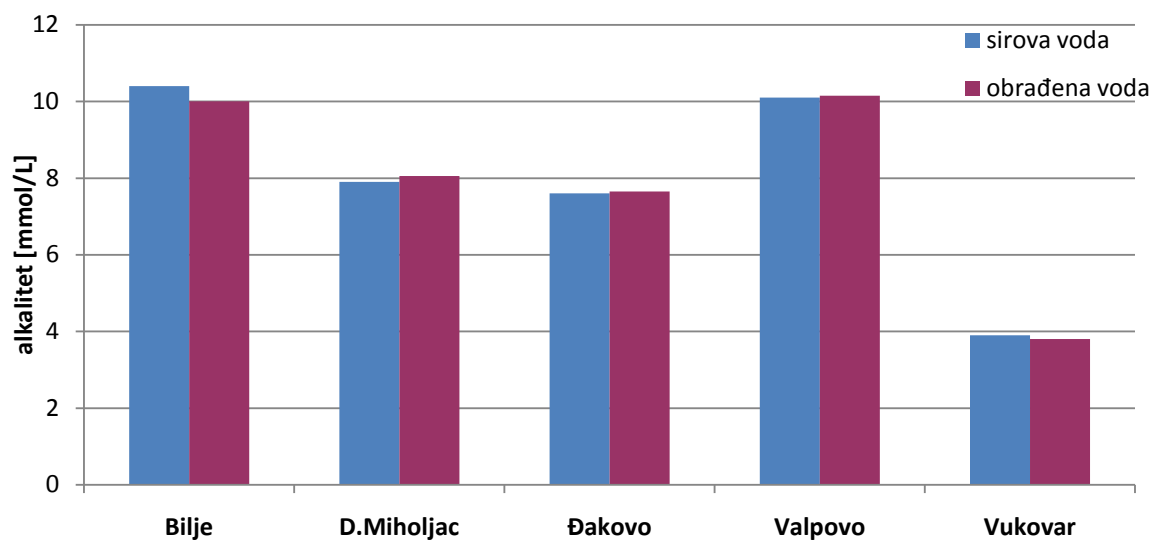
Prilikom primjene ultrafiltracije, odnosno korištenje membrana Biomax 30 i Biomax 10 nije došlo do značajnih promjena karakteristika vode koji su praćeni. Na slikama 24-33 i tablicama 18-22 prikazani su rezultati ultrafiltracije. Na kraju poglavlja navedeni su rasponi od minimalnih do maksimalnih vrijednosti (u postocima) utjecaja ultrafiltracije kroz karakteristike vode koji su se pratili.



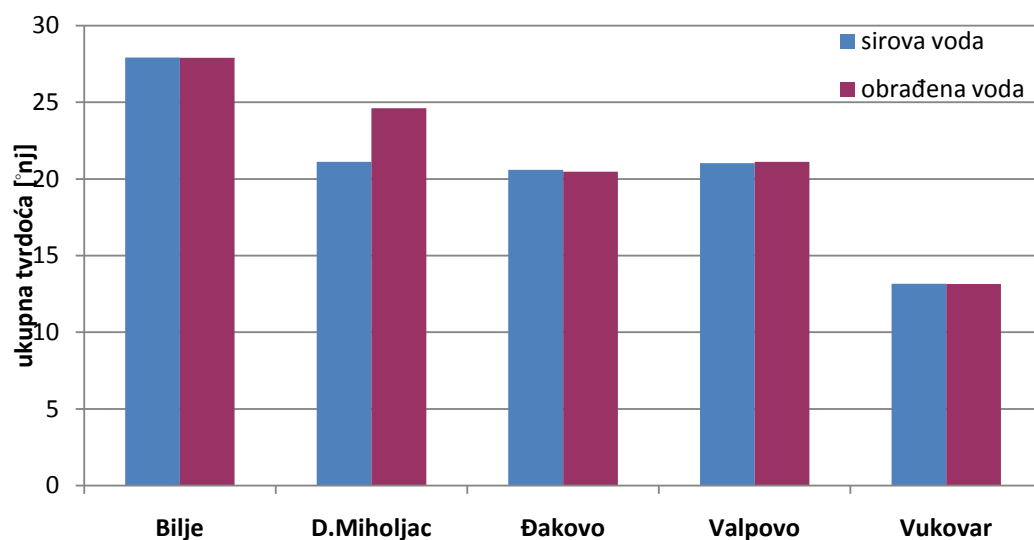
**Slika 24** Usporedba pH-vrijednosti uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon ultrafiltracije membranom Biomax 30



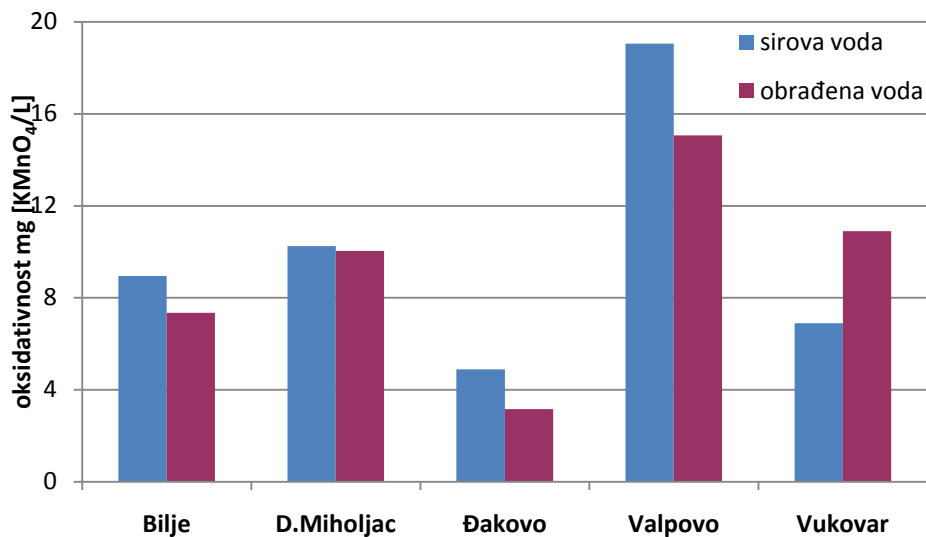
**Slika 25** Usporedba vodljivosti uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon ultrafiltracije membranom Biomax 30



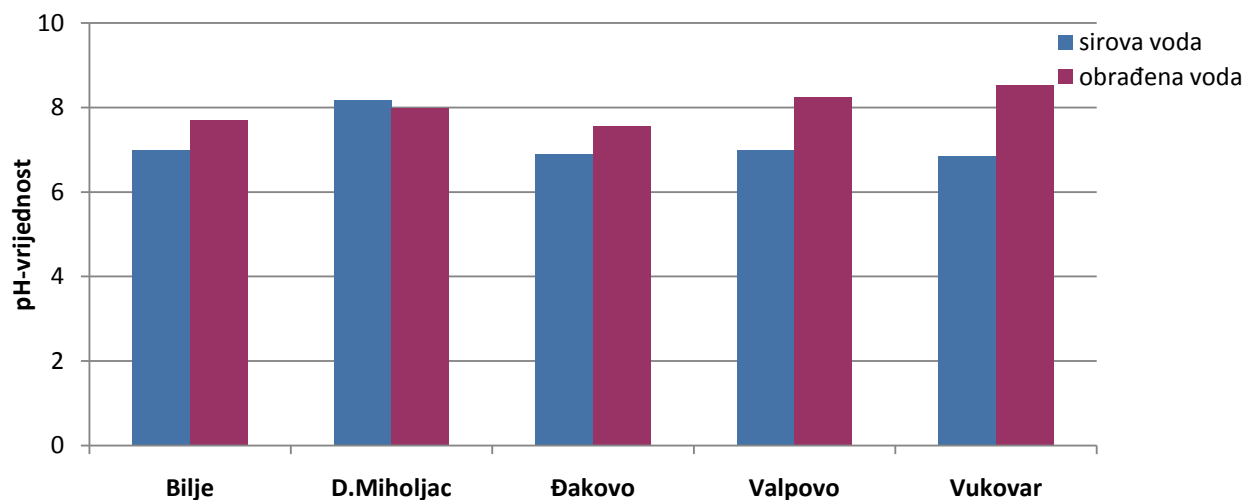
**Slika 26** Usporedba alkaliteta uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon ultrafiltracije membranom Biomax 30



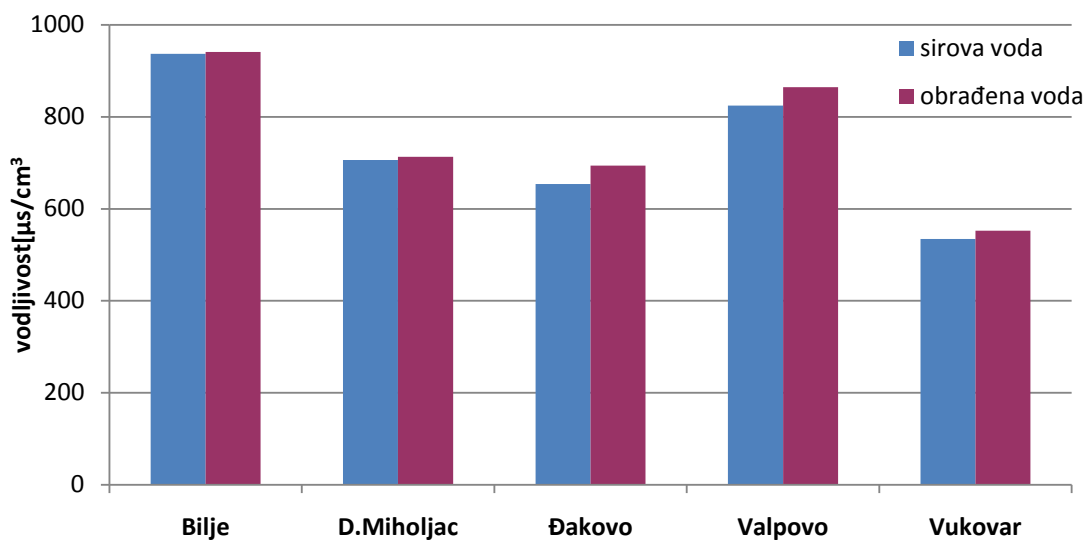
**Slika 27** Usporedba tvrdoće uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon ultrafiltracije membranom Biomax 30



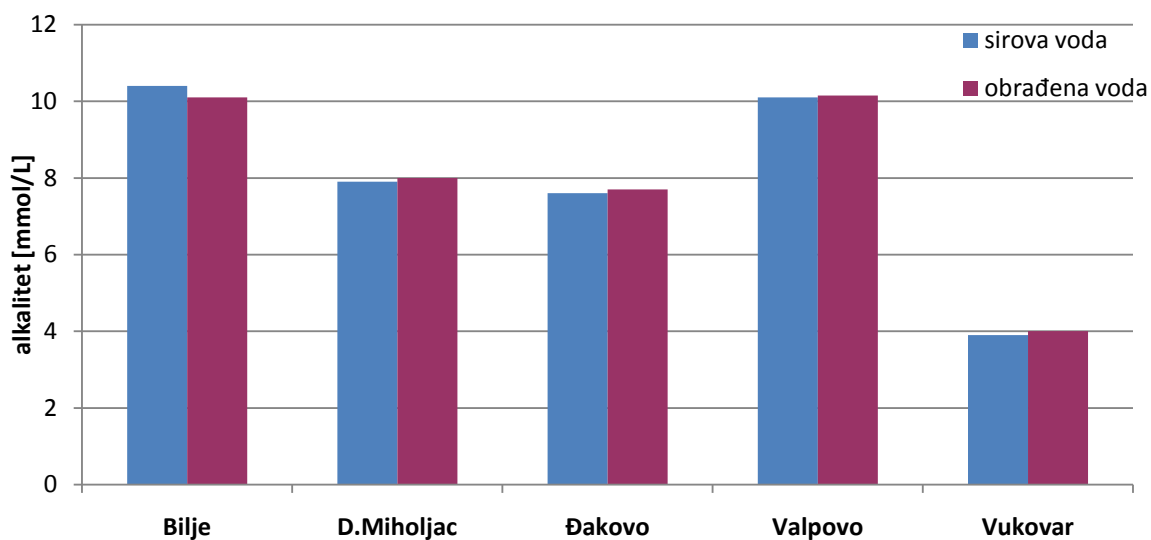
**Slika 28** Usporedba oksidativnosti uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon ultrafiltracije membranom Biomax 30



**Slika 29** Usporedba pH-vrijednosti uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon ultrafiltracije membranom Biomax 10

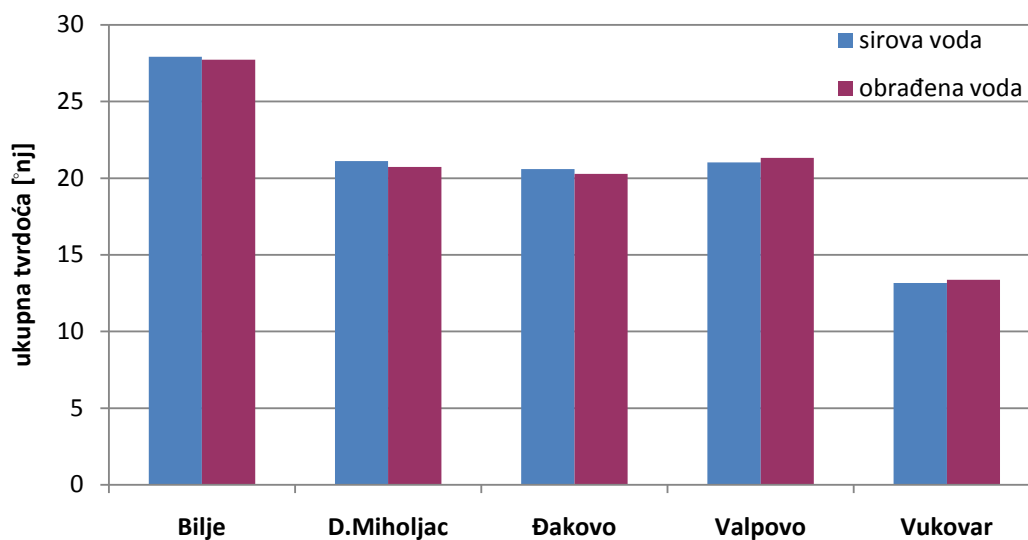


**Slika 30** Usporedba vodljivosti uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon ultrafiltracije membranom Biomax 10

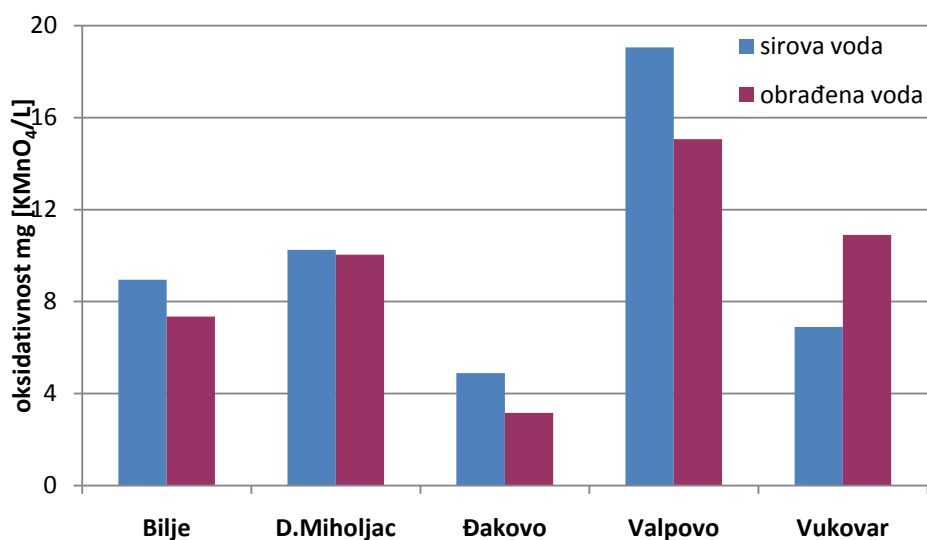


**Slika 31** Usporedba alkaliteta uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon ultrafiltracije membranom Biomax 10



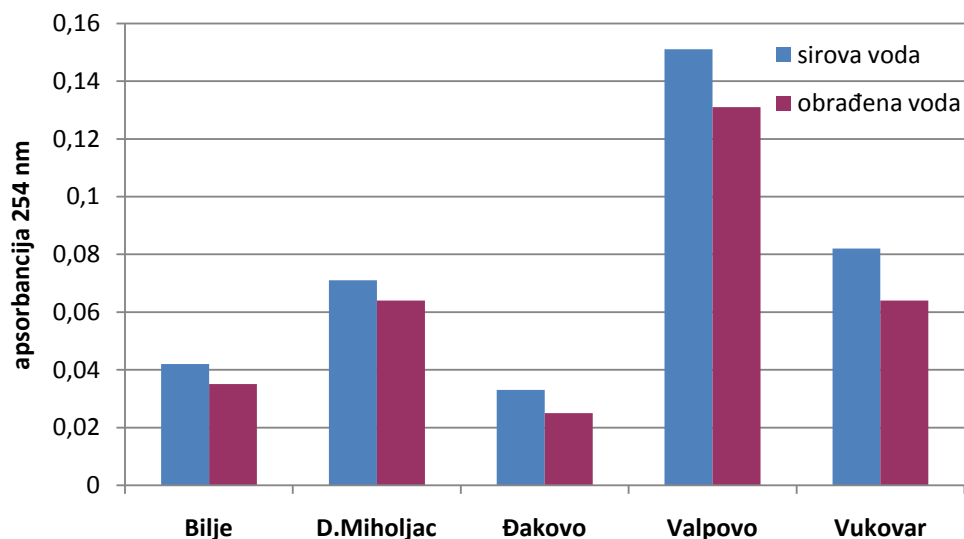


**Slika 32** Usporedba tvrdoće uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon ultrafiltracije membranom Biomax 10

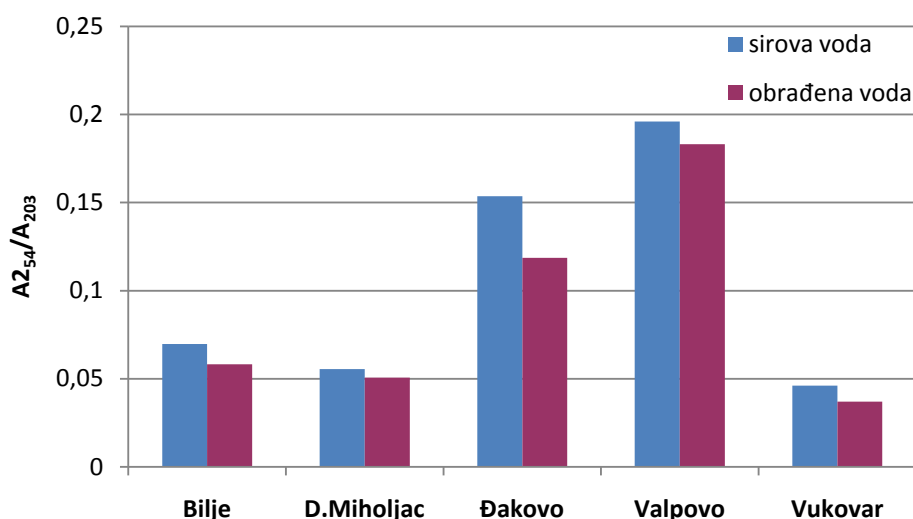


**Slika 33** Usporedba oksidativnosti uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon ultrafiltracije membranom Biomax 10

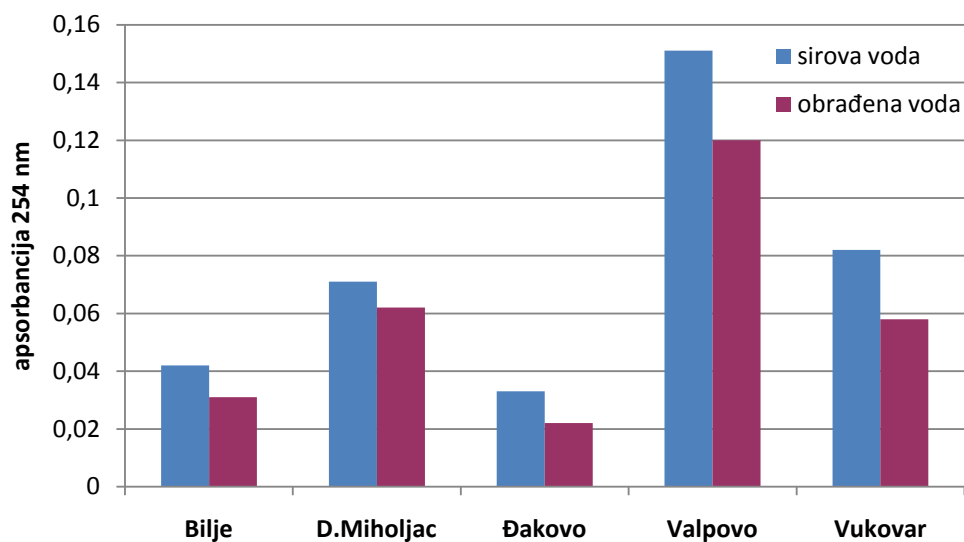
Rezultati UV-apsorbancije prije i nakon ultrafiltracije prikazani su u tablicama 22-26, dok je na slikama 34, 35, 36 i 37 prikazana usporedba količine NOM-a i potencijala nastanka THM-a. Iz prikazanih rezultata vidljivo je kako je ultrafiltracijom Biomax 30 maksimalni postotak uklanjanja NOM-a iznosio 24,24%, dok je potencijal smanjenja THM-a iznosio maksimalno 22,80%. Korištenjem Biomax 10 maksimalno uklanjanje NOM-a iznosilo je 33,33%, a smanjenje potencijala THM-a iznosilo je maksimalno 31,42%.



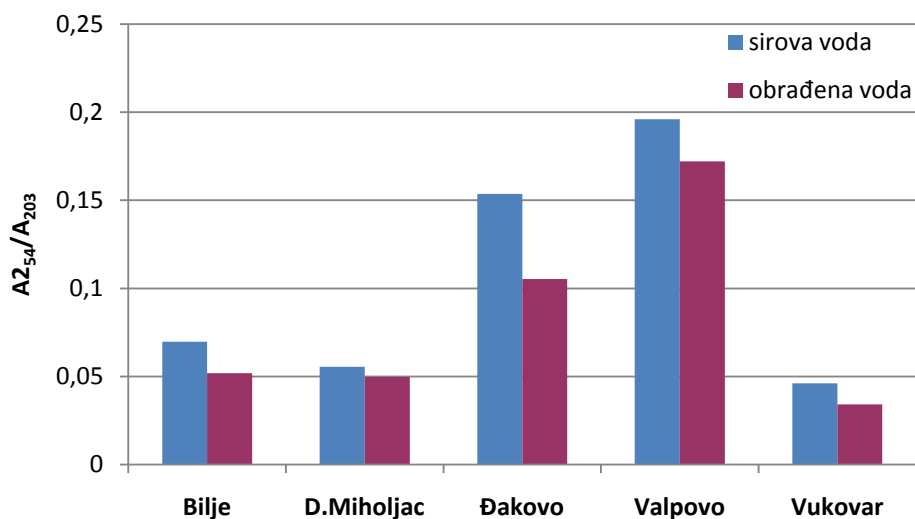
**Slika 34** Usporedba količine NOM-a uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon ultrafiltracije membranom Biomax 30



**Slika 35** Usporedba potencijala smanjenja THM-a uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon ultrafiltracije membranom Biomax 30



**Slika 36** Usporedba količine NOM-a uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon ultrafiltracije Biomax 10

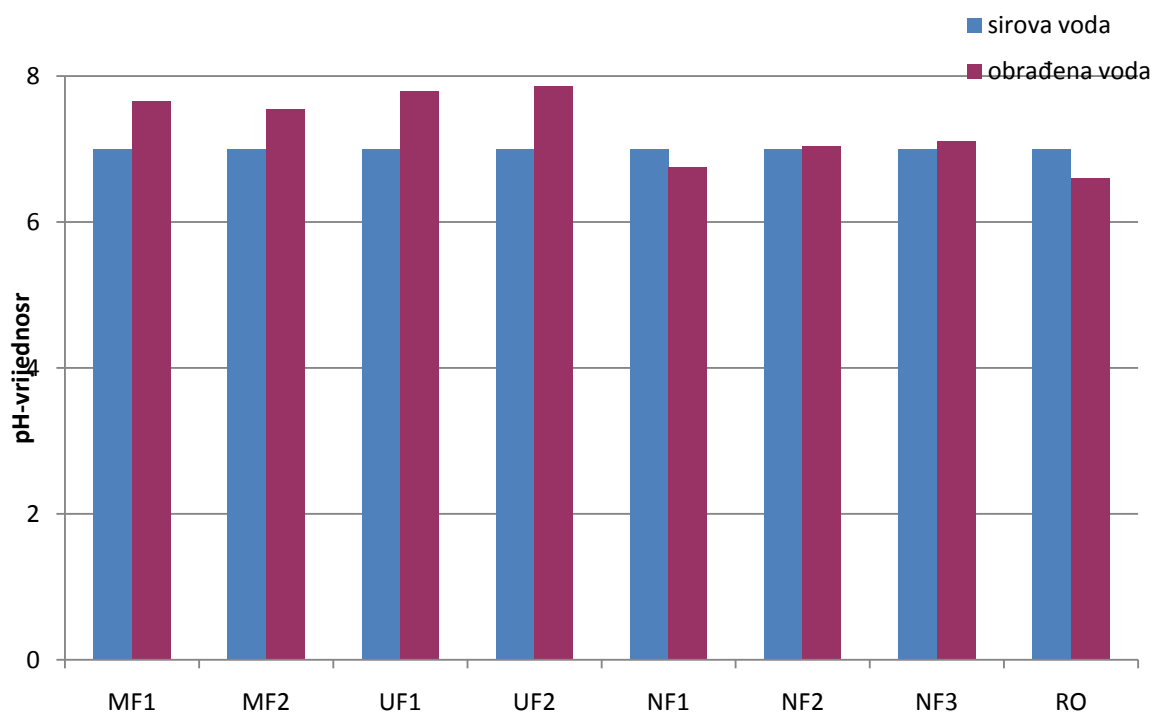


**Slika 37** Usporedba potencijala smanjenja THM-a uzoraka vode za piće iz pojedinih vodoopskrbnih sustava prije i nakon ultrafiltracije Biomax 10

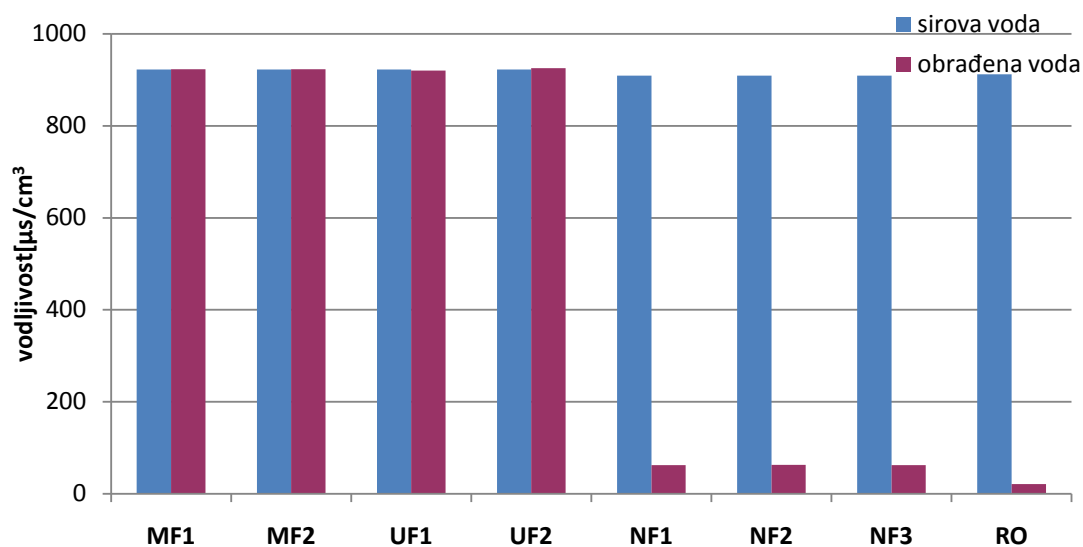
### 5.3. OBRADA VODE IZ VODOOPSKRBNOG SUSTAVA GRADA OSIJEKA

Zbog nedostatka uređaja na kojem se provodi nanofiltracija i reverzna osmoza obrada vode navedenim membranskim procesima provedena je samo na uzorku vodovoda Osijek.

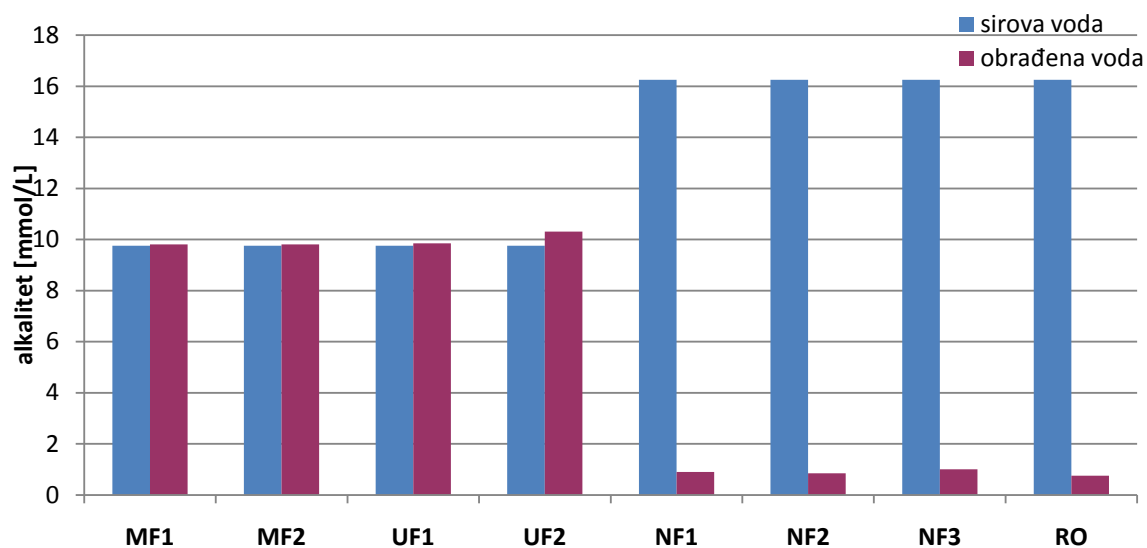
Karakteristike vode za uzorak Osijek nalaze se u tablicama 27 (mikrofiltracija i ultrafiltracija), 28 (nanofiltracija) i 29 (reverzna osmoza). Usporedba karakteristika vode nalazi se na slikama 38- 42.



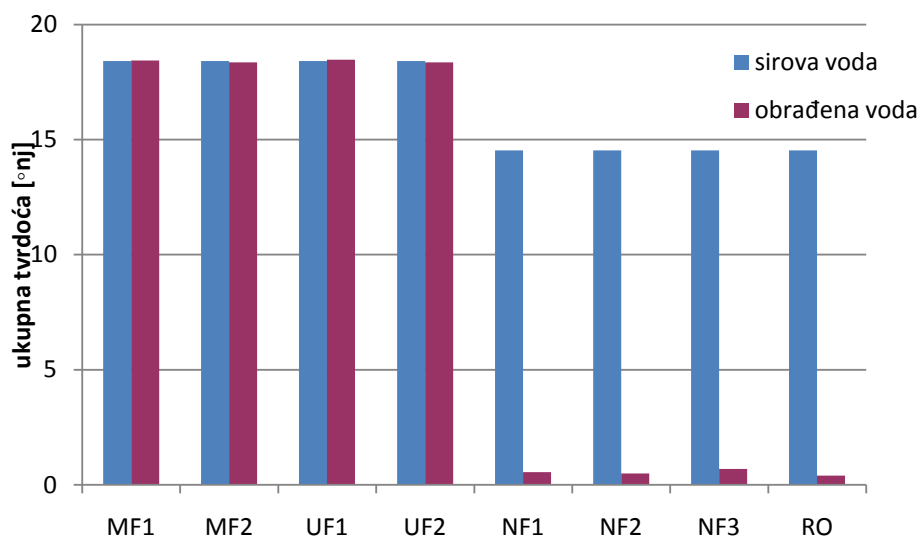
**Slika 38** Usporedba pH-vrijednosti uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava Osijek prije i nakon obrade membranskim procesima



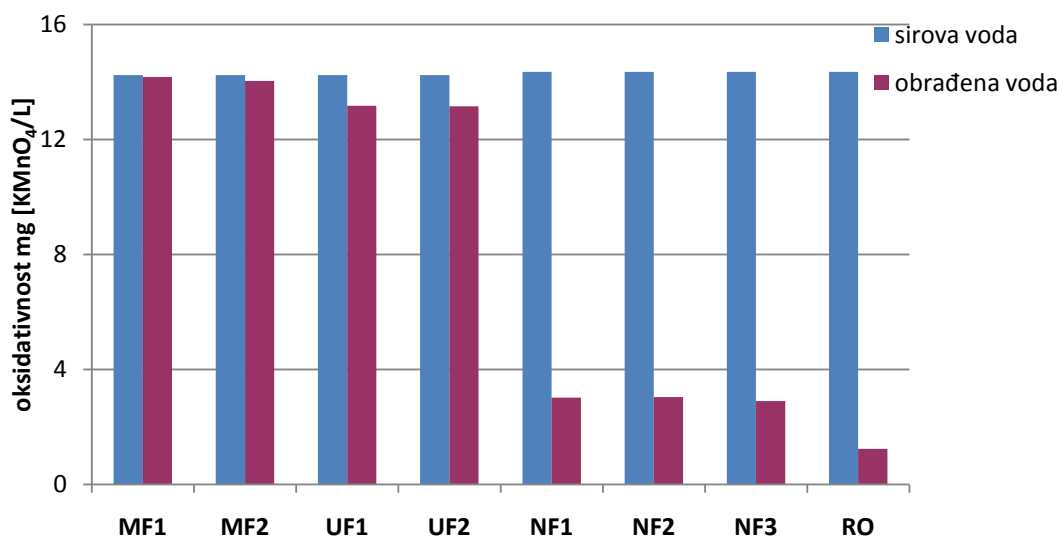
**Slika 39** Usporedba vodljivosti uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava Osijek prije i nakon obrade membranskim procesima



**Slika 40** Usporedba alkaliteta uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava Osijek prije i nakon obrade membranskim procesima

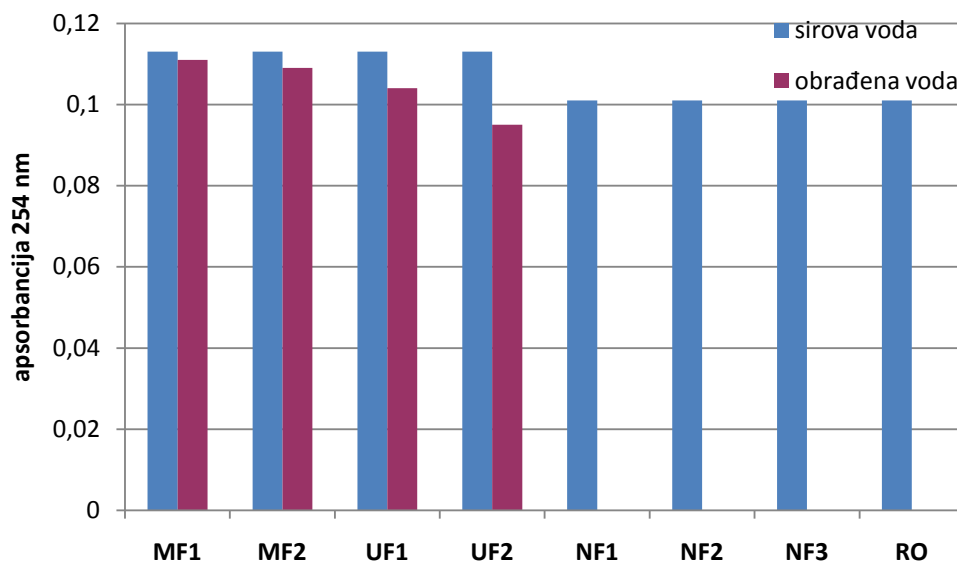


**Slika 41** Usporedba tvrdoće uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava Osijek prije i nakon obrade membranskim procesima

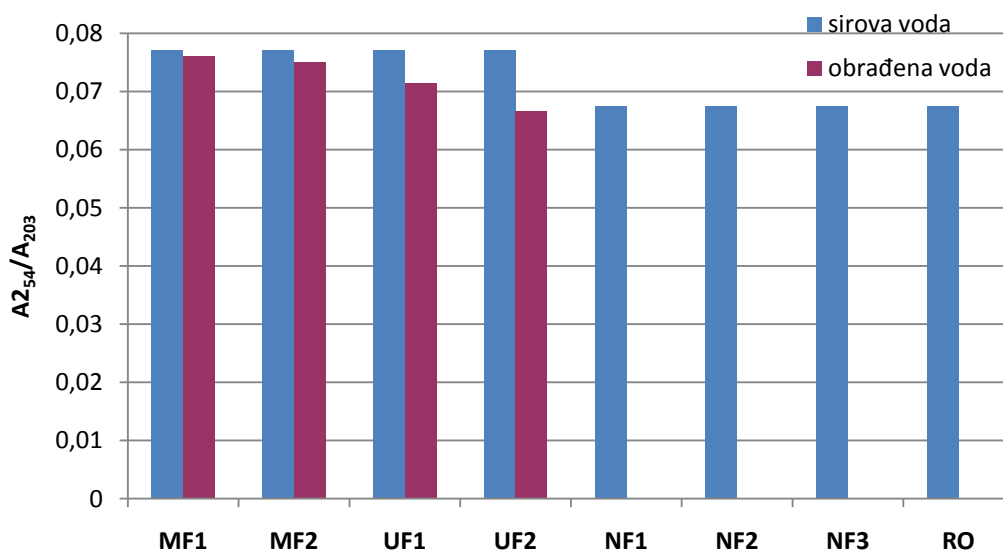


**Slika 42** Usporedba oksidativnosti uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava Osijek prije i nakon obrade membranskim procesima

UV- apsorbancija za korištene membranske procese prikazana je u tablicama 30-32, a na slikama 43 i 44 je prikazana usporedba količine NOM-a i potencijala nastanka THM-a.



**Slika 43** Usporedba količine NOM-a uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava Osijek prije i nakon obrade membranskim procesima



**Slika 44** Usporedba potencijala nastanka THM-a uzoraka vode za piće iz vodoopskrbnog sustava Osijek prije i nakon obrade membranskim procesima

Ukupna učinkovitost svih membranskih procesa za uzorak vodovoda Osijek prikazana je u tablici 34.

Postotak smanjenja alkaliteta prilikom korištenja mikrofiltracije kreće se u rasponu od 0-2,56 (veličina pora 2  $\mu\text{m}$ ), te u rasponu 0-2,88 % ( veličina pora 0,45  $\mu\text{m}$ ). Navedeni rasponi vidljivi su u tablicama 16 i 34. Smanjenje alkaliteta primjenom ultrafiltracije ( Biomax 30) kreće se od 0% do najviše 3,85%, dok su vrijednosti primjenom Biomax 10 između 0- 2,88 % što je prikazano u tablicama 27 i 34. Prilikom primjene nanofiltracije iz tablice 34 vidljivo je da se raspon kreće između 93,85 % do 94,76 % što ovisi o iskorištenju filtracije. Prilikom primjene reverzne osmoze postotak smanjenja alkaliteta je iznosio 95,40 % , a prikazan je u tablici 34.

Ukoliko se prati smanjenje tvrdoće raspon dobiven prilikom korištenja mikrofiltracije kreće se između 0% do 0,53 % ( veličina pora 2  $\mu\text{m}$ ), odnosno vrijednosti se kreću između 0-0,27% (veličina pora 0,45  $\mu\text{m}$ ) što je prikazano u tablicama 16 i 34. Ultrafiltracija kao membranski proces svoju ima raspon vrijednosti od 0-0,54% (Biomax 30), odnosno od 0- 1,86 % (Biomax 10), a rezultati su prikazani u tablicama 27 i 34. Pri obradi uzorka vode iz vodoopskrbnog sustava grada Osijeka nanofiltracijom dolazi do smanjenje tvrdoće od 95,19 do 96,46% što ovisi o iskorištenju filtracije a prikazano je u tablici 34. Prilikom provođenja reverzne osmoze na uzorku Osijek dolazi do smanjivanja tvrdoće za 97,18 % (tablica 34).

Jedan od bitnih parametara koji se pratio tijekom provođenja eksperimentalnog dijela je smanjenje oksidativnosti koji se pri obradi uzorka vode mikrofiltracijom kretao od 0- 27,50% ( 2  $\mu\text{m}$ ),odnosno od 0-36,25% (veličina pora 0,45  $\mu\text{m}$ ) ( tablice 16 i 34). Pri obradi uzorka vode ultrafiltracijom postotak smanjenja oskidativnosti se kretao između 2- 42,82% (Biomax 30) i 0-27,18% (Biomax 10)( tablice 27 i 34). Kako se nanofiltracija i reverzna osmoza obavljala samo na uzorku Osijek tako se smanjenje oksidativnosti kod primjene nanofiltracije ovisno o iskorištenju filtracije, kretala između 78,85- 79,85%, dok je kod primjene reverzne osmoze postotak smanjenja oksidativnosti iznosio 91,43% (tablica 34)

Kod uklanjanja NOM-a raspon vrijednosti smanjenja udjela organskih tvari se kod mikrofiltracije kreće 1,77-6,52% (veličina pora 2  $\mu\text{m}$ ) te od 3,54 do 18,18 % (tablica 16 i 34). Kod obrade uzorka vode ultrafiltracijskom membranom Biomax 30 postotak smanjenja NOM-a se kretao između 7,96 i 24,24%,a kod primjene Biomax 10 od 12,68 do 33,33%



(tablice 27 i 34). Prilikom primjene nanofiltracije i reverzne osmoze došlo je do 100 %-tnog uklanjanja NOM-a (tablica 34).

Postotak smanjenja potencijala nastanka THM (tablica 16 i 34) kod obrade vode mikrofiltracijom na filtru s veličinom pora  $2\mu\text{m}$  se kretao između 1,26- 4,76% , dok obradom vode mikrofiltracijom na filtru s veličinom pora od  $0,45\mu\text{m}$  udio smanjenja se kretao od 2,70 do 16,61%. Postotak smanjenja potencijala nastanka THM-a pri obradi uzoraka vode ultrafiltracijom prikazani su u tablicama 27 i 34 i kretali su se između 6,63 i 22,80% kod primjene ultrafiltracijske membrane Biomax 30, a kod primjene ultrafiltracijske membrane Biomax 10 od 10,54- 31,42%. Iz podataka prikazanih u tablici 34 vidljivo je da je pri obradi uzoraka vode nanofiltracijom i reverznom osmozom došlo do 100% smanjenja potencijala nastanka THM-a.

## **6. ZAKLJUČAK**

Na osnovi istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- U ovom radu ispitan je utjecaj primjene pojedinih membranskih procesa na kakvoću obrađene vode, a prije svega ma potencijal nastanka trihalogenmetana
- Uzorci vode iz vodoopskrbnih sustava mjesta Bilje, Donji Miholjac, Đakovo, Valpovo i Vukovar obrađeni su postupcima mikrofiltracije i ultrafiltracije pri čemu je najveća učinkovitost pri uklanjanju NOM-a i smanjenju potencijala nastanka THM-a postignuta primjenom ultrafiltracije membranom Biomax 10 gdje postotak uklanjanja NOM-a iznosio 33,33%, dok je smanjenje potencijala nastanka THM-a iznosilo 31,42%.
- Najmanja učinkovitost postigla se primjenom mikrofiltracije gdje je veličina pora iznosila 2  $\mu\text{m}$ . Prilikom mikrofiltracije (2  $\mu\text{m}$ ) došlo je uklanjanja NOM-a za najviše 6,52%, dok je učinkovitost smanjenja THM-a iznosila najviše 3,03%.
- Uzorci vode iz vodoopskrbnog sustava grada Osijeka obrađeni su membranskim procesima: mikrofiltracije, ultrafiltracije, nanofiltracije i reverzne osmoze
- Najveća učinkovitost (100%) pri smanjenju prirodnih organskih tvari postignuta je primjenom nanofiltracije i reverzne osmoze.
- Najmanja učinkovitost uklanjanja organskih tvari postignuta je primjenom mikrofiltracije veličinom pora od 2  $\mu\text{m}$ , pri čemu je uklonjeno NOM-a 1,77%, te najveći udio smanjenja THM-a 1,26%.
- Nedostatak uklanjanja organskih tvari membranskim procesom nanofiltracije i reverzne osmoze su visoki investicijski troškovi.
- Nedostatak obrade vode reverznom osmozom je i taj što je takva voda potpuno demineralizirana te je takvu vodu, ukoliko se ista primjenjuje za piće, potrebno remineralizirati.

## **7. LITERATURA**

- Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality: *Trihalomethanes in drinking-water*. World Health Organization, 2004.
- Benčić I.: *Ispitivanje rada uređaja SiemensJetpak*. www.magistrion.hr, 2013.
- Cancho B., Ventura F., Galceran M., Diaz A., Ricart S.: *Determination, synthesis and survey of iodinated trihalomethanes in watertreatment processes*. Pergamon, 2000.
- Ćurko J.: *Uklanjanje arsena(V) iz vode procesom filtracije uronjivim mikrofiltracijskim membranama uz prethodnu adsorpciju (doktorski rad)*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2013
- Dadić Ž.: *Priručnik o temeljnoj kakvoći vode u Hrvatskoj*. www.um-ng.hr, www.waterline.hr, 2012
- Duan J., Gregory J.: *Coagulation by hydrolysis in metal salts, Advances in Colloid and Interface* 100-102, 475-502, 2003
- Environmental Protection Agency: *Trihalomethanes in drinking water*. EPA, 2011
- Glaze WH, Kang JW, Chapin DH: (1987) *The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen ozone, hydrogen peroxide and UV-radiation*. *Ozone: Science & Engineering* 9: 335-352.
- Goerlitz D., Brown E.: *Methods for analysis of organic substances in water*. United States government printing office, Washington, 1984
- Gulić I.: *Kondicioniranje vode*. Hrvatski savez građevinskih inženjera, Zagreb, 2003.
- Habuda-Stanić M., Kalajdžić B., Nujić M.: *Tehnologija vode i obrada otpadnih voda (upute za laboratorijske vježbe)*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Sveučilište u Osijeku, 2012
- Habuda-Stanić M., Kalajdžić B., Nujić M.: *Tehnologija vode i obrada otpadnih voda (upute za laboratorijske vježbe)*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Sveučilište u Osijeku, 2014
- Kalajdžić B.: *Primjena naprednih oksidacijskih postupaka na bazi fentonovog procesa za oksidaciju prirodnih organskih tvari u podzemnoj vodi (doktorski rad)*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Sveučilište u Osijeku, 2012
- Kim H.C., Yu M.J.: *Characterization of aquatic humic substances to DBPs formation in advanced treatment processes for conventionally treated water*, *J Hazard Mater* 143, 486-493, 2007.
- Kleiser G., Frimmel F.H.: *Removal of precursors for disinfection by-products (DBPs)-differences between ozone and OH-radical induced oxidation*, *Sci Total Environ* 256, 1-9, 2000.

- Kochany J, Bolton JR: *Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. 2. Measurement of the primary rate constants for reaction of •OH radicals with benzene and some halobenzenes using an EPR spin-trapping method following the photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. Environmental Science and Technology, 26: 262-265, 1992
- Korać V: *Tehnologija vode za potrebe industrije*. Udruženje za tehnologiju vode, Beograd, 1985.
- Leterman RD, Amirtharajah A.: *Coagulation and flocculation. U Water Quality and Treatment. McGraw-Hill, Inc.*, New York, San Francisco, Washington D.C., 1999
- Malcolm RL: *The uniqueness of humic substances in each soil, stream and marine environments*. Analytica Chimica Acta 232: 19-30, 1990
- Matilainen A., Sillanpää M.: *Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes*, Chemosphere 80, 351-365, 2010
- McDonald S, Bishop AG, Prenzler PD, Robards K: *Analytic alchemistry of freshwater humic substances*. Analytica Chimica Acta 527: 105-124, 2004
- Mijatović I., Matošić M.: *Tehnologija vode (interna skripta)*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2007
- Ministarstvo zdravlja Republike Hrvatske: *Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju*. Narodne novine 125/13 i 141/13
- Minton G: *Storm water treatment- biological, chemical and engineering principles*. 2002. <http://www.stormwaterbook.com/chapters/03.php>
- Molnar J.: *Efekti odabranih unapređenih procesa oksidacije i koagulacije na sadržaj prirodnih organskih materija u vodi (doktorski rad)*. Prirodno –matematički fakultet, Univerzitet Novi Sad, 2011
- Pozderović A.: *Membranski procesi*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Sveučilište u Osijeku, 2013
- Teksoy A, Alkan U., Baskaya H.S.: *Influence of the treatment process combinations on the formation of THM species in water*, Sep Purif Technol 61, 447-454, 2008
- Waller K., Swan S., DeLorenze G., Hopkins B.: *Trihalomethanes in Drinking Water and Spontaneous Abortion*. California Department of Health Services, Emeryville, CA, 1997