

Utjecaj transmembranskog tlaka na kakvoću vode obrađene nanofiltracijom

Rukavina, Matej

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:109:997015>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-31**

REPOZITORIJ

PTF OS

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**

Matej Rukavina

**UTJECAJ TRANSMEMBRANSKOG TLAKA NA KAKVOĆU VODE OBRAĐENE
NANOFILTRACIJOM**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, studeni, 2015.

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

Diplomski sveučilišni studij Procesno inženjerstvo**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija**Nastavni predmet:** Upravljanje kakvoćom vode i procesi obrade vode**Tema rada** je prihvaćena na IV. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2014./2015. održanoj 29. siječnja 2015.**Mentor:** doc. dr. sc. *Mirna Habuda- Stanić***UTJECAJ TRANSMEMBRANSKOG TLAKA NA KAKVOĆU VODE OBRAĐENE NANOFILTRACIJOM***Matej Rukavina, 259-DI***Sažetak:**

Tlačni membranski procesi, prije svega nanofiltracija i reverzna osmoza, svrstavaju se u najmodernije tehnologije obrade vode, ponajviše zbog visoke separacijske učinkovitosti i ekološke prihvatljivosti. Riječ je o ionskim/molekulskim separacijama koje pripadaju tercijarnim postupcima obrade voda. Time membranske tehnologije postaju sve konkurentnije pri izboru optimalnih tehnologija pročišćavanja voda. U ovom radu praćena je kakvoća vode obrađene nanofiltracijom u ovisnosti o transmembranskom tlaku. Učinkovitost obrade praćena je određivanjem vrijednosti parametara pokazatelja kakvoće vode za ljudsku potrošnju prije i nakon obrade. Rezultati ovog istraživanja pokazali su da porastom primijenjenog transmembranskog tlaka membrana slabije zadržava pojedine komponente. Unatoč smanjenju faktora separacije porastom transmembranskog tlaka nanofiltracija je vrlo učinkovita metoda obrade vode.

Ključne riječi: membranski procesi, nanofiltracija, obrada vode**Rad sadrži:** 44 stranice
29 slika
4 tablice
24 literaturnih referenci**Jezik izvornika:** hrvatski**Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:**

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

Datum obrane: 18. veljače 2016.

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

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

Graduate program Process Engineering

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Water quality management and water treatment processes

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. IV held on January 29, 2015.

Mentor: *Mirna Habuda-Stanić*, PhD, Assistant Professor

EFFECT OF TRANSMEMBRANE PRESSURE ON WATER QUALITY DURING NANOFILTRATION

Matej Rukavina, 259-DI

Summary:

Membrane processes, especially reverse osmosis and nanofiltration, are recognized as the leading water treatment technologies because of their high separation effectiveness and environmental acceptability. Reverse osmosis and nanofiltration process water based on ion/molecule separation and presents up-to-date water treatments which makes them primary between water treatment technologies. In this work the effect of transmembrane pressure on drinking water quality during nanofiltration were observed. Effectiveness of the treatment was determined due to initial and final values of drinking water quality parameters. Experimental results showed that the increase of transmembrane pressure reduces membrane retention. Despite reduction of the membrane separation factor owing to increase of transmembrane pressure, nanofiltration is a highly effective method for water treatment.

Key words: membrane processes, nanofiltration, drinking water treatment

Thesis contains: 44 pages
29 figures
4 tables
24 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. <i>Anita Pichler</i> , PhD, Assistant Professor | chair person |
| 2. <i>Mirna Habuda-Stanić</i> , PhD, Assistant Professor | supervisor |
| 3. <i>Dajana Gašo-Sokač</i> , PhD, Assistant Professor | member |
| 4. <i>Mirela Planinić</i> , PhD, Assistant Professor | stand-in |

Defense date: February 18th, 2016

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

*Zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Mirni Habudi-Stanić
na strpljenju, pomoći i vodstvu pri izradi ovog diplomskog
rada.*

Sadržaj

| | |
|--|-----------|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 3 |
| 2.1. PRINCIP I DEFINICIJE | 3 |
| 2.2. SELEKCIJA MEMBRANE | 7 |
| 2.3. REVERZNA OSMOZA | 8 |
| 2.4. NANOFILTRACIJA | 9 |
| 2.5. ULTRAFILTRACIJA | 10 |
| 2.6. MIKROFILTRACIJA | 10 |
| 2.7. TIPOVI MEMBRANA I MEMBRANSKIH MODULA | 11 |
| 2.7.1. FILTER PREŠA | 13 |
| 2.7.2. MODUL SA SPIRALNIM NAMOTAJEM | 14 |
| 2.7.3. MODUL SA ŠUPLJIM VLAKNIMA | 15 |
| 2.7.4. CIJEVNI MODUL | 16 |
| 2.8. ČEPLJE NJE MEMBRANA | 18 |
| 2.9. PREDOBRA DA SIROVE VODE | 19 |
| 2.10. CIJENA OBRAD E VODE MEMBRANSKIM PROCESIMA RO I NF | 19 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 20 |
| 3.1. ZADATAK | 21 |
| 3.2. MATERIJAL I METODE | 21 |
| 3.3. UREĐAJ ZA NANOFILTRACIJU | 22 |
| 3.4. METODE ODREĐIVANJA KARAKTERISTIKA VODE | 24 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 27 |
| 4.1. REZULTATI OBRAD E VODE NANOFILTRACIJOM | 28 |
| 5. ZAKLJUČAK | 41 |
| 6. LITERATURA | 43 |

Popis oznaka, kratica i simbola

| | |
|-----|------------------------------------|
| RO | Reverzna osmoza |
| NF | Nanofiltracija |
| UF | Ultrafiltracija |
| MF | Mikrofiltracija |
| WHO | Svjetska zdravstvena organizacija |
| EC | Europska komisija |
| MDK | Maksimalno dopuštena koncentracija |
| MBR | Membranski bioreaktor |

1. UVOD

Voda je jedinstven i nezamjenjiv prirodni resurs ograničenih količina i neravnomjerne prostorne i vremenske raspodjele. Svi oblici života, kao i sve ljudske aktivnosti više ili manje, vezani su uz vodu, stoga jasno proizlazi važnost odnosa prema vodi i vodnim resursima. Gospodarski razvoj i urbanizacija dovode, s jedne strane, do velikog porasta potrebe za vodom, a s druge, do ugrožavanja vodnih resursa i vodnog okoliša. Voda tako može postati ograničavajući čimbenik razvoja te prijetnja ljudskom zdravlju i održivosti prirodnih ekosustava. Stoga je za svako društvo posebno važno da uravnoteži te odnose i osmisli politiku i strategiju uređenja, iskorištavanja i zaštite vodnih resursa (NN 91/2008). Zbog toga upravljanje vodama postaje sve važniji segment suvremenog društva pri čemu primjena membranskih procesa zauzima najvažnije mjesto među tehnologijama za pripremu i dobivanje vode za piće iz površinskih, podzemnih, boćatih bunarskih voda i morske vode (Mallevalle i sur., 1996).

Membranski procesi su relativno nova metoda separacije jer su do prije 50 godina smatrani tehnološki i ekonomski nezanimljivima; membrane su bile preskupe, nepouzdana i nedovoljno selektivne. Daljnjim razvojem je postignuto glavno unaprjeđenje tj. proizvodnja vrlo tanke membrane ($<0,5\mu\text{m}$) na debelom poroznijem sloju čime je protok po jedinici površine membrane bio povećan do deset puta. Do 1980. godine razvijeni su svi danas poznati membranski moduli što je omogućilo da membrane postanu standardno primjenjivane metode obrade voda diljem svijeta. U industriji voda membranski procesi postaju sve konkurentniji jer osiguravaju učinkovitiju obradu vode za piće i otpadnih voda te omogućuju i eksploataciju voda lošije kvalitete (Amjad, 1993; Belfort, 1984). Novi zakonski propisi u području obrade vode za piće otvaraju značajan prostor membranskim procesima jer se zahtjevi za kakvoćom vode iz desetljeća u desetljeće postrožuju i dozvoljavaju sve manje koncentracije polutanata u vodi. Strogim zakonima na globalnoj (WHO, 1996), europskoj (EC, 1998) i lokalnoj razini propisane su maksimalno dozvoljene vrijednosti (MDK) prisutnih tvari u vodi koje su značajno manjih vrijednosti nego tijekom 20 stoljeća, posebno kada je riječ o sintetskim organskim tvarima, pesticidima, olovu, bakru, arsenu (Košutić i Kunst, 2007)

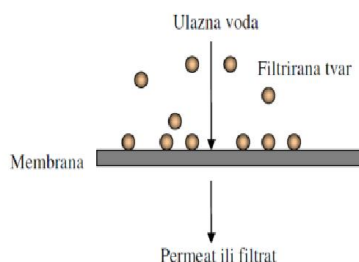
2.TEORIJSKI DIO

2.1.PRINCIP I DEFINICIJE

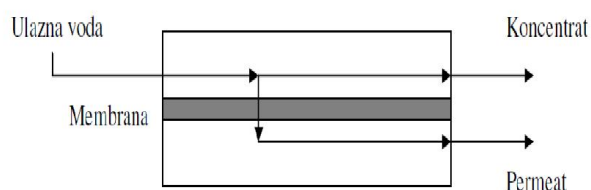
Membrana je bilo koji materijal koji formira tanku barijeru i ima sposobnost selektivnog otpora transferu različitih sastojaka tekućine omogućujući separaciju elemenata (otopljena tvar, otapalo) koji čine tu tekućinu. Membrana je polupropusna barijera koja određuje prolaz čestica prema njihovoj veličini ili specifičnim svojstvima. Za prolaz čestica po površini i kroz membranu potrebno je postojanje pokretačke sile koja je u većini slučajeva razlika tlaka ili podtlaka medija s dvije strane membrane, ali može biti i razlika električnog potencijala, razlika u temperaturi ili razlika u koncentraciji. Razlika tlakova naziva se transmembranski tlak te tada govorimo o tlačnim membranskim procesima.

Filtracija se može provoditi na dva načina: (1) klasična filtracija pri čemu sva voda prolazi kroz membranu/filter te (2) tangencijalna filtracija kod koje dio dolazne vode prolazi kroz membranu. Pri klasičnoj filtraciji (slika 1) voda dolazi na membranu okomito, sva količina vode prolazi kroz membranu, pri filtraciji se stvara naslaga filtriranog materijala koja se naziva filtracijski kolač, a začepljena membrana se nakon određenog vremena čisti ili baca. Engleski naziv za ovaj način filtracije je „dead end filtration“ jer podrazumijeva da voda nužno mora proći kroz membranu. Ova filtracija pogodna je kada je filtracijski medij relativno skup, a membrana relativno jeftina, jer brzo dolazi do začepjenja membrane, ali se iskoristi sav medij. Drugi tip filtracije naziva se tangencijalna filtracija (engl. „cross-flow filtration“) kod koje dio vode prolazi kroz membranu, a dio vode zajedno sa zadržanim nečistoćama na membrani se baca. Dio vode koji prođe kroz membranu naziva se filtrat ili permeat, a dio koji se ne profiltrira koncentrat ili retentat (slika 2). Pri ovoj filtraciji voda ulazi u membranski modul usporedno s membranom, pri čemu dolazi do turbulentnog strujanja koje smanjuje taloženje filtrirane tvari na površinu membrane. Kontinuiranim dovodjenjem koncentrata, koji odnosi i filtriranu tvar, značajno se smanjuje stvaranje filtracijskog kolača na membrani i time produžuje period rada membrane s obzirom na začepljivanje. Tangencijalna filtracija se zato upotrebljava kod procesa gdje je filtracijski medij relativno jeftin, a membrana skupa. Da bi došlo do prolaska medija kroz membranu treba postići razliku tlakova, što se postiže postavljanjem odgovarajuće pumpe na cjevovodu ulazne vode i prigušivanjem ventila na izlazu koncentrata da bi se unutar modula stvorio tlak koji će tjerati permeat kroz membranu. S obzirom na tehnološku izvedbu membranski procesi se mogu podijeliti na procese koji upotrebljavaju nadtlak na ulaznom cjevovodu da bi protjerali medij

kroz membranu, i na procese koji upotrebljavaju podtlak (vakuum) na strani permeata. (Mijatović i Matošić, 2007).



Slika 1. Klasična filtracija (Mijatović i Matošić, 2007)



Slika 2. Tangencijalna filtracija (Mijatović i Matošić, 2007)

Klasična i tangencijalna filtracija razlikuju se po udjelu vode koja se u procesu profiltrira odnosno iskoristi. Udio vode u ukupnoj ulaznoj vodi koji se profiltrira kroz membranu naziva se *iskorištenje membranskog procesa* (Y) i računa se prema jednadžbi (1):

$$Y = \frac{Q_p}{Q_u} \quad (1)$$

gdje Q_p predstavlja protok permeata a Q_u protok ulazne vode.

Membrane se međusobno razlikuju veličinom, odnosno površinom, za usporedbu brzine filtracije i produktivnosti određene membrane upotrebljava se veličina koja se naziva *fluks permeata* (J). Fluks permeata definiran je volumnim protokom medija kroz jedinicu površine membrane (S) prema jednadžbi (2). Iako je SI jedinica fluksa mh^{-1} ($\text{m}^3\text{h}^{-1}\text{m}^2$) najčešće se upotrebljava $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$.

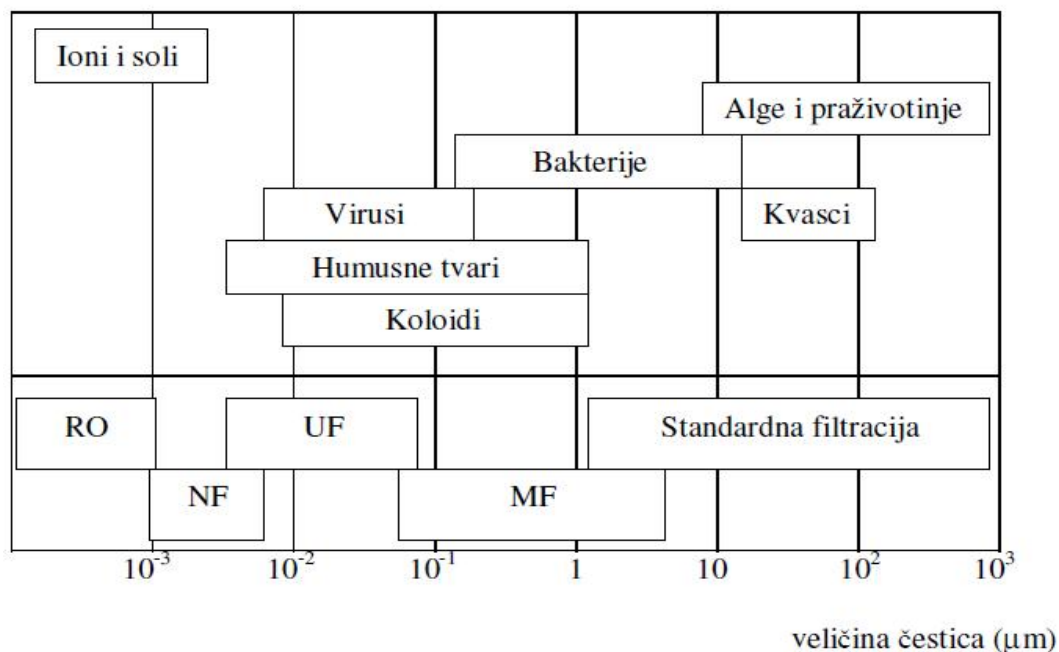
$$J = \frac{Q_p}{S} \quad (2)$$

Membranski procesi se prema veličini pora membrane dijele na reverznu osmozu (RO), nanofiltraciju (NF), ultrafiltraciju (UF) i mikrofiltraciju (MF). Podjela membranskih procesa prema veličini pora membrane, radnom tlaku i fluksu prikazana je u tablici 1.

Tablica 1. Veličine pora, raspon transmembranskih tlakova i flukseva za različite membranske procese (Mijatović i Matošić, 2007)

| Proces | Veličina pora (nm) | Tlak (bar) | Fluks ($\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$) |
|--------|--------------------|------------|---|
| MF | >100 | 0,1-2 | >50 |
| UF | 5-20 | 1-5 | 10-50 |
| NF | 1-5 | 5-20 | 1,4-12 |
| RO | <1 | 10-100 | 0,05-1,4 |

Na slici 3. prikazane su veličine pojedinih čestica koje se mogu naći u vodi te membranski procesi kojima se uklanjaju. Ne postoji čvrsta granica između pojedinih procesa s obzirom na veličinu pora. Važno je primijetiti da samo reverzna osmoza i nanofiltracija uklanjaju ione otopljene u vodi. Budući da ioni u vodi stvaraju osmotski tlak na membranama pri kontaktu otopina različitih koncentracija s dvije strane membrane, pri procesima reverzne osmoze i nanofiltracije treba savladati i osmotski tlak otopine (Mijatović i Matošić, 2007).



Slika 3. Veličine čestica koje uklanjaju membranski procesi (Mijatović i Matošić, 2007)

2.2. SELEKCIJA MEMBRANE

Pri odabiru vrste membranskog procesa posebno je važno na rastućem membranskom tržištu izabrati pogodnu membranu kojom će se postići optimalna učinkovitost pročišćavanja vode, što znači postići zadovoljavajuća kvaliteta permeata uz minimalne troškove obrade. otopljene tvari te moraju biti stabilne u širem području pH vrijednosti i temperature te dobrih mehaničkih svojstava.

Pri selekciji membrane treba poznavati, odnosno odrediti ključna membranska svojstva koja utječu na uspješnost pročišćavanja vode (Bellona i sur., 2004):

- Veličina pora, odnosno njihova raspodjela po veličini, efektivni broj pora, zakrivljenost pora
- Granična molekulska masa; MWCO
- Površinski naboj (mjereno kao zeta potencijal)
- Hidrofobnost/hidrofilnost (mjerena preko kontaktnog kuta)

Na mehanizam zadržavanja jednako tako utječu sljedeće karakteristike otopljenih tvari:

- Molekulska masa
- Molekulska veličina (oblik, duljina, širina)

- Konstanta disocijacije (pKa)
- Hidrofobnost/hidrofilnost (log KOW)
- Difuzijski koeficijent (Dp)

Sastav ulazne vode, pH, ionska jakost, tvrdoća i prisutnost organske tvari prirodnog porijekla (huminske tvari) također treba uzeti u obzir pri predviđanju separacijskog ponašanja membrana za određeni vodeni sustav. Interakcije do kojih dolazi u sustavu membrana–otopljene tvari–otopina specifične su za svaki realan sustav, odnosno vrstu vode i trebale bi biti ispitane na laboratorijskoj odnosno na „pilot“ razini (Košutić i Kunst, 2007)

2.3. REVERZNA OSMOZA

Reverzna osmoza je, uz nanofiltraciju, jedan od najčešće primjenjivanih postupaka za obradu vode za piće u SAD-u (Mallevalle i sur., 1996). Reverzna osmoza je proces pri kojem, uslijed djelovanja tlaka većeg od osmotskog na otopinu voda prolazi kroz membranu u suprotnom smjeru od procesa osmoze. Membrana služi kao barijera prolasku otopljenih tvari na principu sita, odnosno veličine čestica. Anorganski ioni i manje organske molekule u vodenoj otopini razvijaju značajan osmotski tlak. Da bi otapalo tj. voda prošla kroz membranu kao permeat potrebno je primijeniti visoki tlak da bi se nadvladao osmotski tlak. Tlakovi pri kojima rade reverzna osmoza i nanofiltracija najčešće su iznad 5 bar, a mogu biti i do 100 bara uslijed čega dolazi do kemijske difuzije tvari (primjena većeg tlaka od osmotskog) kroz membranu te na taj način dolazi do uklanjanja tvari iz vode (Ćurko, 2013). Prolaz otopljenih tvari kroz membrane za reverznu osmozu je uvijek prisutan u većoj ili manjoj mjeri, ali vrijedi pravilo da membrane bolje zadržavaju viševalentne ione nego jednovalentne. Plinovi otopljeni u vodi kao amonijak, ugljikov dioksid, sumporov dioksid, kisik ili klor uvijek dobro prolaze kroz membranu i prisutni su u permeatu reverzne osmoze. Molekule s molarnom masom većom od 100 se dobro uklanjaju filtracijom kroz membrane za reverznu osmozu, a one manje prolaze kroz pore membrane u ovisnosti o veličini molekule i veličini pora pojedine membrane. Reverzna osmoza se danas najviše upotrebljava za desalinizaciju morske i boćate vode s ciljem dobivanja vode za piće. Od ukupno instaliranih membrana u svijetu polovica ih se upotrebljava za desalinizaciju, dok se oko 40% istih koristi za proizvodnju ultra čiste vode za upotrebu u elektroničkoj industriji, farmaceutskoj industriji i

za dobivanje pare pri proizvodnji struje u parnim turbinama. Ostali postotak membrana u upotrebi nalazi se u manjim postrojenjima s vrlo raznolikom namjenom proizvedene vode. U posljednje vrijeme naglo raste broj velikih postrojenja za reverznu osmozu za obradu otpadne vode s ciljem ponovne upotrebe vode, iz razloga što otpadna voda sadrži mnogo manje soli od morske te je pri njihovom radu potrebna primjena nižih tlakova što povoljno utiče na ekonomsku računicu (Mijatović i Matošić, 2007)

2.4. NANOFILTRACIJA

Nanofiltracija je tlačni membranski proces gdje se primjenjuje jednaki princip separacije kao kod reverzne osmoze ali razlikuju se po tome što nanofiltracijske membrane imaju različitu, odnosno nešto veću propusnost soli. Veličina pora membrana za nanofiltraciju je od 1 nm do 5 nm. Nanofiltracijske membrane imaju veće pore i veću propusnost od membrana za reverznu osmozu pa je potrebno primijeniti manji procesni tlak. To znači da manji jednovalentni ioni prolaze lakše kroz membranu, dok je zadržavanje dvovalentnih iona slično kao kod membrana za reverznu osmozu. Nanofiltracijske membrane vrlo dobro zadržavaju manje organske molekule kao što su boje, herbicidi, pesticidi ili šećeri, odnosno molekule s molarnom masom između 100 i 200. Pri nanofiltraciji najčešće se primjenjuje radni tlak od 5 do 20 bara. Kod pročišćavanja vode smanjuje se tvrdoća vode, uklanjaju se kloridi, uklanja se obojenost vode organskim tvarima, smanjuje se sadržaj organskog ugljika i organskih tvari. Pored toga kroz membranu ne prolaze niti bakterije niti virusi pa se nanofiltracijom dobije sterilni permeat. Nanofiltracija se koristi za dobivanje vode bez mikroorganizama, smanjene tvrdoće i bez organskih zagađenja (Mijatović i Matošić, 2007). Reverzna osmoza i nanofiltracija zadržavaju sve viruse, bakterije i ostale patogene organizme, ali se rjeđe upotrebljavaju za uklanjanje bioloških patogena jer se primjenom jeftinijih membranskih procesa ultrafiltracijom i mikrofiltracijom može postići isti stupanj zadržavanja patogena (Karamian i Walters, 1975). NF postrojenja rade uz konverziju od 85 do 95%, RO postrojenja za bočate vode postižu konverzije od 70-80% dok RO konverzija morske vode iznosi 40-60% (Koštuić i Kunst, 2007).

2.5. ULTRAFILTRACIJA

Ultrafiltracija je membranski proces separacije otopljenih tvari veće molekularne mase iz otopine primjenom vanjskog tlaka. U odnosu na reverznu osmozu i nanofiltraciju razlikuju se u veličini molekula koje se separiraju, transmembranskim tlakovima koji se primjenjuju, izvedbi membranskog modula i vrsti materijala od kojeg je izrađena membrana. Primjenjuju se radni tlakovi od 1 do 5 bara, a veličina pora membrane je od 5 do 20 nm. Ultrafiltracijom se ne odvajaju male molekule odnosno ioni te se pri filtraciji ne savladava osmotski tlak. Zato su tlakovi znatno niži, a permeabilnost membrane značajno viša nego kod reverzne osmoze i nanofiltracije. Pore kod ultrafiltracijskih membrana dovoljno su velike da molekule otapala lako prolaze kroz njih, dok se otopljena tvar veće molekulske mase gotovo potpuno zadržava. Nepovoljni efekt polarizacije koncentracije može biti znatno veći nego kod reverzne osmoze. Tako je moguće da otopljena tvar bude tako jako polarizirana da stvara sloj gela na površini membrane, čime se prolaz otapala znatno usporava. Do tog fenomena dolazi radi male difuznosti i topljivosti velikih molekula. U tehnologiji vode koristi se za uklanjanje organskih molekula veće mase iz vode, za uklanjanje koloida kao što su željezo ili silikati. Treba napomenuti da se ultrafiltracijom uklanjaju i svi virusi i bakterije iz vode što je čini i metodom dezinfekcije (Mijatović i Matošić, 2007).

2.6. MIKROFILTRACIJA

Mikrofiltracija se definira kao proces niskotlačne (0,1-0,5 bar) tangencijalne membranske filtracije kojim se pomoću membrana različite poroznosti (0,1-10 μm) mogu ukloniti čestice suspendirane u tekućem mediju (Bird, 1996). Do uklanjanja tvari dolazi na principu fizikalne filtracije, a kao i kod ultrafiltracije, može doći i do značajne polarizacije koncentracije otopljene tvari i začepjenja membrane uslijed taloženja čestica na površini i u porama membrane što uzrokuje opadanje protoka permeata tijekom filtracije. Mikrofiltracija se koristi za mnoge industrijske i laboratorijske filtracije gdje treba odvojiti čestice veće od 0,1 μm od otapala. Industrijska upotreba mikrofiltracije je česta za sterilizaciju i bistrenje različitih vrsta pića i farmaceutskih proizvoda u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji. Vrlo je česta i upotreba u proizvodnji odnosno sterilizaciji lijekova i otopina za direktnu intravenoznu primjenu te ostalim fazama proizvodnje lijekova. Značajna je upotreba i u biotehnologiji gdje se mikrofiltracijom odvajaju mikrobnе stanice pri biotehnološkim

fermentacijama, biokonverzijama i sl. (Mijatović i Matošić, 2007). Ultrafiltracija s gustim membranama (npr., MWCO 1000 Da) za direktnu obradu vode ili hibridni procesi UF ili MF s koagulacijom, adsorpcijom na aktiviranom ugljenu ili oksidacijom (ozonizacija, fotokataliza) koriste se za uklanjanje prirodnih organskih tvari prisutnih u sirovoj vodi koje u reakcijama s klorom mogu dati karcinogene organoklorne kiseline: kloroform, mono-, di- i trikloroctene kiseline i druge klorirane dezinfekcijske međuprodukte (Habuda-Stanić i Kuleš, 2002). U porastu je upotreba membranskih bioreaktora (MBR) gdje mikrofiltracija služi za odvajanje biomase aktivnog mulja i obrađene vode pri tome zamjenjujući sekundarni taložnik, a pri čemu je moguće postići mnogo više koncentracije biomase u reaktoru što dovodi do povećane učinkovitosti obrade, a time i do smanjenja potrebnog volumena bioreaktora. U tehnologiji MBR-a upotrebljavaju se mikrofiltracijske ili ultrafiltracijske membrane veličine pora od 0,01 do 0,5 μm (Matošić, 2003). Membrane veličine pora 0,05-0,2 μm daju najveći fluks u MBR-u u pokusima s membranama od 0,01 do 1,6 μm jer se membrane većih pora lakše začepuju zbog penetracije suspendiranih tvari u pore membrane (Shimizu i sur., 1990).

2.7. TIPOVI MEMBRANA I MEMBRANSKIH MODULA

Membrane se izrađuju od raznovrsnih materijala te se mogu podijeliti na membrane proizvedene od organskih polimera i anorganske membrane. U praksi su najčešće zastupljene polimerne membrane. Glavni materijali za izradu polimernih membrana navedeni su u tablici 2.

Tablica 2. Materijali za izradu polimernih membrana (Mijatović i Matošić, 2007)

| Polimer | Proces |
|-----------------------|----------------|
| Polikarbonat | MF |
| Poliviniliden-fluorid | MF, UF |
| Polipropilen | MF |
| Poliamid | MF, UF, NF, RO |
| Celulozni esteri | MF, UF, NF, RO |
| Polisulfon | MF, UF, RO |
| Politetraflouroetilen | MF |

Membrane se danas sintetiziraju iz dvije glavne grupe polimernih materijala, celuloznog acetata (CA) i poliamida (PA). CA membrane pripremaju se faznom inverzijom mješavine celuloznog diacetata i triacetata, dok se aktivni sloj sastavljenih PA (alifatskih i većinom aromatskih) membrana priprema na polisulfonskoj podlozi postupkom međupovršinske polimerizacije dvaju polimera, npr. metafenildiamina, koji sadrži aminske grupe i trimezoi klorida koji osigurava karboksilne i kloridne funkcionalne grupe. Membrane se sastoje od tri sloja različite debljine, od čega je najvažniji gornji, aktivni površinski sloj debljine 150-200 nm koji je odgovoran za selektivnost membrane (Košutić i Kunst, 2007).

Anorganski materijali od kojih se izrađuju membrane su keramika, staklo i metal od čega se najčešće u praksi koristi keramika. Membrane od anorganskih materijala imaju veliku termičku kemijsku i mehaničku otpornost ali su skuplje i ekonomski manje isplative u odnosu na membrane od polimernih materijala.

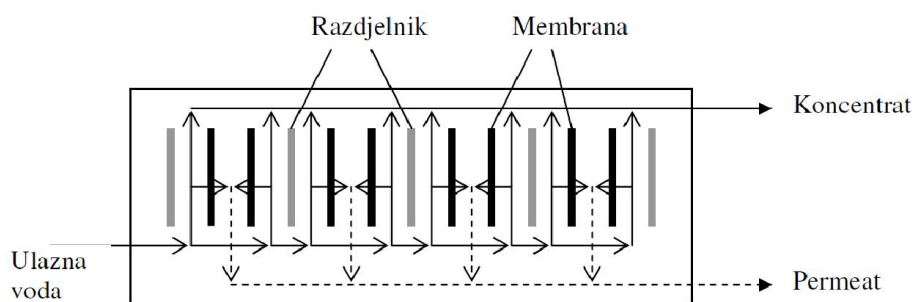
Membrane se nakon proizvodnje slažu u membranske module koji se sastoje od same membrane, kućišta i nosača membrane te sustava za dovod vode i odvod permeata i koncentrata. S obzirom na izvedbu postoji više vrsta membranskih modula od kojih su najvažniji:

- Modul sa spiralnim namotajem (engl. spiral wound)
- Filter preša (engl. plate&frame)
- Modul sa šupljim vlaknima (engl. hollow fibre)
- Cijevni modul (engl. tubular)

Izvedba spiralnog namotaja i filter preše podrazumijeva upotrebu ravnih membrana u obliku ploče, a cijevni i modul sa šupljim vlaknima, membrane u obliku cjevčica ili vlakana. Razlika između cijevnih membrana i membrana sa šupljim vlaknima je u promjeru samih membranskih vlakana. Promjer membranskih vlakana je >10 mm za cijevne membrane, a od 0,1 do 10 mm za modul sa šupljim vlaknima (Mijatović i Matošić, 2007).

2.7.1. FILTER PREŠA

Membranski modul u obliku filter preše načinjen je od dvije ravne membrane i prikladnog razdjelnika (obično od tvrde plastike) koji se u obliku ploče slažu kao sendvič. Ulazna voda ulazi između svake od membrana i razdjelnika, permeat prolazi kroz membrane, a voda koja ne prođe kroz membranu se kao koncentrat odvodi s membrane. Pri upotrebi filter preše, mnogo ovakvih osnovnih jedinica koje se sastoje od dvije membrane i razdjelnika pakiraju se zajedno tvoreći membranski modul (slika 4). Ovakav modul može se imati oko 100-400 m² membranske površine po m³ membranskog modula, a najčešće se primjenjuje kod reverzne osmoze i ultrafiltracije u slučajevima kada ulazna voda ima veliki potencijal čepjenja membrane jer je kod membranskog modula u obliku filter preše znatno je olakšana procedura i uspješnost pranja membrane.



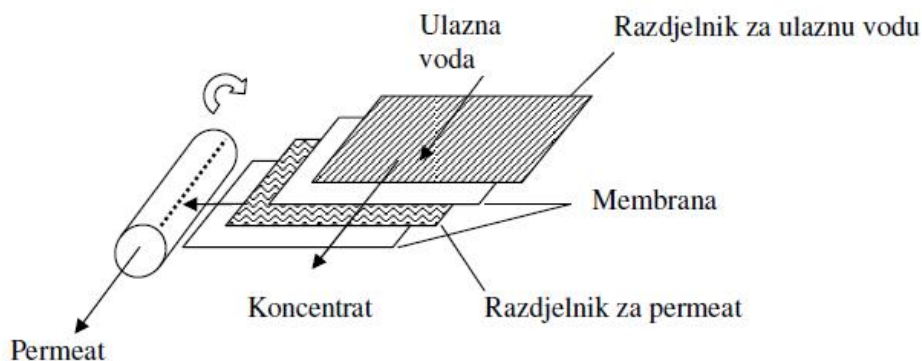
Slika 4. Modul filter preše (Mijatović i Matošić, 2007)

Također postoji i pločasti tip modula koji koristi vakuum kao pokretačku silu filtracije. Primjenom vakuuma s unutrašnje strane membranskog modula (postavljenjem pumpe na cjevovod permeata) postiže se tok vode s vanjske strane membrane kroz membranu u unutrašnjost okvira (kasete). Ovaj tip membranskih modula se uranja u otopinu koju treba filtrirati pa se zato ovaj tip membranskog modula još naziva i uronjive ili imerzne membrane. Kako bi se spriječilo brzo začepeljivanje membrane upotrebljava se zrak koji se uvodi odozdo pri tome stvarajući turbulentno strujanje oko membrane. Ove membrane su najčešće ultra i mikrofiltracijske s veličinom pora od 0,01 do 0,8 μm, a često se koriste u tehnologiji membranskog bioreaktora MBR-a pri obradi otpadnih voda gdje se uranjaju direktno u aktivni mulj i služe za odvajanje bakterija aktivnog mulja od obrađene vode. Također se često koriste i za uklanjanje koloidnih disperzija iz vode pri čemu se proces filtracije kombinira s procesom flokulacije pri čemu se nastale flokule umjesto taloženjem odvajaju filtracijom.

Ovim membranskim modulima moguće je izdvajanje i željeza iz vode i to uz prethodni postupak oksidacije željeza kisikom iz zraka pri čemu se nastali talog željeznog hidroksida ne uklanja na pješčanim filterima nego uronjenom membranom (Mijatović i Matošić, 2007). Ukoliko sirova voda uz željezo sadrži i arsen, doći će i do uklanjanja arsena uslijed njegove adsorpcije na istaloženi željezov hidroksid. Radi usporedbe uronjivih membranskih sustava s klasičnim sustavima za filtraciju kao što su pješčani filtri, membranski sustavi postižu i do 10 puta veće specifične brzine filtracije (brzina filtracije/površina uređaja) od klasičnih te neusporedivo bolju kvalitetu obrađene vode. U današnje vrijeme sve se više koriste uronjene membrane u obradi vode za piće poglavito jer je njihova upotreba pokazala ekonomski i tehnološki isplativija od tlačnih membrana u određenim slučajevima (Ćurko, 2013).

2.7.2. MODUL SA SPIRALNIM NAMOTAJEM

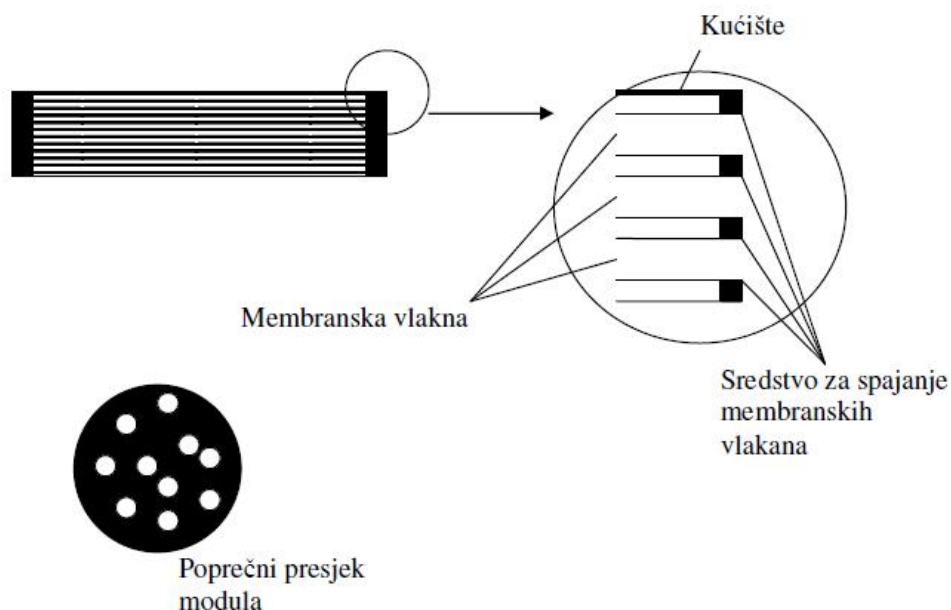
Spiralni modul karakterizira ravna ili planarna membranu koja se sastoji od više slojeva i to od membrana i razmaknica za dobavnu tekućinu i permeat. Razmaknice se nalaze između membrana, one su porozne (mrežaste) strukture, čiji je zadatak da razdvajaju membrane i tvore propusne kanale za dobavnu tekućinu i permeat. Membrane i razmaknice se slažu u sendvič koji se spiralno namotan u rolu. Modul se sastoji od centralno položene uže uzdužne cijevi i cijevnog kućišta. Centralna cijev ima žlijeb po dužini u koji se postavlja početak sendviča membrana i razmaknica, potom se sendvič namota oko cijevi. Tako dobivena rola se ulaže u cijevno metalno kućište. Dobavna tekućina struji uzdužno kroz modul po površini membrane kroz kanal u kojem se nalazi razmaknica za dobavnu tekućinu. Kao retentat izlazi na drugom kraju cijevi kućišta. Permeat prolazi kroz membranu poprečno i struji spiralno kroz kanal u kojem se nalazi razmaknica za permeat. Permeat ulazi u centralnu cijev i kroz nju se na kraju modula izvodi van (slika 5). Gustoća pakiranja modula sa spiralnim namotajem je veća nego kod filtera preše i iznosi od 300 do 1000 m²/m³ što najviše ovisi o debljini razdjelnika za ulaznu vodu i permeat. Površina membrane u pojedinom modulu koji je namijenjen za industrijsku upotrebu obično iznosi 1-2 m². Membrane sa spiralnim namotajem danas su najzastupljenije u procesima reverzne osmoze i nanofiltracije gdje čine najveći dio od ukupno proizvedenih membrana (Mijatović i Matošić, 2007).



Slika 5. Shematski prikaz modula sa spiralnim namotajem (Mijatović i Matošić, 2007)

2.7.3. MODUL SA ŠUPLJIM VLAKNIMA

Membranski modul sa šupljim vlaknima sastoji se od većeg broja membrana u obliku cjevčica čiji se slobodni krajevi drže zajedno pomoću epoksi smola, poliuretana ili silikonske gume poput snopa, a učvršćeni su na krajevima cijevnog kućišta (slika 6). Pri filtraciji voda može prolaziti kroz membranu smjerom iz unutrašnjosti vlakna prema van ili iz okoline vlakna u njegovu unutrašnjost. Koji način filtracije će se upotrijebiti ovisi o primjeni procesa, odnosno o transmembranskom tlaku, kvaliteti ulazne vode s obzirom na začepeljivanje membrane, itd. U praksi se češće koristi tok izvana prema unutra. Prema primjeni se proizvode moduli s većim ili manjim promjerom membranskih vlakana, različitih gustoća pakiranja membrana u modul i debljine stjenki vlakana. Kod modula sa šupljim vlaknima moguće je postići najveće gustoće pakiranja membrana koja može biti i do $30.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ što naravno ovisi o promjeru membranskih vlakana i razmaku između njih. Ponekad se prema promjeru vlakana moduli s vlaknima promjera šireg od 0,5 mm nazivaju kapilarni moduli koji imaju i značajnije niže gustoće pakiranja membrana u modul.

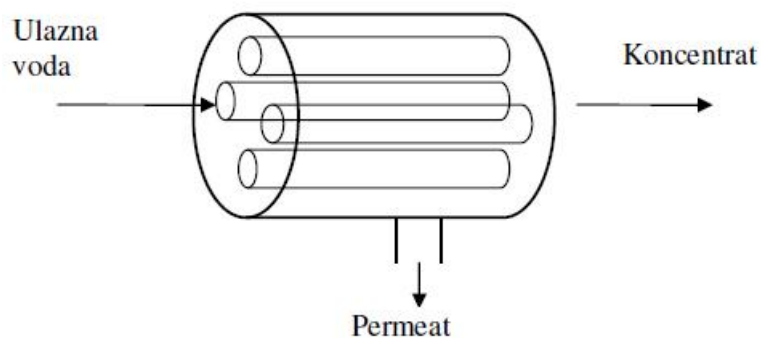


Slika 6. Membranski modul s šupljim vlaknima (Mijatović i Matošić, 2007)

Također kod membrana sa šupljim vlaknima postoje uronjive membrane kod kojih je pokretačka sila vakuum na strani permeata, a upotrebljava se sustav filtracije izvana u unutrašnjost vlakna uz turbulentno strujanje dobavne struje vode što se postiže upuhivanjem zraka ispod membranskog modula (Mijatović i Matošić, 2007).

2.7.4. CIJEVNI MODUL

Kod cijevnog modula također se upotrebljavaju membrane u obliku cjevčica čiji je promjer veći od 1 cm. Cjevčice se ne drže zajedno pomoću materijala za vezanje kao kod modula sa šupljim vlaknima, nego se montiraju u kućište od čelika, plastike ili keramike. Broj membrana koje se pakira u takvo kućište obično je između 4 i 18, ali može biti i veći. Shematski prikaz cijevnog modula nalazi se na slici 7. Ulazna voda kod cijevnog modula uvijek ulazi u unutrašnjost cjevčice i filtrira se kroz stjenku prema van te se kao permeat odvodi kroz kućište na plaštu dok koncentrat izlazi na suprotnom kraju modula. Membrane od keramike gotovo uvijek se proizvode kao cijevni modul koji po iskorištenom prostoru imaju najmanju gustoću pakiranja membrana (približno $300 \text{ m}^2/\text{m}^3$).



Slika 7. Cijevni modul (Mijatović i Matošić, 2007)

Specifičan oblik cijevnog modula je monolitni keramički membranski modul kod kojeg se kroz porozni keramički materijal probuše rupe u obliku cijevi čija se unutrašnja površina prekrije keramičkim slojem male poroznosti koji služi kao membrana (Mijatović i Matošić, 2007)

Tablica 3. Karakteristike cijevne membrane i membrane sa šupljim vlaknima (Cotte i Thomphson, 2000)

| | Keramička cijevna membrana | Uronjiva membrana sa šupljim vlaknima |
|--|----------------------------|---------------------------------------|
| Proizvođač | Zenon | Zenon |
| Model | Permaflow Z-8 | ZeeWeed ZW-500 |
| Površina [m ²] | 2 | 46 |
| Fluks [L/m ² h] | 50-100 | 20-50 |
| Tlak [bar] | 4 | 0,2-0,5 |
| Brzina protjecanja [m/s] | 3-5 | 0,3-0,5 |
| Protok zraka [m ³ /h] | - | 40 |
| Energija za filtraciju [kWh/m ³] | 4-12 | 0,3-0,6 |

2.8. ČEPLJENJE MEMBRANA

Čepljenje membrana je jedan od glavnih problema pri upotrebi membranskih procesa koji usporava širenje tehnologije jer zahtijeva učestalo čišćenje, povećane troškove i bitno može skratiti životni vijek membrane. Nijedna membrana nije pošteđena začepeljivanja, ali neke membrane bez čišćenja mogu raditi mnogo godina dok se kod drugih čišćenje provodi tjedno ili čak dnevno. Začepeljivanje membrana uzrokuje smanjenje permeabilosti odnosno povećanje tlaka pri filtraciji ili smanjenje fluksa permeata do čega dolazi zbog nakupljanja materijala na površini i u porama membrane koje nije lako ukloniti zaustavljanjem filtracije ili protustrujnim pranjem membrane. Određeni materijali ili tipovi začepljenja membrane koji se nalaze na površini ili u strukturi pora membrane mogu biti uklonjeni fizičkim ili kemijskim čišćenjem, ali postoji i situacija kada se membrana ireverzibilno začepi (Ćurko, 2013). Do začepeljivanja može doći iz više razloga od kojih su najvažniji:

- Adsorpcija organskih makromolekula i koloida
- Rast mikroorganizama po površini membrane
- Taloženje anorganskih molekula
- Starenje membrane (mijenjanje strukture, polimerizacija)

Brojni su faktori koji dodatno doprinose čepljenju membrana, a koji su međusobno usko povezani kao što su organske i anorganske tvari te biološki materijal koji može biti prisutan u sirovoj vodi.

2.9. PREDOBRAĐA SIROVE VODE

Prema karakteristikama vode koju je potrebno obraditi i kvaliteti obrađene vode koju zahtjeva investitor, membransku jedinicu moguće je izvesti sa predtretmanom ili bez njega. Za predtretman sirove vode mogu se koristiti klasični predtretmani koji obuhvaćaju pješčanu filtraciju uz flokulaciju i taloženje. Tu spadaju gravitacijski ili tlačni filteri s mineralnim ispunama odabranim prema sadržaju onečišćenja koje je potrebno ukloniti te taložnice i akceleratori odnosno uređaji za bistrenje vode. Ukoliko se zahvaća površinska voda (rijeke, jezera) potrebno je računati na povećanu mutnoću i sadržaj organskih tvari. Za takve vrste voda koriste se filteri s izmjenjivim ulošcima i dimenzijom pora 5 do 10 mikrona. Za uklanjanje bakterija i drugih živih organizama iz vode kao predtretman se može koristiti dezinfekcija vode klorom, ozonom ili UV lampama. Ukoliko voda sadrži povećane koncentracije otopljenog željeza i mangana (više od 0,05 mg/L), potrebno je provesti njihovu oksidaciju uz prisustvo kisika ili drugog oksidacijskog sredstva pri čemu isti prelaze u oksidirani, netopivi oblik i talože se na membrani (Tschobanoglous i sur., 2003).

2.10. CIJENA OBRADNE VODE MEMBRANSKIM PROCESIMA RO I NF

Nedostatak zdravstveno ispravne vode za piće gorući je problem u svijetu, koji primjenu membranskih tehnologija, kao tehnologija obrade voda, postavlja kao imperativ. Iako još uvijek postoje otpori pri uvođenju modernih tehnologija, istraživanja pokazuju da je jedinična cijena obrađene vode pomoću sintetskih membrana u posljednjih pet godina smanjena za više od 50% i ona se kreće od 0,25 €/m³ do 0,6 €/m³. Često se putem medija prezentira kriva slika ocijeni membranski obrađene vode, bez obzira je li riječ o desalinizaciji morske ili bočate vode ili pak o membranskoj obradi otpadne vode. Čak i tzv. stručnjaci navode da cijena desalinizirane morske vode iznosi 2 €/m³. Principijelno izračun cijene obrađene vode nije kompliciran i temelji se na sljedećim parametrima: investicijskim troškovima za dani desalinizacijski kapacitet, troškovima energije, distribucije i amortizacije uređaja za određeni period, cijeni kapitala, stopi inflacije, radnim i troškovima održavanja te vijeku trajanja membranskog uređaja. Analize jasno pokazuju da se cijena vode za piće dobivena desalinizacijskim postupcima kreće do 1 €/m³ (Blank i sur., 2007; Costa i sur., 2006).

3.EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak rada bio je odrediti utjecaj primijenjenog transmembranskog tlaka na kakvoću vode obrađene nanofiltracijom. Utjecaj na kakvoću obrađene vode potrebno je odrediti praćenjem vrijednosti parametara pokazatelja kakvoće vode prije i nakon obrade i to: pH vrijednosti vode, vodljivosti, ukupno otopljenih tvari (TDS), ukupnog alkaliteta, karbonatne tvrdoće (KT), ukupne tvrdoće (UT), mjerenjem apsorbancije pri 254 i 203 nm (A_{254} , A_{203}), koncentracije nitrata, arsena te potencijala nastanka trihalometana.

3.2. MATERIJAL I METODE

U ispitivanju je korištena voda javnog vodoopskrbnog sustava grada Osijeka. Ispitivanje je trajalo četiri dana tijekom kojih je svakodnevno uzorkovana voda prije obrade. Prikupljeni uzorci permeata, koncentrata i ulazne vode analizirani su na deset parametara:

- pH vrijednost vode
- vodljivost
- ukupno otopljene tvari (TDS)
- Ukupni alkalitet
- Karbonatna tvrdoća (KT)
- Ukupna tvrdoća (UT)
- apsorbancije pri 254 nm (A_{254})
- apsorbancije pri 203 nm (A_{203})
- koncentracija nitrata N-NO₃
- koncentracija ukupnog arsena (As)
- potencijala nastanka trihalometana (THMPF)

3.3. UREĐAJ ZA NANOFILTRACIJU

U radu je korišten pilot-uređaj opremljen s dva membranska modula i to jednim za obradu vode postupkom nanofiltracije, a drugi postupkom reverzne osmoze. Na uređaju je moguće odvijanje oba procesa (zasebno ili paralelno). NF/RO uređaj je u automatskom režimu rada koji omogućuje PLC. Uređaj sadrži rotometre za konstantno mjerenje protoka permeata, koncentrata i recirkulirajuće vode. Uređaj sadrži konduktometar za kontinuirano mjerenje provodljivosti. U sklopu NF/RO uređaja je CIP sustav za povremeno pranje i/ili dezinfekciju membrana kemikalijama s manualnim upravljanjem. Kako bi se spriječilo začepljenje pora membrana u uređaj je ugrađen zaštitni predfilter od 5 μm . 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. U sklopu uređaja instalirana je posuda pod malim tlakom (približno 0,2 bara) s ugrađenim presostatom i manometrom. Permeat iz NF/RO uređaja prolazi kroz tu posudu kada se otvori ventil na izlazu permeata. Prvi put kada se ventil otvori, opada tlak u posudi, PLC dobiva signal za istostrujno pranje membrane te potom šalje signal pumpi za novi ciklus filtracije. Kada se želi zaustaviti proizvodnja vode, zatvori se ventil, tlak vode u posudi poraste do zadanog (najčešće 2 bara) i presostat daje impuls PLC-u da zaustavi proizvodnju permeata. Isključuje se pumpa, započinje istostrujno pranje membrana u trajanju od 2 min i uređaj prelazi u "stand by" stanje. Ukoliko poslije toga u roku od 5 sati ne dođe do ponovnog aktiviranja uređaja, automatski započinje istostrujno pranje membrana u trajanju od 5 min. Ova operacija se ponavlja svakih 5 sati. (Habuda-Stanić i sur., 2014; Habuda-Stanić i Klapac).



Slika 8 Uređaj za obradu vode nanofiltracijom/reverznom osmozom

3.4. METODE ODREĐIVANJA KARAKTERISTIKA VODE

Određivanje pH vrijednosti vode: Mjerenju pH vrijednosti prethodi kalibracija uređaja (pH-metra) puferom poznate pH vrijednosti. Izabrati standardnu puferску otopinu s pH vrijednošću približnoj vrijednosti pH uzorka vode te izmjeriti temperaturu pufera. Izvršiti korekciju temperature na pH-metru i pomoću pufera regulirati pH-metar na pH pufera na toj temperaturi. Prije mjerenja pH vrijednosti ispitivanog uzorka, elektrodu treba pažljivo isprati destiliranom vodom, a zatim uzorkom. Izmjeriti temperaturu uzorka i podesiti pH-metar prema izmjerenoj temperaturi. Uroniti elektrodu u uzorak i lagano okretati čašu oko elektrode. Sustav se treba stabilizirati prije početka očitavanja, a mjerenje treba obaviti najmanje dva puta. Između mjerenja elektrode treba držati u destiliranoj vodi (Habuda-Stanić i sur., 2014).

Određivanje vodljivosti: Aparaturu pripremiti 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 $25,0\text{ °C} + 0,1\text{ °C}$ (Habuda-Stanić i sur., 2014).

Određivanje ukupno otopljenih tvari: Dobra procjena količine ukupnih otopljenih tvari u vodi može se dobiti pomoću električne vodljivosti. Vrijednost električne vodljivosti potrebno je pomnožiti s faktorom čija vrijednost može varirati 0,55 – 0,9 ovisno o sastavu otopine i temperaturi. Za većinu prirodnih voda najčešće se uzima faktor 0,67. Na tom principu rade u kombinirani džepni testeri za mjerenje elektrovodljivosti i TDS-a. S testera skinuti zaštitni poklopac. Uključiti uređaj pritiskanjem tipke On/Off. Provesti kalibraciju uređaja prema uputama proizvođača. Uređaj uroniti u uzorak vode, pričekati da se vrijednost na pokazivaču ustali te očitati izmjerenu vrijednost (Habuda-Stanić i sur., 2014).

Određivanje ukupnog alkaliteta: U otopinu dodati 2-3 kapi indikatorske otopine bromkrezol zelenog- metil crvenog. Uzorak titrirati kloridnom kiselinom koncentracije 0,1 M sve dok boja iz zeleno-plave ne prijeđe u sivu. Zabilježiti utrošenu količinu kiseline za titraciju (Habuda-Stanić i sur., 2014).

$$A_T = \frac{V_{HCl} * c_{HCl}}{V_{uzorka}} * 1000, \text{ } ^\circ \text{nj} \quad (3)$$

Određivanje karbonatne tvrdoće: Karbonatna tvrdoća određuje se isto kao i ukupni alkalitet. Otpipetira se 100 mL ispitivane vode, doda indikator bromkrezol zeleno-metil crveno i titrira 0,1 M otopinom HCl do promjene boje indikatora u sivu (Habuda-Stanić i sur., 2014).

$$KT = \frac{V_{HCl} * c_{HCl} * M_{CaO}}{V_{uzorka} * 2} * \frac{1000}{10}, \text{ } ^\circ \text{nj} \quad (4)$$

Određivanje ukupne tvrdoće: 100 ml uzorka vode prenijeti pipetom u Erlenmayerovu tikvicu od 500 ml, dodati 2 ml otopine pufera, "na vrhu noža" praškastog indikatora eriokrom crno T, te odmah titrirati sa 0,01 M otopinom EDTA do promjene boje iz vinskocrvene u plavu boju (Habuda-Stanić i sur., 2014).

$$UT = \frac{V_{EDTA} * c_{EDTA} * M_{CaO}}{V_{uzorka}} * \frac{1000}{10}, \text{ } ^\circ \text{nj} \quad (5)$$

Određivanje UV-apsorbancije pri 254 nm: Spektrofotometar postaviti na valnu duljinu 254 nm. Kao slijepu probu za određivanje nulte točke apsorbcije koristiti vodu bez organskih sastojaka. Nakon toga pristupa se mjerenju uzoraka. Kvarcne kivete ispiru se vodom bez organskih sastojaka, ulijeva se uzorak vode, ulaže u instrument i očitava dobivena vrijednost (Habuda-Stanić i sur., 2014).

Određivanje UV-apsorbancije pri 203 nm: Spektrofotometar postaviti na valnu duljinu 203 nm. Kao slijepu probu za određivanje nulte točke apsorbcije koristiti vodu bez organskih sastojaka. Nakon toga pristupa se mjerenju uzoraka. Kvarcne kivete ispiru se vodom bez organskih sastojaka, ulijeva se uzorak vode, ulaže u instrument i očitava dobivena vrijednost (Habuda-Stanić i sur., 2014).

Određivanje koncentracije arsena: anodnom stripping voltametrijom (AVS) određene su početne i ravnotežne koncentracije arsena u uzorcima. Primjenom anodnog otapanja na titrajućoj zlatnoj elektrodi za mjerenje koncentracije arsena korišten je "Computrace 757 VA" uređaj, koji je svakodnevno kalibriran prije mjerenja. Pri samom određivanju ukupne koncentracije arsena u 10 ml uzorka dodano je 10 ml otopine HCl ($w(\text{HCl})=30,0\%$) (Habuda-Stanić, 2011).

Određivanje potencijala nastanka trihalometana (THMPF): odredit će se primjenom posrednog parametara. Omjer apsorbancija izmjerenih pri 254 i 203 nm upućuje na prisutnost aktivnih aromatskih prstena u prirodnim organskim tvarima i korelira s tendencijom NOM-a za reakciju s klorom (Koroshin i sur., 1997; Kim i Yu, 2005). Mjerenja su vršena u kivetama od kvarcnog stakla dužine puta svjetlosti 1 cm. Izmjerene su apsorbancije pri 203 i 254 nm te je izračunat omjer apsorbancija A_{254}/A_{203} (Kalajdžić, 2012)

$$THMPF = \frac{A_{254}}{A_{203}} \quad (6)$$

Određivanje faktora separacije: Faktor separacije R određivan je za svaki parametar, prema jednadžbi (7).

$$R = \left(1 - \frac{X_P}{X_{UL}}\right) * 100 \quad (7)$$

Gdje je X_P vrijednost pojedinog parametra u permeatu, a X_{UL} vrijednost istog u ulaznoj vodi.

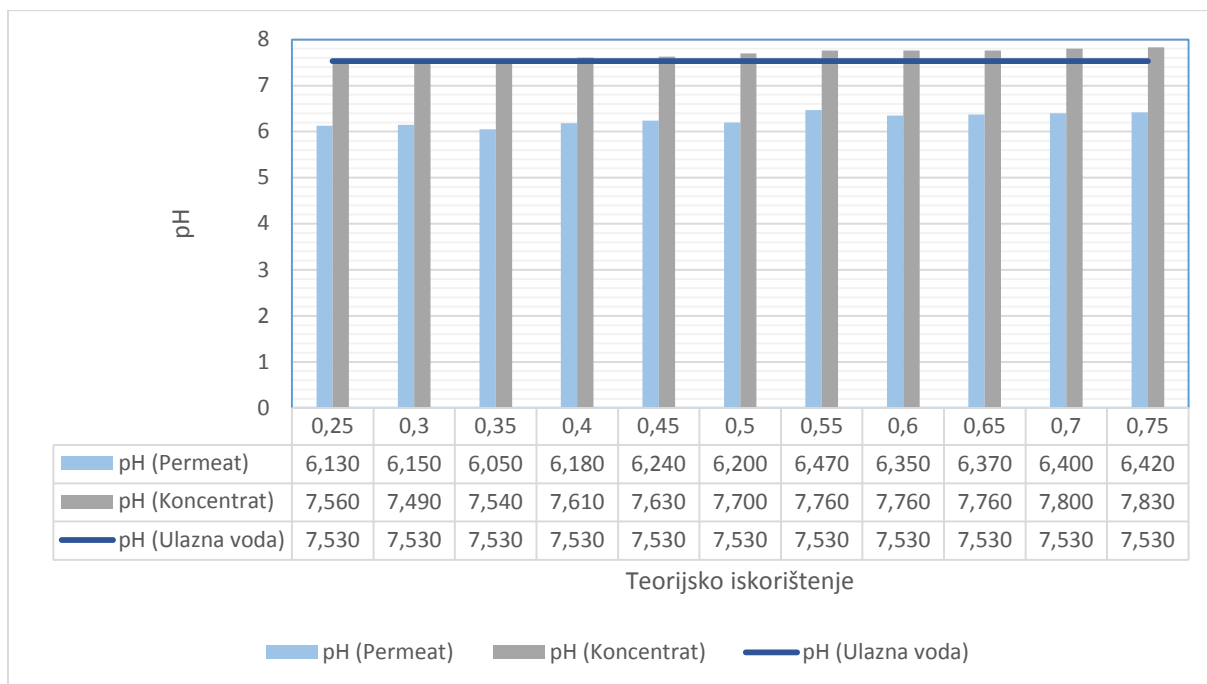
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. REZULTATI OBRADE VODE NANOFILTRACIJOM

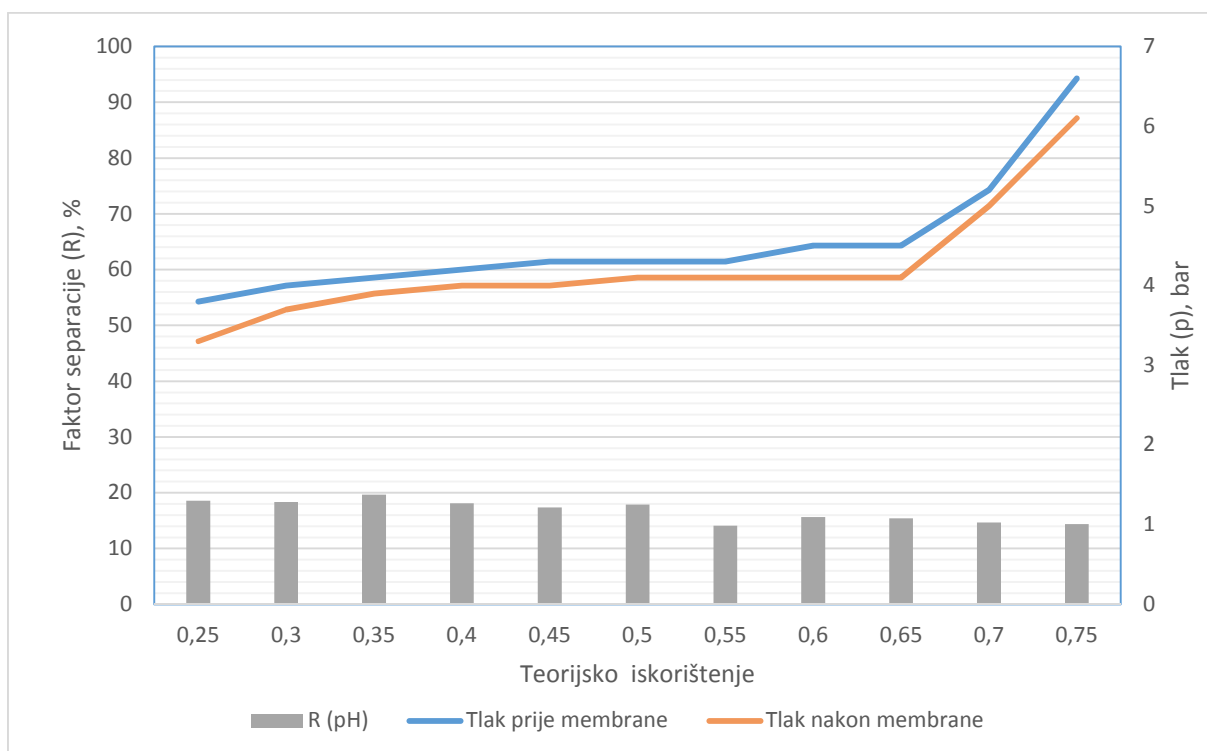
U tablici 4 prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja primijenjenog transmembranskog tlaka na kakvoću vode obrađene nanofiltracijom. Utjecaj na kakvoću obrađene vode određen je praćenjem vrijednosti parametara kakvoće vode prije i nakon obrade. Promatrani parametri: pH vrijednosti vode, vodljivosti, ukupno otopljenih tvari (TDS), ukupnog alkaliteta, karbonatne tvrdoće (KT), ukupne tvrdoće (UT), mjerenjem apsorbancije pri 254 i 203 nm (A254, A203), koncentracije nitrata, arsena te potencijala nastanka trihalometana.

Tablica 4. Rezultati obrade vode oz vodoopskrbnog sustava grada Osijeka nanofiltracijom

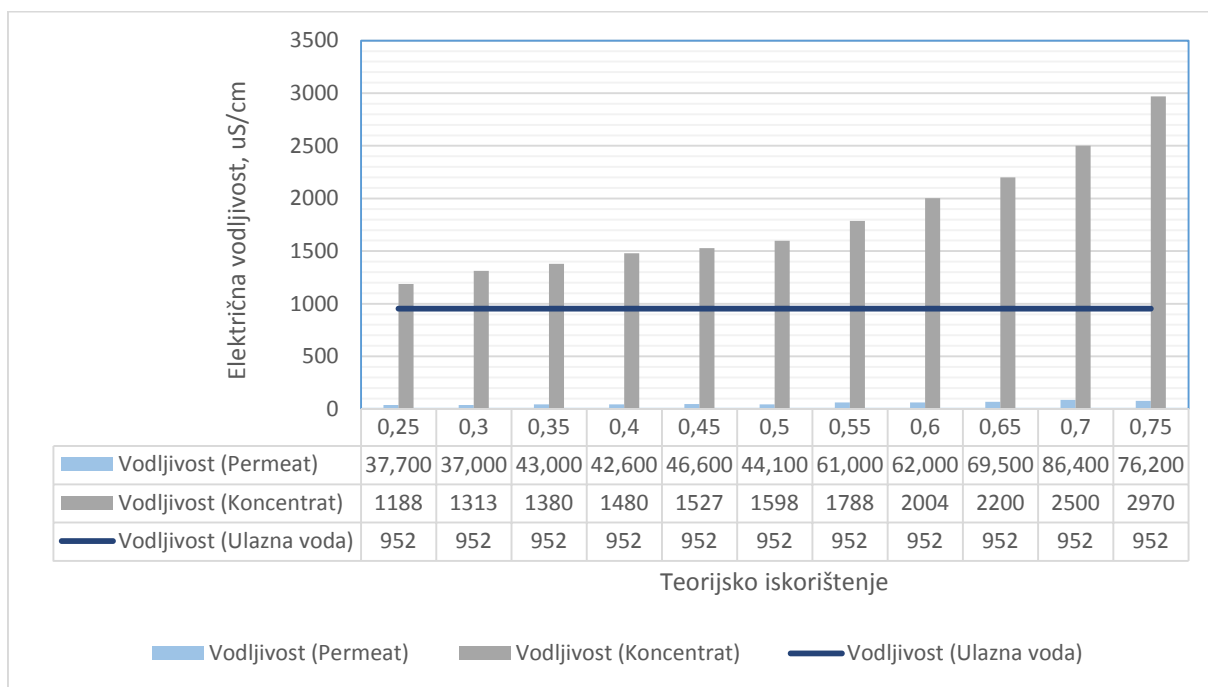
| Parametar | Jedinica | ULAZNA VODA | | | | | | | | | Nakon nanofiltracije | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|------------------|-------------|--------|--------|--------|-------|---------|-------|-------|---------|----------------------|-------|---------|-------|-------|---------|-------|-------|---------|-------|-------|---------|-------|-------|---------|-------|-------|---------|-------|-------|---------|-------|-------|---------|-------|-------|---------|-------|--|--|--|------|--|--|--|------|--|--|-----|
| | | P | K | R(%) | P | K | R(%) | P | K | R(%) | P | K | R(%) | P | K | R(%) | P | K | R(%) | P | K | R(%) | P | K | R(%) | P | K | R(%) | P | K | R(%) | P | K | R(%) | | | | | | | | | | | | | | | |
| Iskorištenje (V) teorijski | | | | | | 0,25 | | | | 0,3 | | | | 0,35 | | | | 0,4 | | | | 0,45 | | | | 0,5 | | | | 0,55 | | | | 0,6 | | | | 0,65 | | | | 0,7 | | | | 0,75 | | | |
| Iskorištenje (V) računski | | | | | | 0,24 | | | | 0,31 | | | | 0,34 | | | | 0,39 | | | | 0,45 | | | | 0,49 | | | | 0,54 | | | | 0,61 | | | | 0,66 | | | | 0,69 | | | | 0,74 | | | |
| Tlak prije membrane | bar | | | | | 3,8 | | | | 4 | | | | 4,1 | | | | 4,2 | | | | 4,3 | | | | 4,3 | | | | 4,5 | | | | 4,5 | | | | 5,2 | | | | 6,6 | | | | | | | |
| Tlak nakon membrane | bar | | | | | 3,3 | | | | 3,7 | | | | 3,9 | | | | 4 | | | | 4,1 | | | | 4,1 | | | | 4,1 | | | | 4,1 | | | | 5 | | | | 6,1 | | | | | | | |
| Protok | L/h | | | | | 160 | | | | 180 | | | | 180 | | | | 195 | | | | 195 | | | | 195 | | | | 200 | | | | 200 | | | | 200 | | | | 200 | | | | 290 | | | 100 |
| pH | | 7,53 | 7,55 | 7,53 | 7,50 | 6,13 | 7,56 | 18,59 | 6,15 | 7,49 | 18,33 | 6,05 | 7,54 | 19,65 | 6,18 | 7,61 | 18,15 | 6,24 | 7,63 | 17,35 | 6,20 | 7,70 | 17,88 | 6,47 | 7,76 | 14,08 | 6,35 | 7,76 | 15,67 | 6,37 | 7,76 | 15,41 | 6,40 | 7,80 | 14,67 | 6,42 | 7,83 | 14,40 | | | | | | | | | | | |
| El. vodljivost | uS/cm | 961,00 | 935,00 | 956,00 | 956,00 | 37,70 | 1188,00 | 96,08 | 37,00 | 1313,00 | 96,15 | 43,00 | 1380,00 | 95,53 | 42,60 | 1480,00 | 95,44 | 46,60 | 1527,00 | 95,02 | 44,10 | 1598,00 | 95,28 | 61,00 | 1788,00 | 93,62 | 62,00 | 2004,00 | 93,51 | 69,50 | 2200,00 | 92,73 | 86,40 | 2500,00 | 90,96 | 76,20 | 2970,00 | 92,03 | | | | | | | | | | | |
| TDS | mg/L | 578,00 | 588,00 | 586,00 | 582,00 | 20,00 | 733,00 | 96,54 | 16,00 | 775,00 | 97,23 | 18,00 | 838,00 | 96,89 | 20,00 | 872,00 | 96,60 | 22,00 | 927,00 | 96,26 | 24,00 | 1038,00 | 95,92 | 28,00 | 1140,00 | 95,22 | 32,00 | 1333,00 | 94,54 | 37,00 | 1378,00 | 93,69 | 40,00 | 1530,00 | 93,13 | 38,00 | 1863,00 | 93,47 | | | | | | | | | | | |
| Ukupni alkalitet | mmol/L | 10,70 | 11,00 | 10,30 | 10,20 | 0,40 | 13,80 | 96,26 | 0,30 | 15,00 | 97,20 | 0,30 | 16,00 | 97,20 | 0,40 | 17,50 | 96,36 | 0,40 | 18,60 | 96,36 | 0,50 | 20,00 | 95,45 | 0,50 | 20,70 | 95,15 | 0,60 | 25,00 | 94,17 | 0,70 | 25,70 | 93,20 | 0,70 | 29,40 | 93,14 | 0,80 | 36,30 | 92,16 | | | | | | | | | | | |
| KT | °nj | 29,26 | 30,80 | 28,84 | 28,56 | 1,12 | 38,64 | 96,17 | 0,84 | 42,00 | 97,13 | 0,84 | 44,80 | 97,13 | 1,12 | 49,00 | 96,36 | 1,12 | 52,08 | 96,36 | 1,40 | 56,00 | 95,45 | 1,40 | 57,96 | 95,15 | 1,68 | 70,00 | 94,17 | 1,96 | 71,96 | 93,20 | 1,96 | 82,32 | 93,14 | 2,24 | 101,64 | 92,16 | | | | | | | | | | | |
| UT | °nj | 18,36 | 18,08 | 17,53 | 17,58 | 0,28 | 23,12 | 98,47 | 0,34 | 25,76 | 98,17 | 0,39 | 27,05 | 97,86 | 0,28 | 30,52 | 98,45 | 0,28 | 32,76 | 98,45 | 0,28 | 35,05 | 98,45 | 0,34 | 38,19 | 98,08 | 0,34 | 45,58 | 98,08 | 0,39 | 47,32 | 97,76 | 0,45 | 53,48 | 97,45 | 0,45 | 65,41 | 97,45 | | | | | | | | | | | |
| A254 | cm ⁻¹ | 0,12 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,00 | 0,14 | 96,58 | 0,00 | 0,15 | 97,44 | 0,00 | 0,17 | 97,44 | 0,00 | 0,18 | 97,27 | 0,00 | 0,19 | 97,27 | 0,00 | 0,20 | 97,27 | 0,00 | 0,23 | 97,22 | 0,01 | 0,28 | 95,37 | 0,01 | 0,29 | 94,44 | 0,01 | 0,33 | 95,61 | 0,00 | 0,41 | 97,37 | | | | | | | | | | | |
| A203 | cm ⁻¹ | 1,57 | 1,56 | 1,54 | 1,46 | 0,19 | 1,91 | 87,64 | 0,20 | 2,08 | 87,06 | 0,21 | 2,17 | 86,42 | 0,25 | 2,43 | 83,79 | 0,27 | 2,47 | 82,96 | 0,29 | 2,66 | 81,67 | 0,32 | 2,59 | 79,52 | 0,37 | 3,01 | 76,22 | 0,42 | 3,01 | 73,10 | 0,46 | 2,92 | 68,78 | 0,41 | 2,87 | 71,86 | | | | | | | | | | | |
| N-NO3 | mg/L | 2,09 | 2,04 | 2,14 | 1,86 | 0,38 | 2,83 | 81,73 | 0,45 | 2,81 | 78,40 | 0,47 | 2,90 | 77,56 | 0,54 | 3,16 | 73,57 | 0,43 | 3,30 | 78,70 | 0,52 | 3,51 | 74,42 | 0,56 | 3,58 | 74,04 | 0,66 | 4,06 | 69,16 | 0,57 | 4,05 | 73,23 | 0,63 | 4,47 | 66,32 | 0,66 | 5,30 | 64,44 | | | | | | | | | | | |
| As | µg/L | 25,30 | 24,22 | 24,07 | 25,12 | 1,44 | 32,76 | 94,33 | 1,43 | 34,62 | 94,33 | 1,47 | 39,76 | 94,21 | 1,49 | 38,75 | 93,83 | 1,48 | 46,01 | 93,91 | 1,49 | 48,89 | 93,85 | 1,07 | 52,32 | 95,55 | 1,53 | 56,66 | 93,63 | 1,44 | 58,43 | 94,03 | 1,61 | 63,95 | 93,58 | 1,73 | 66,74 | 93,11 | | | | | | | | | | | |
| THMPF | | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,08 | 0,02 | 0,07 | 72,35 | 0,01 | 0,07 | 80,18 | 0,01 | 0,08 | 81,11 | 0,01 | 0,07 | 83,17 | 0,01 | 0,08 | 84,00 | 0,01 | 0,08 | 85,12 | 0,01 | 0,09 | 86,44 | 0,01 | 0,09 | 80,54 | 0,01 | 0,10 | 79,34 | 0,01 | 0,11 | 85,95 | 0,01 | 0,14 | 90,65 | | | | | | | | | | | |



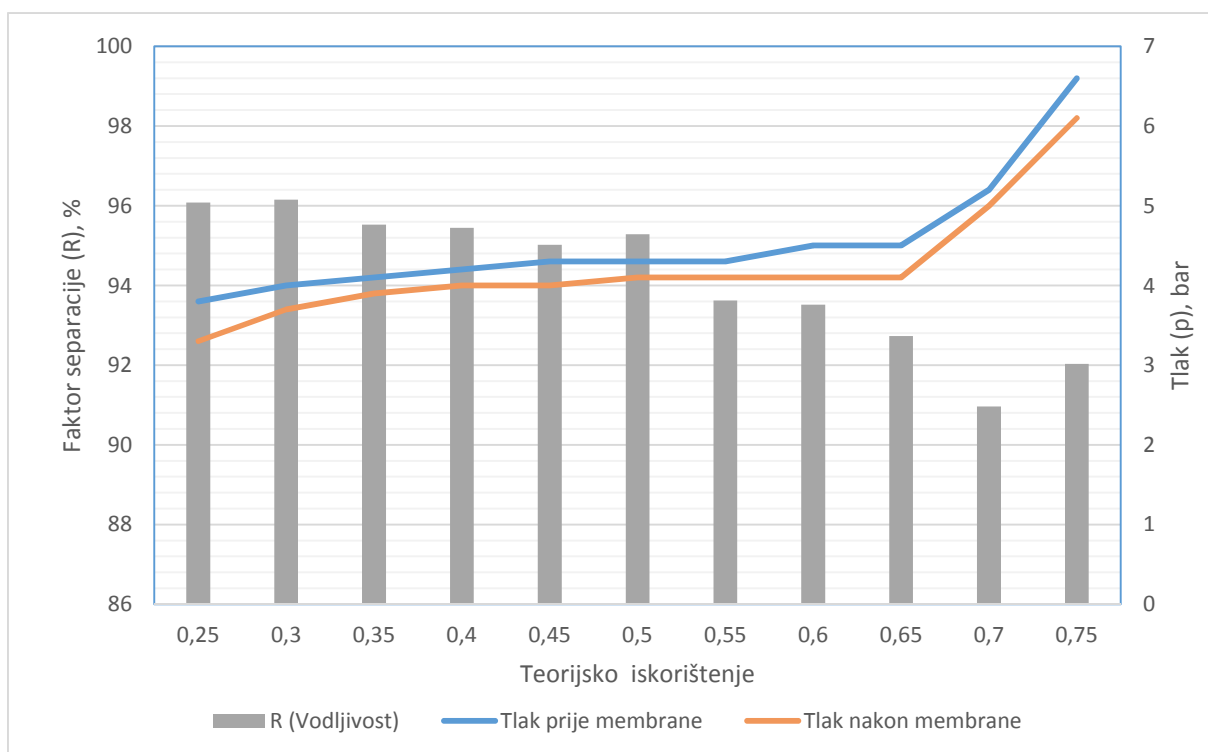
Slika 8. Grafički prikaz utjecaja iskorištenja membranske filtracije na pH vrijednosti permeata, koncentrata i srednja pH vrijednost ulazne vode



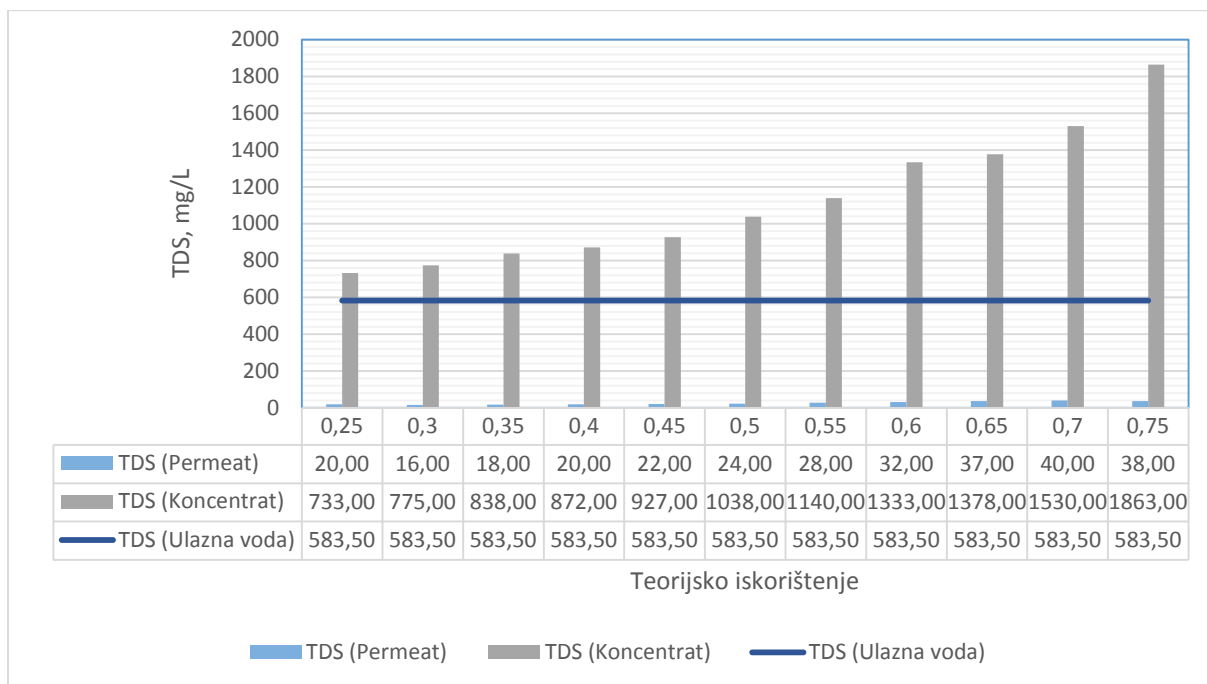
Slika 9. Grafički prikaz faktora separacije koncentracije vodikovih iona i tlaka



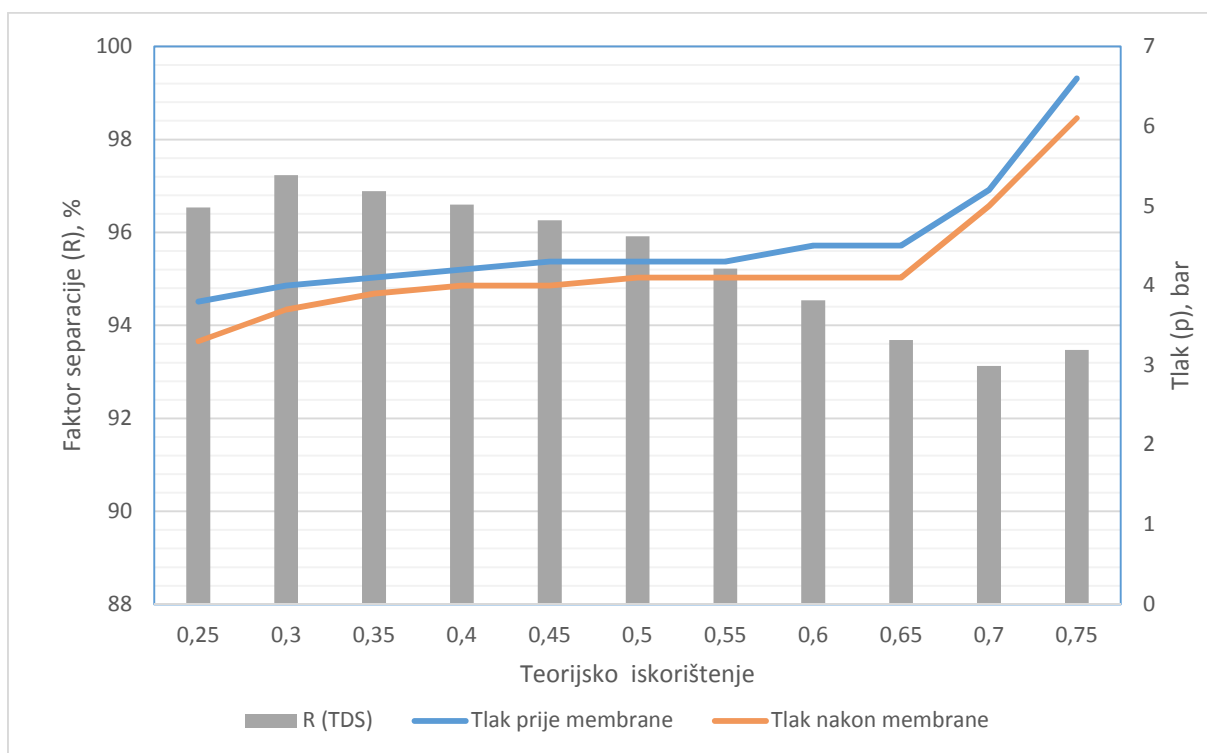
Slika 10. Grafički prikaz vodljivosti permeata, koncentrata i srednja vrijednost ulazne vode



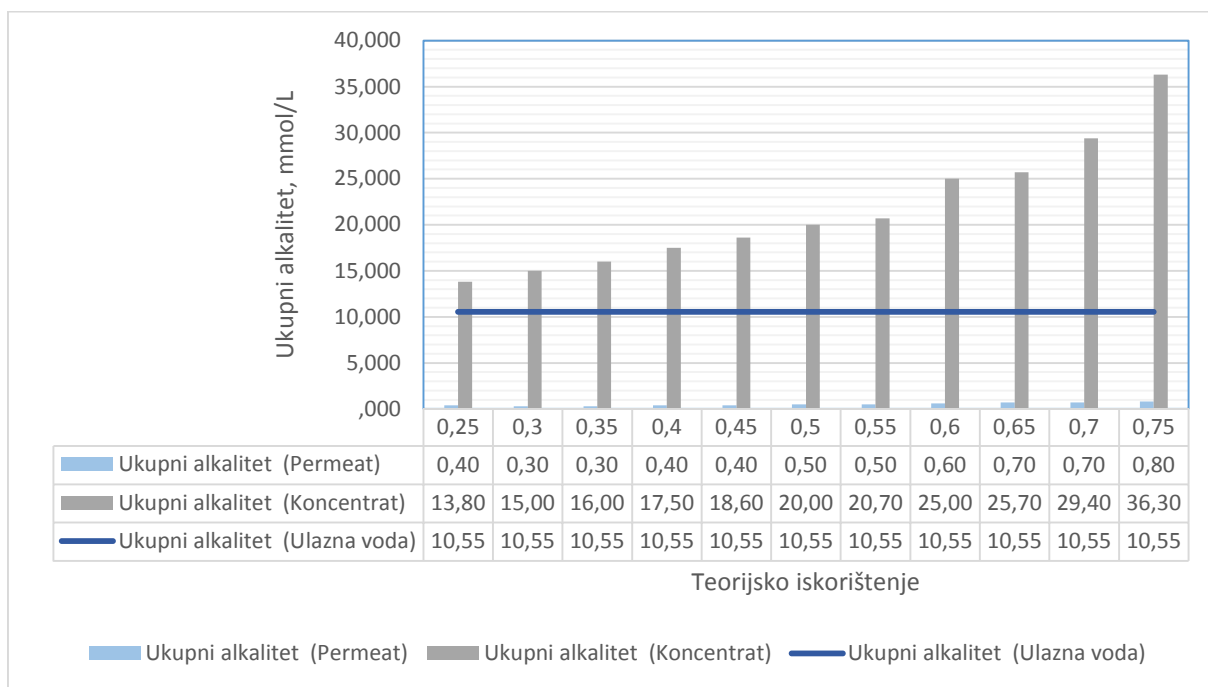
Slika 11. Grafički prikaz faktora separacije vodljivosti i tlaka tijekom nanofiltracije



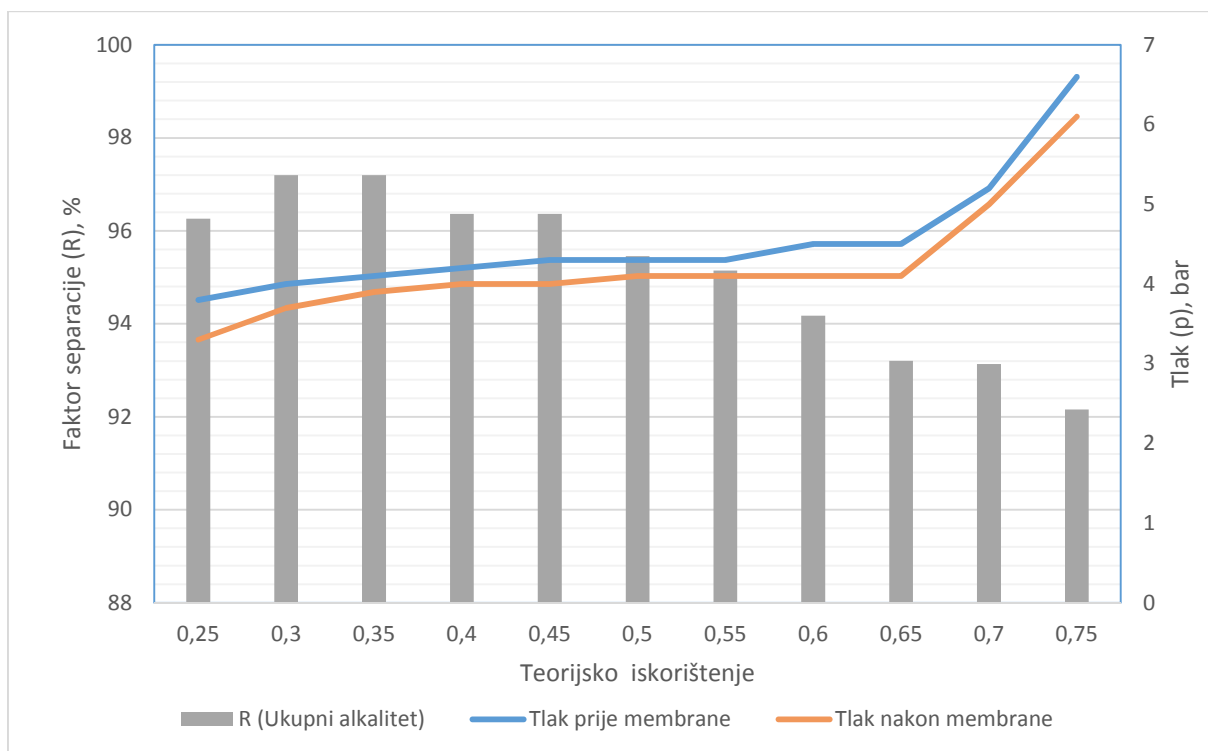
Slika 12. Grafički prikaz ukupno otopljenih tvari u permeatu, koncentratu i srednja vrijednost TDS-a u ulaznoj vodi



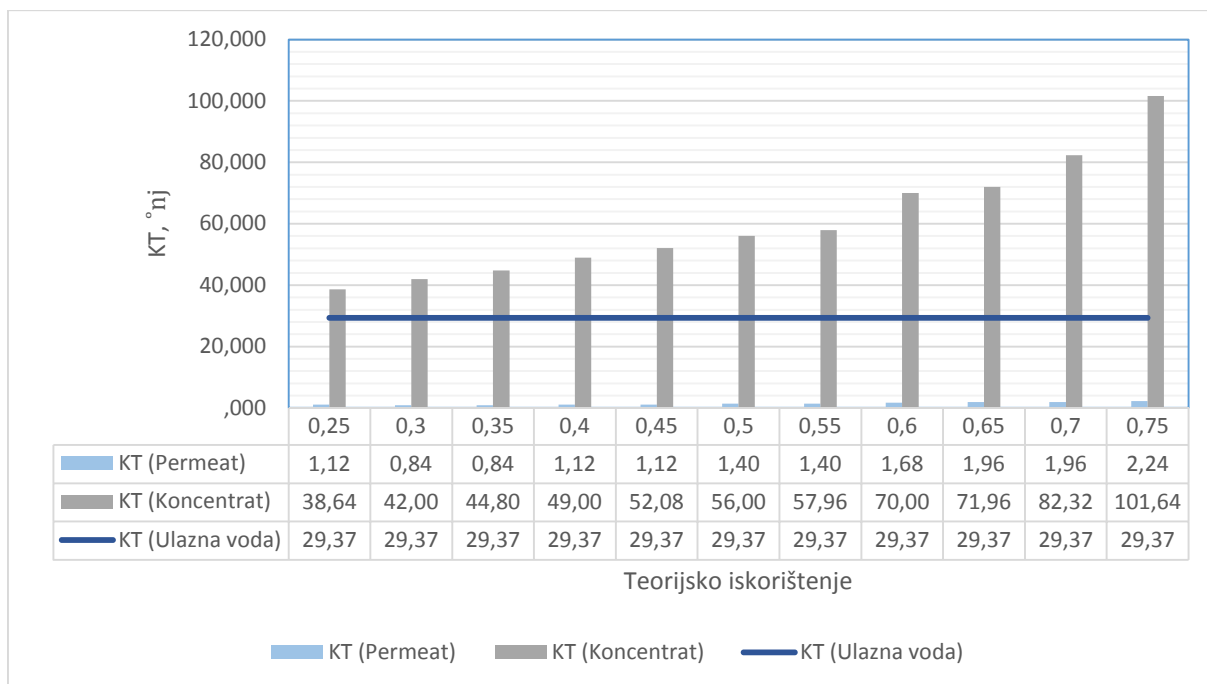
Slika 13. Grafički prikaz faktora separacije ukupno otopljenih tvari i tlaka



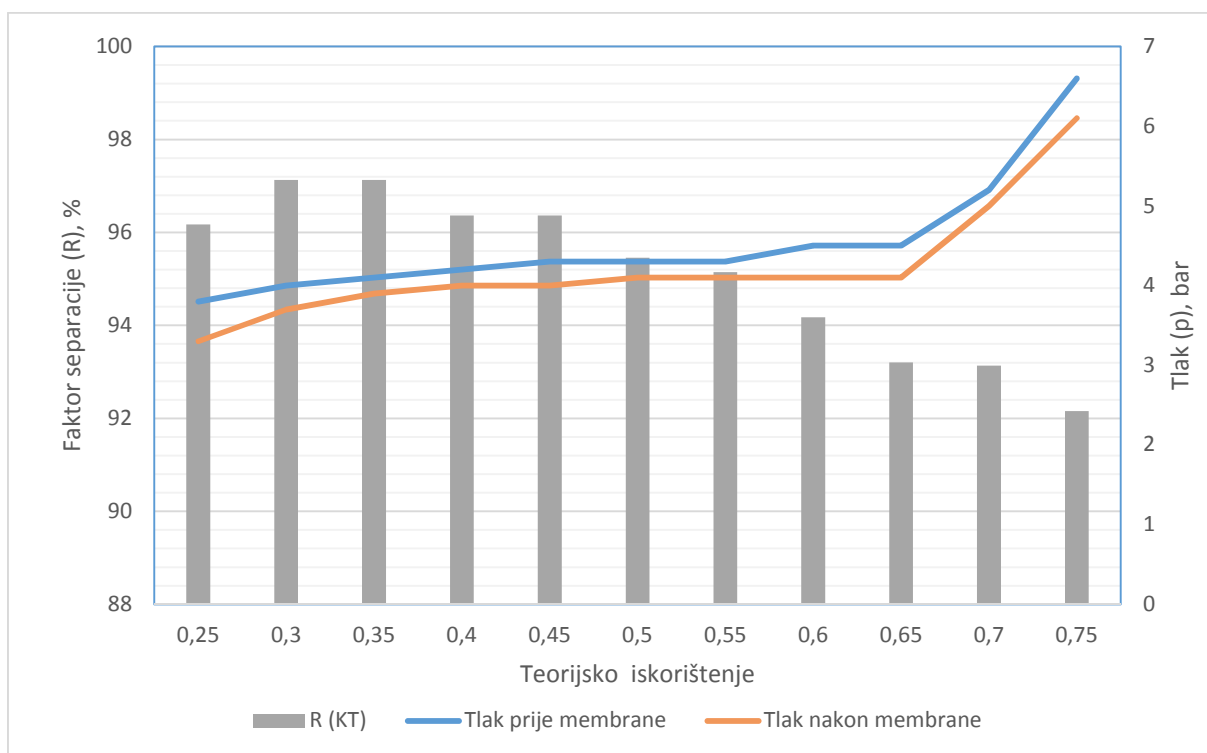
Slika 14. Grafički prikaz ukupnog alkaliteta permeata, koncentrata i srednja vrijednosti ulazne vode



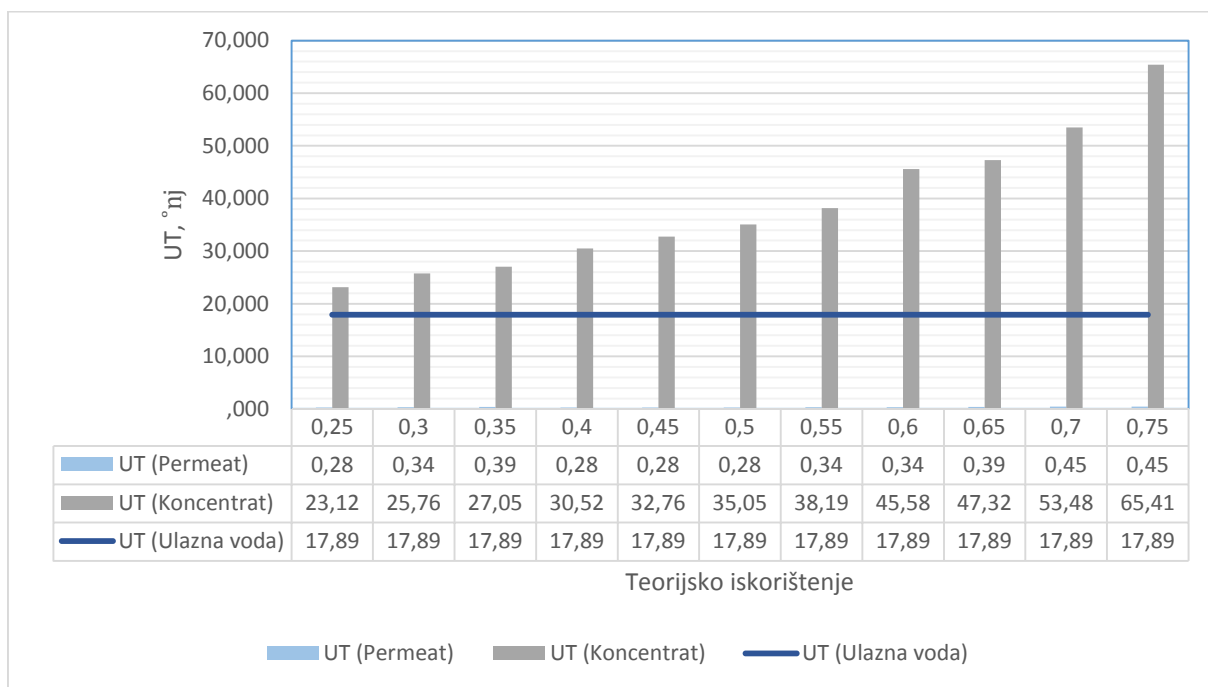
Slika 15. Grafički prikaz faktora separacije ukupnog alkaliteta i tlaka tijekom nanofiltracije



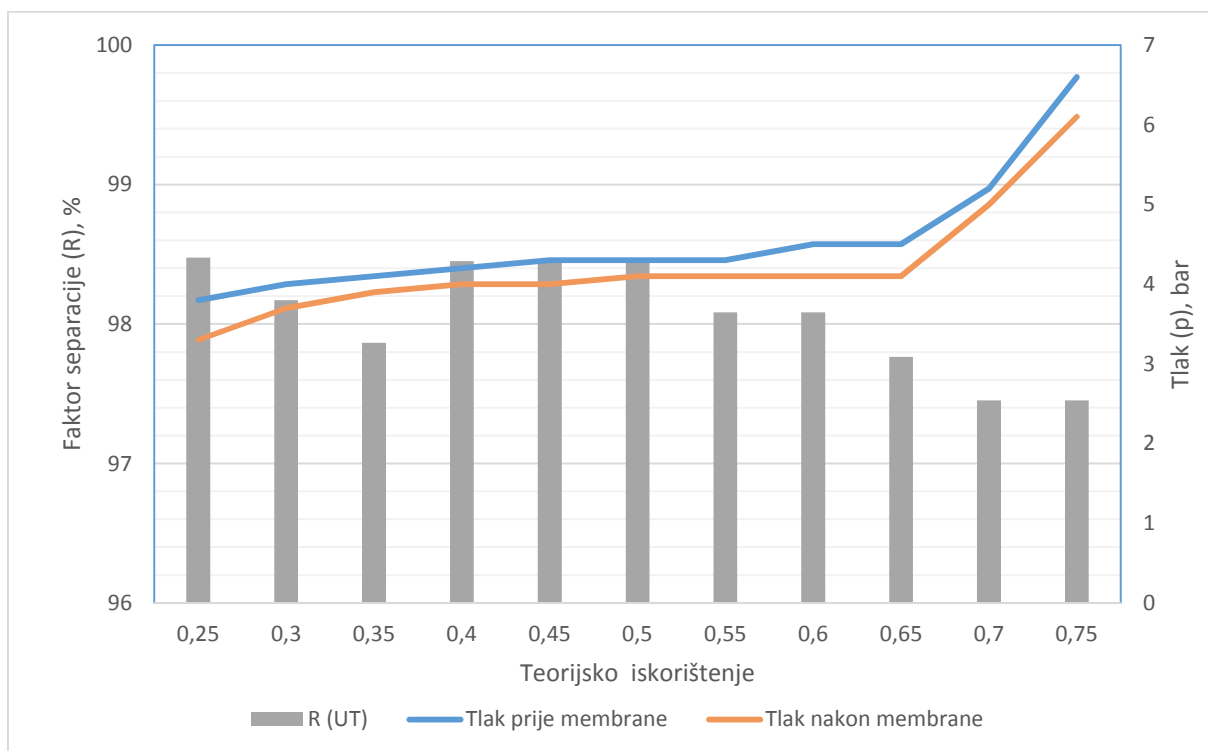
Slika 16. Grafički prikaz karbonatne tvrdoće permeata, koncentrata i srednja vrijednost ulazne vode



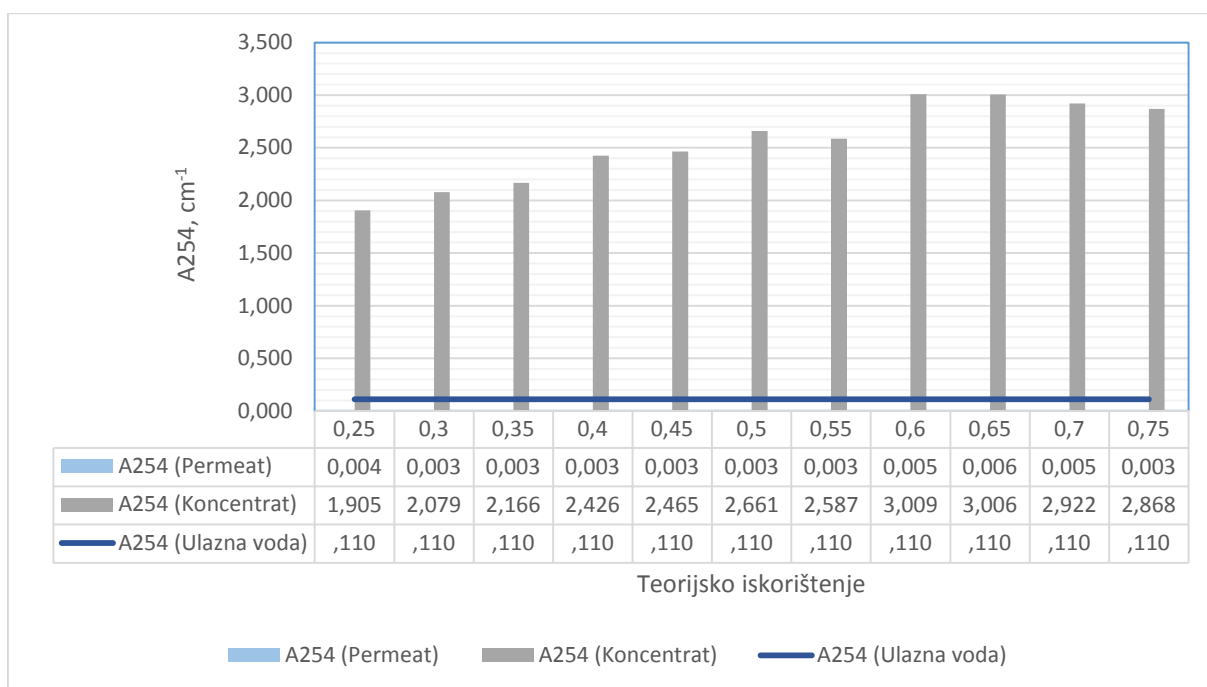
Slika 17. Grafički prikaz faktora separacije karbonatne tvrdoće i tlaka tijekom nanofiltracije



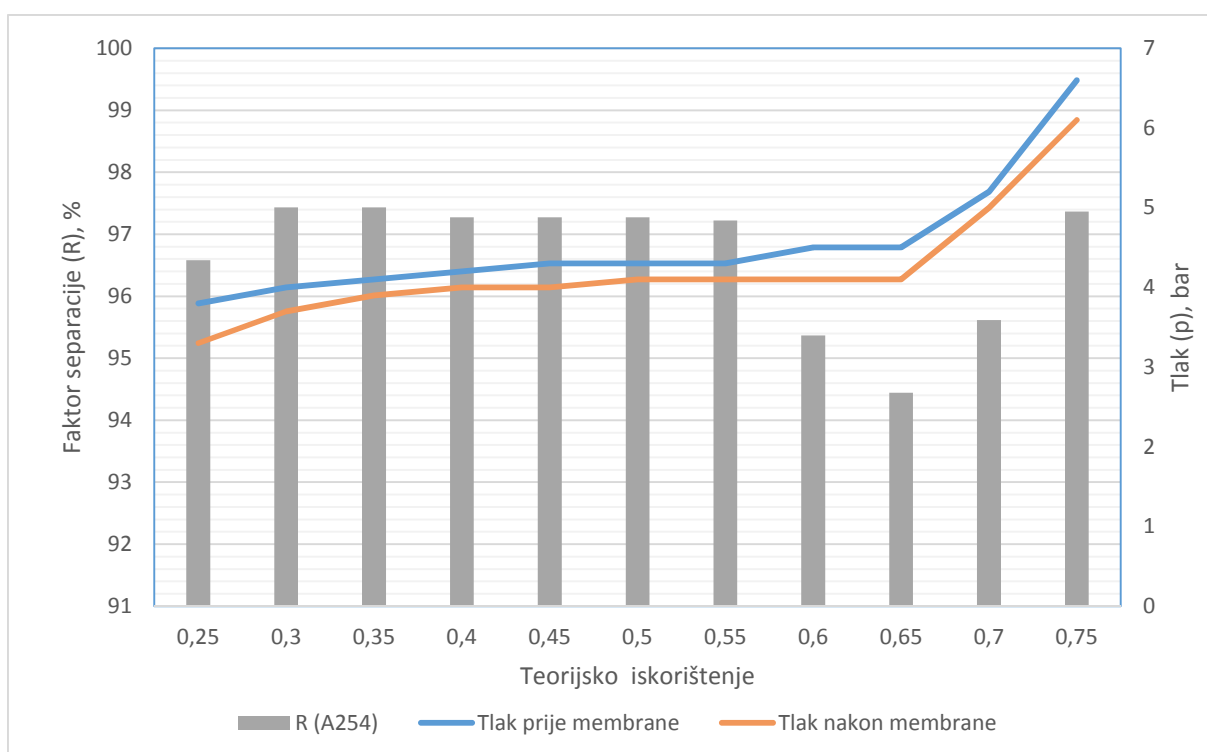
Slika 18. Grafički prikaz ukupne tvrdoće permeata, koncentrata i ulazne vode



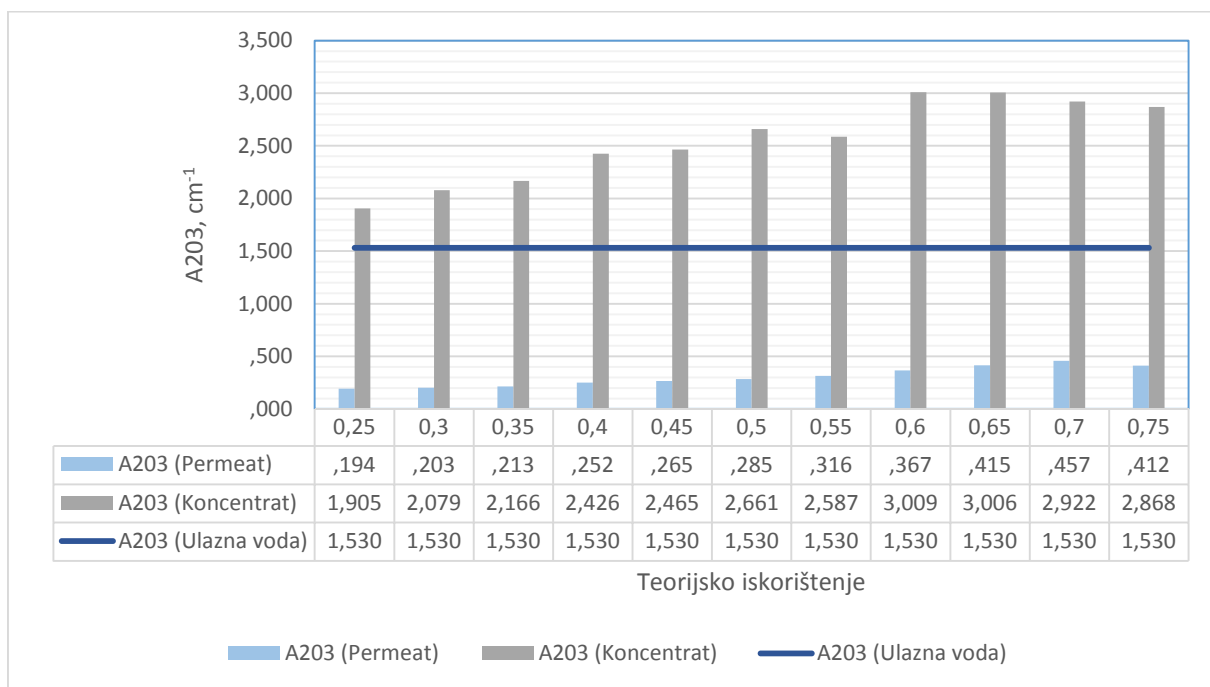
Slika 19. Grafički prikaz faktora separacije ukupne tvrdoće i tlaka tijekom nanofiltracije



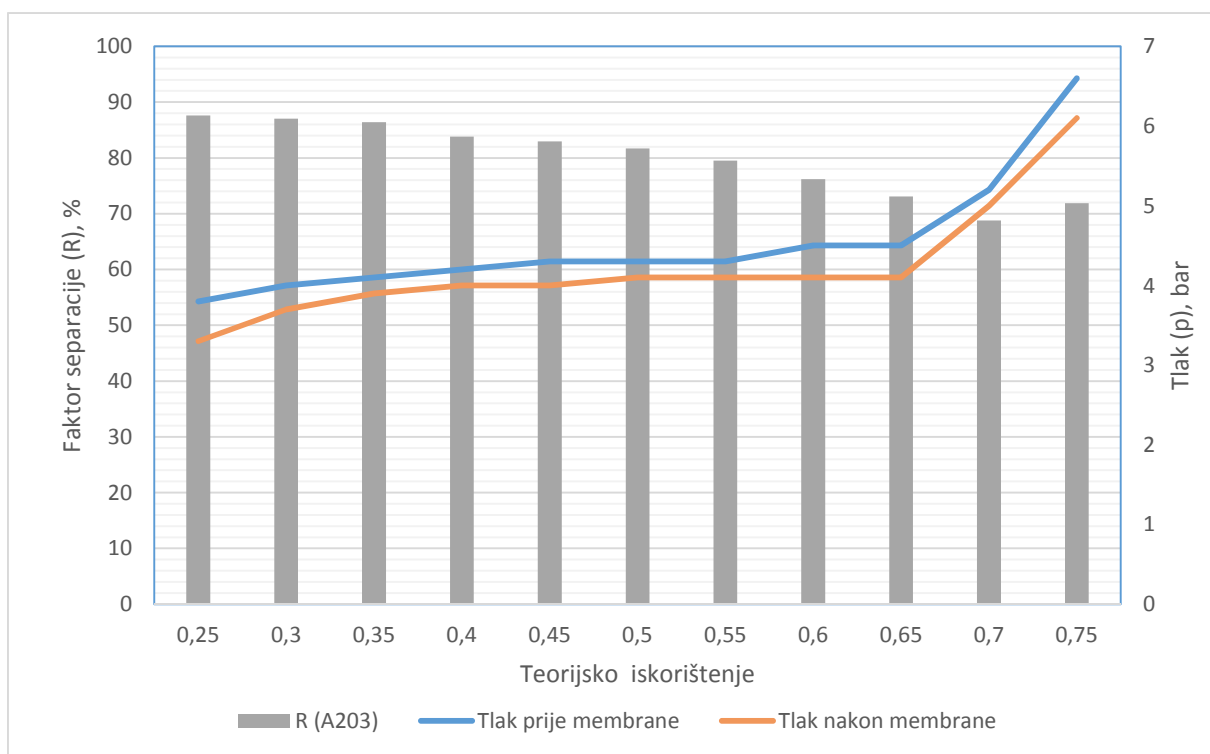
Slika 21. Grafički prikaz UV-apsorbancije permeata, koncentrata i ulazne vode pri 254 nm



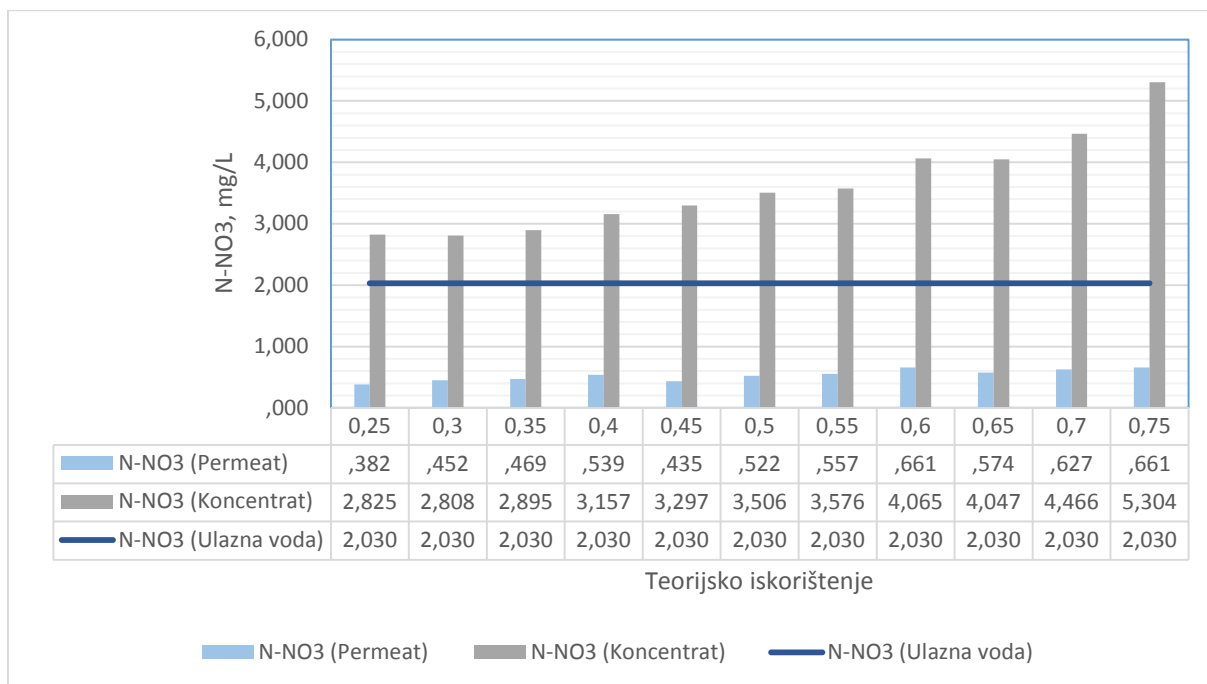
Slika 20. Grafički prikaz faktora separacije otopljenih organskih tvari koje apsorbiraju svjetlost pri 254 nm i tlaka tijekom nanofiltracije



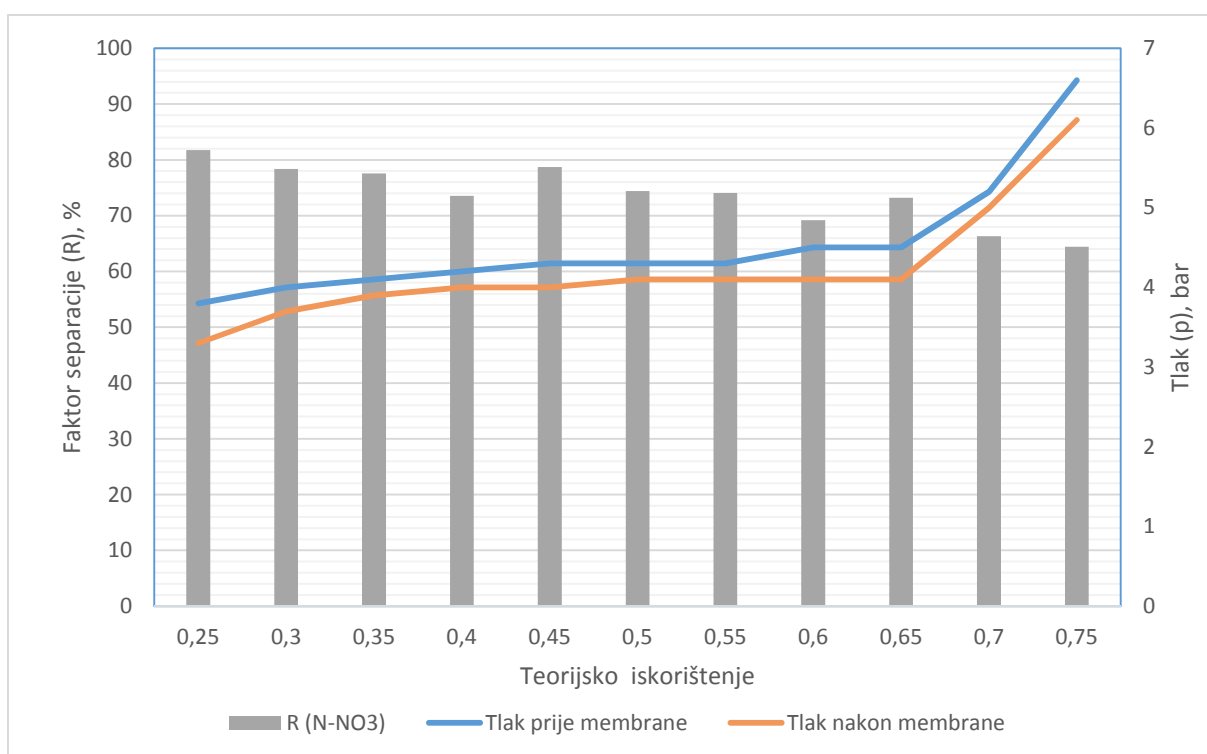
Slika 22. Grafički prikaz UV-apsorbancije permeata, koncentrata i ulazne vode pri 203 nm



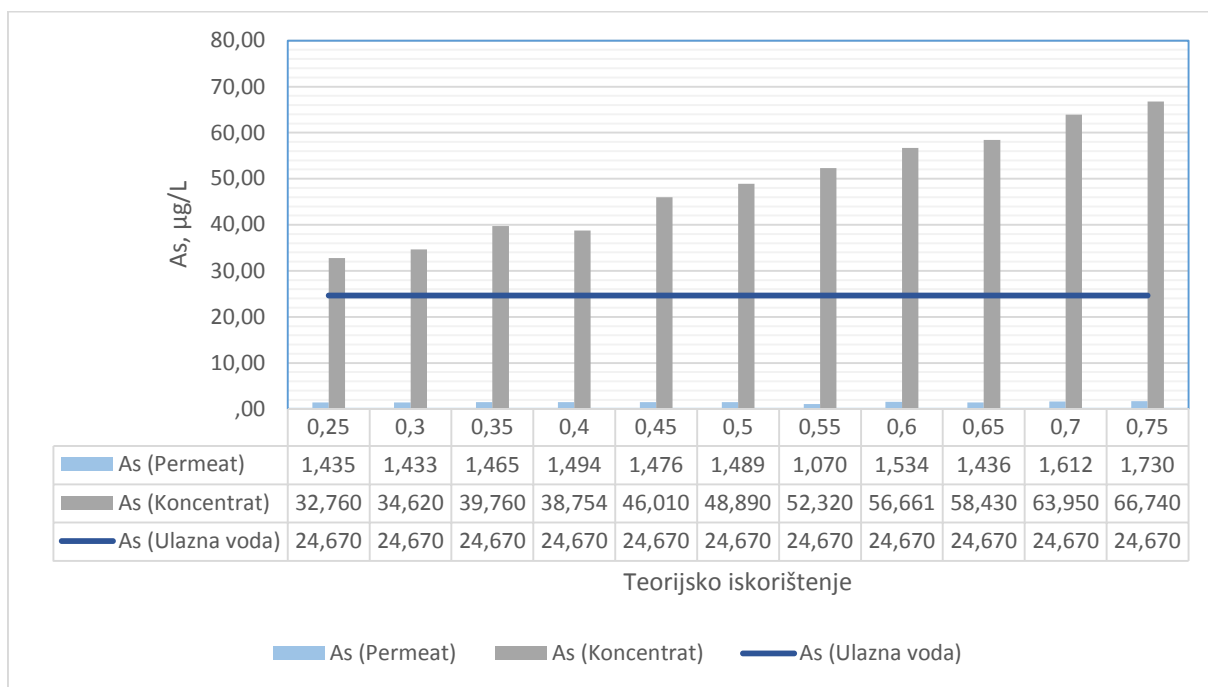
Slika 23. Grafički prikaz faktora separacije otopljenih organskih tvari koje apsorbiraju svjetlost pri 203 nm i tlaka tijekom nanofiltracije



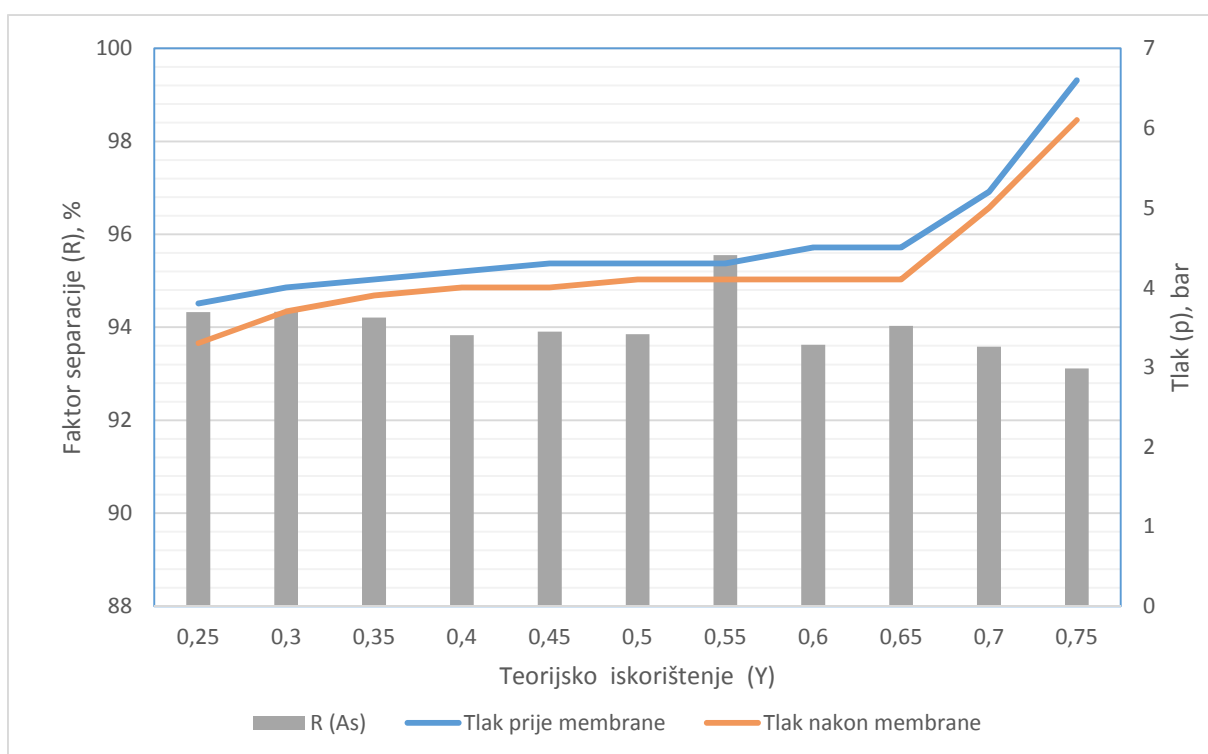
Slika 24. Grafički prikaz koncentracije nitrata u permeatu, koncentratu i ulaznoj vodi



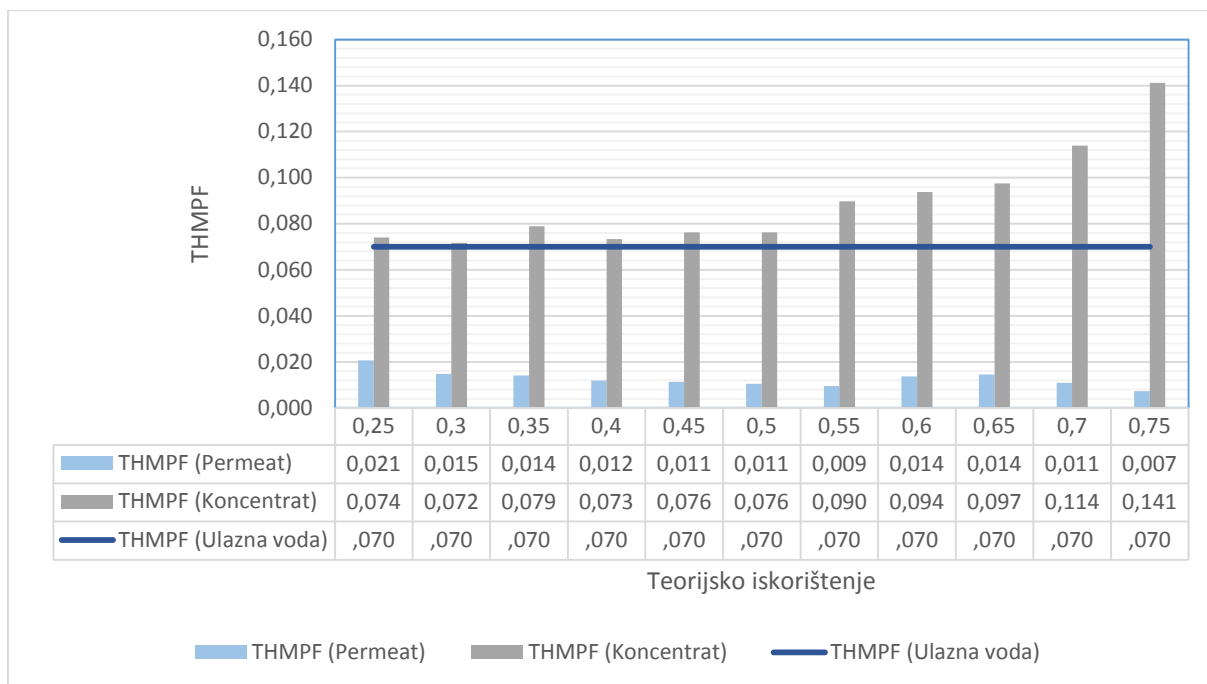
Slika 25. Grafički prikaz faktora separacije nitrata i tlaka tijekom nanofiltracije



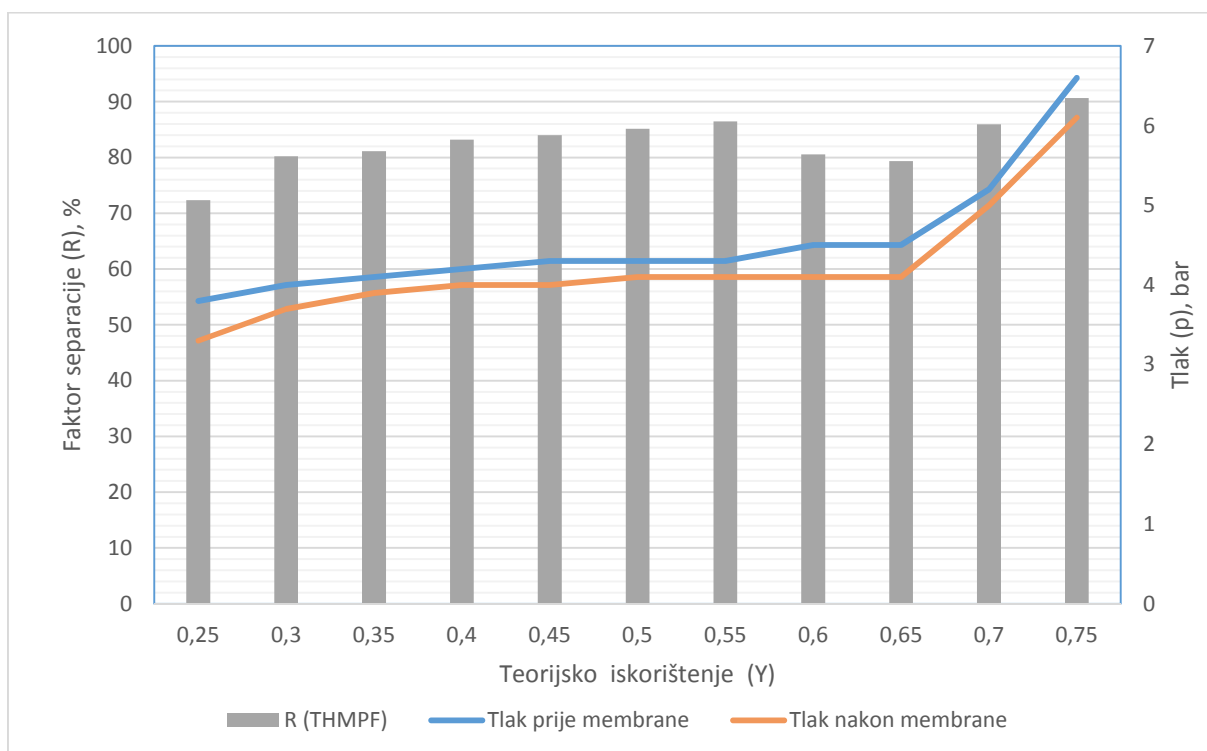
Slika 26. Grafički prikaz koncentracije arsena u permeatu, koncentratu i ulaznoj vodi



Slika 27. Grafički prikaz faktora separacije arsena i tlaka tijekom nanofiltracije



Slika 28. Grafički prikaz potencijala formiranja trihalogenmetana u permeatu, koncentratu i ulaznoj vodi



Slika 29. Grafički prikaz faktora separacije THMPF i tlaka tijekom nanofiltracije

Provedeno je istraživanje utjecaja transmembranskog tlaka na kakvoću vode obrađene nanofiltracijom. Iz dobivenih rezultata u **tablici 4** može se uočiti da porastom tlaka prije i nakon membrane dolazi do povišenja vrijednosti promatranih parametara u permeatu; pH vrijednosti odnosno koncentracije vodikovih iona od 6,13 do 6,47 **slika 8**, električne vodljivosti od 37 do 86,40 $\mu\text{S}/\text{cm}$ **slika 10**, ukupno otopljenih tvari od 16 do 40 mg/L **slika 12**, ukupnog alkaliteta od 0,30 do 0,80 mmol/L **slika 14**, karbonatne tvrdoće od 0,84 do 2,24 °nj **slika 16**, ukupne tvrdoće od 0,28 do 0,45 °nj **slika 18**, organskih tvari izražene kao apsorbancija A_{254} od 0,003 do 0,006 cm^{-1} **slika 20**, organskih tvari izražene kao apsorbancija A_{203} od 0,19 do 0,46 cm^{-1} **slika 22**, koncentracije nitrata od 0,38 do 0,66 mg/L **slika 24**, koncentracije arsena od 1,07 do 1,73 $\mu\text{g}/\text{L}$ **slika 26**. Primjenom višeg tlaka tijekom nanofiltracije došlo je jedino do smanjenja THMPF-a u permeatu **slika 28**. Iz jednadžbe (3-9) izračunati su faktori separacije za promatrane parametre. Može se primijetiti da je porastom transmembranskog tlaka došlo do smanjenja faktora separacije; koncentracije vodikovih iona od 19,65 do 14,4% **slika 9**, električne vodljivosti od 96,15 do 90,96% **slika 11**, ukupno otopljenih tvari od 97,23 do 93,13% **slika 13**, ukupnog alkaliteta od 97,20 do 92,16% **slika 15**, karbonatne tvrdoće od 97,13 do 92,16% **slika 17**, ukupne tvrdoće od 98,47 do 97,45% **slika 19**, organskih tvari izražene kao apsorbancija A_{254} od 97,44 do 94,44% **slika 21**, organskih tvari izražene kao apsorbancija A_{203} od 87,64 do 68,78% **slika 23**, nitrata od 81,73 do 64,44% **slika 25**, arsena od 95,55 do 93,11% **slika 27**. Porastom transmembranskog tlaka došlo je jedino do povećanja faktora separacije THMPF od 72,35 do 90,65% **slika 29**.

5.ZAKLJUČAK

- U ovome radu ispitan je utjecaj transmembranskog tlaka na kakvoću vode obrađene nanofiltracijom.
- Ispitan je utjecaj na pH vrijednost vode, električnu vodljivost, TDS, ukupni alkalitet, karbonatnu tvrdoću, ukupnu tvrdoću, organske tvari izražene kao apsorbancija A_{254} , , organske tvari izražene kao apsorbancija A_{203} , nitrate, arsen i THMPF.
- Iz dobivenih rezultata može se uočiti da porastom transmembranskog tlaka dolazi do smanjenja faktora separacije odnosno slabijeg zadržavanja tvari na membrani osim u slučaju THMPF-a.
- Dobivena voda je vrlo visoke kakvoće; slabo kiseli pH, niske električne vodljivosti s vrlo malo ukupno otopljenih soli.
- Nanofiltracija vrlo učinkovito uklanja magnezijeve i kalcijeve soli odnosno karbonatnu i ukupnu tvrdoću što je čini metodom mekšanja vode.
- Nanofiltracijom se mogu učinkovito ukloniti prirodne organske tvari iz vode (70-95%).
- Anorganski arsen i nitrat dobro se uklanjaju te je njihova koncentracija u permeatu znatno niža od propisanih 0,01 mg/L odnosno 10 mg/L.

6.LITERATURA

1. Amjad Z: Reverse Osmosis- Membrane Technology, Water Chemistry, and Industrial Applications. New York: Van Nostrand Reinhold, 1993.
2. Ana Rita C, Maria Norberta de P: Performance and cost estimation of nanofiltration for surface water treatment in drinking water production. *Desalination*, Vol. 196, str. 55-65, 2006.
3. Belfort G: Synthetic Membrane Processes . Orlando: ACADEMIC PRESS INC., 1984.
4. Bellona C, E Drews J: Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review. *Water Research Volume 38, Issue 12*, str. 2795-2809., 2004.
5. Bird J: The application of membrane systems in the dairy industry. *International Journal of Dairy Technology* 49, str. 16-23., 1996
6. Blank J.E., Tusel G.F., Nisan S.: The real cost of desalted water and how to reduce it further. *Desalination* 205, str. 298-311. 2007
7. Cote P., Thomphson D.: Wastewater treatment using membranes: the North American experience. *Wat. Sci. Technol.* 41., str. 209-215, 2000.
8. Ćurko J: Uklanjanje arsena(V) iz vode procesom filtracije uronjivim mikrofiltracijskim membranama uz prethodnu adsorpciju, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb 2013.
9. EC, European commission: European Commision Directive 98/83/EC, related with drinking water quality intended for human consumption. Brussels, 1998.
10. Habuda-Stanić M, Kuleš M: Arsen u vodi za piće. *Kemija u industriji*, str. 337-342, 2002.
11. Habuda-Stanić M, Kalajdžić B, Nujić M: Tehnologija vode i obrada otpadnih voda (upute za laboratorijske vježbe). Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2014.
12. Kalajdžić B: Primjena naprednih oksidacijskih postupaka na bazi fentonovog procesa za oksidaciju prirodnih organskih tvari u podzemnoj vodi. Osijek: Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2012.
13. Karamian N.A., Walters P.F.: A Membrane for Removing Endotoxins from Aqueous solutions. *Desalination* 35:12-38, str. 329-338, 1975.

14. Kim H-C., Yu M.-J.: Characterisation of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control. *Water Research* 39, str. 4779-4789, 2005.
15. Korshin G.V., Li C.-W., Benjamin M.M.: Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory. *Water Research* 31, str. 1787-1795, 1997.
16. Košutić K, Furač L, Sipos L, Kunst B: Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes . *Separation and Purification Technology* 42 , str. 137-144, 2005.
17. Košutić K, Kunst B: RO/NF - Membranske tehnologije obrade voda. Zbornik radova = Proceedings / Znanstveno-stručni skup Tehnologije obrade voda , str. 41-49, 2007.
18. Mallevialle J., Odendaal P. E., Wiesner M.R.: *Water treatment - membrane processes*, New York, McGraw-Hill, 1996.
19. Matošić M: *Obrada otpadne vode u membranskom biorekatoru s uronjenom membranom*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2003.
20. Mijatović I, Matošić M: *Tehnologija vode (interna skripta)*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2007.
21. NN, Narodne novine br. 91/08, Strategija upravljanja vodama. HRVATSKI SABOR. 2008.
22. Shimizu Y., Rokudai M., Thoya T., Tanaka H., Eghchi K.: Effects of membrane resistance on filtration characteristics for methanogenic wastes. *Kakaku Kokagu Ronbunshu* 16, str. 145, 1990.
23. Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D.: *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. McGraw-Hill Education, 2003.
24. WHO, World Health Organization: *World Health Organization guidelines for drinking-water quality*. WHO, Geneva, 1996.