

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Andrea Milinković, Ivana Šarić

Optimizacija aeracije i povratnog pranja tijekom UF sekundarnog efluenta
postrojenja za obradu nusproizvoda životinjskog podrijetla

Zagreb, 2018.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za fizikalnu kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom doc. dr. sc. Davora Dolara i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2017./2018.



Vlada
Republike
Hrvatske

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

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

**Sadržaj ove publikacije isključiva je odgovornost Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije*



REPUBLIKA HRVATSKA
MINISTARSTVO ZAŠTITE
OKOLIŠA I ENERGETIKE



ministarstvo znanosti
obrazovanja i sporta



FOND ZA ZAŠTITU OKOLIŠA I
ENERGETSKU UČINKOVITOST



HRZZ
Hrvatska zaklada
za znanost

Kratice i simboli

BPK₅ – biokemijska potrošnja kisika unutar 5 dana, [mg O₂/L]

DOC – otopljeni organski ugljik, engl. *Dissolved organic carbon*, [mg C/L]

EfOM – organska tvar u efluentu, engl. *Effluent organic matter*

EPS – ekstracelularna polimerna supstanca, engl. *Extracellular polymeric substance*

IC – anorganski ugljik, engl. *Inorganic carbon*, [mg C/L]

isklj. – isključeno

J – fluks [L/(m² h)]

J_0 – početni fluks [L/(m² h)]

KPK – kemijska potrošnja kisika, [mg O₂ /L]

MBR – membranski bioreaktor

MF – mikrofiltracija

NF – nanofiltracija

NOM – prirodna organska tvar, engl. *Natural organic matter*

RO – reverzna osmoza

RP – postrojenje za obradu nusproizvoda životinjskog podrijetla, engl. *Rendering plant*

SBR – sekvencijalni šaržni reaktor, engl. *Sequencing batch reactor*

SE – sekundarni efluent

SMP – topljivi mikrobnii produkt, engl. *Soluble microbial product*

TC – ukupni ugljik, engl. *Total carbon*, [mg C/L]

TDS – ukupna otopljena sol, engl. *Total dissolved salts*

TN – ukupan dušik, engl. *Total nitrogen*

TOC – ukupan organski ugljik, engl. *Total organic carbon*

TP – ukupan fosfor, engl. *Total phosphorus*

TSS – ukupna suspendirana tvar, engl. *Total suspended solids*

UF – ultrafiltracija

uklj. – uključeno

ZW-1 – ZeeWeed-1 membrana

κ – električna provodnost, [$\mu\text{S}/\text{cm}$]

ρ – gustoća, [kg/m^3]

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA	3
2.1. Opći ciljevi rada	3
2.2. Specifični ciljevi rada	6
3. MATERIJALI I METODE	12
3.1. RP otpadna voda i sekundarni efluent	12
3.2. Sekvencijalni šaržni reaktor	12
3.3. Ultrafiltracija	13
3.3.1. Aparatura za membransku obradu	13
3.3.2. Membrana	14
3.3.3. Postupak i uvjeti rada	15
3.3.4. Analitičke metode	16
4. REZULTATI I RASPRAVA	18
4.1. Sekundarni efluent RP-a	18
4.2. Sekundarni efluent RP-a nakon ZW-1 membrane	21
5. ZAKLJUČCI	29
6. LITERATURA	30
7. SAŽETAK	32
8. SUMMARY	33
9. ŽIVOTOPISI	34

1. UVOD

Rast stanovništva, urbanizacija, industrijalizacija, povećani životni standardi i upotreba vode te slabo razvijene strategije upravljanja otpadnim vodama potaknuli su uporabu otpadnih voda. Iz tog razloga, propisi o ispuštanju otpadnih voda sve su stroži. Paradigma obrade otpadnih voda prebacuje se s obrade i ispuštanja na uporabu radi smanjenja ukupne potrošnje vode i očuvanja vodenih resursa. Oporaba otpadne vode identificirana je kao jedan od pet prioriteta Europskog inovacijskog partnerstva za vodu, a ova važnost proizlazi iz činjenice da se uporaba otpadne vode može smatrati pouzdanim izvorom vode; neovisnim o sezonskim sušama i vremenskim varijabilnostima. Obradena otpadna voda može se koristiti za navodnjavanje i industrijske procese i tako smanjiti nepovoljan utjecaj sušnih razdoblja. Dodatne koristi uporabe otpadnih voda su očuvanje vodenih resursa i smanjenje pritiska na već opterećene vodene i ekosustave.¹

Nestašica vode sve je veći globalni problem koji naglašava važnost uporabe otpadne vode. Obradena otpadna voda predstavlja pouzdan izvor za industrije s visokom potrošnjom vode. Postrojenja za obradu nusproizvoda životinjskog podrijetla (RP) troše velike količine vode za preradu nusproizvoda koji stvaraju otpadnu vodu bogatu organskim i hranjivim tvarima te patogenim mikroorganizmima. Biološki uređaji za obradu otpadnih voda obično se koriste za smanjenje kemijske potrošnje kisika (KPK), sadržaja hranjivih tvari i mutnoće. Međutim, dobiveni sekundarni efluent (SE) još uvijek može sadržavati znatnu količinu zaostale organske tvari u efluentu (EfOM). S obzirom na vrlo visoku kvalitetu permeata membranski procesi imaju sve veću primjenu u uporabi otpadnih voda. Također, primjenom membranskih procesa može se smanjiti potrošnja vode u industriji, utjecaj na okoliš te operativni troškovi.²

Obrada otpadnih voda membranskim procesima najčešće uključuje više faza. Ultrafiltracija (UF) i mikrofiltracija (MF) često se koriste kao predobrada. Međutim, najčešće se koristi UF u svrhu boljeg sprječavanja blokiranja nanofiltracijskih (NF) ili reverzno osmotskih (RO) membrana u drugoj fazi. Ultrafiltracija se najčešće primjenjuje tijekom ili nakon biološke obrade, uz ili bez dodatnog prethodnog tretmana. Međutim, tijekom obrade SE-a prisutnost EfOM-a uzrokuje blokiranje membrana.³

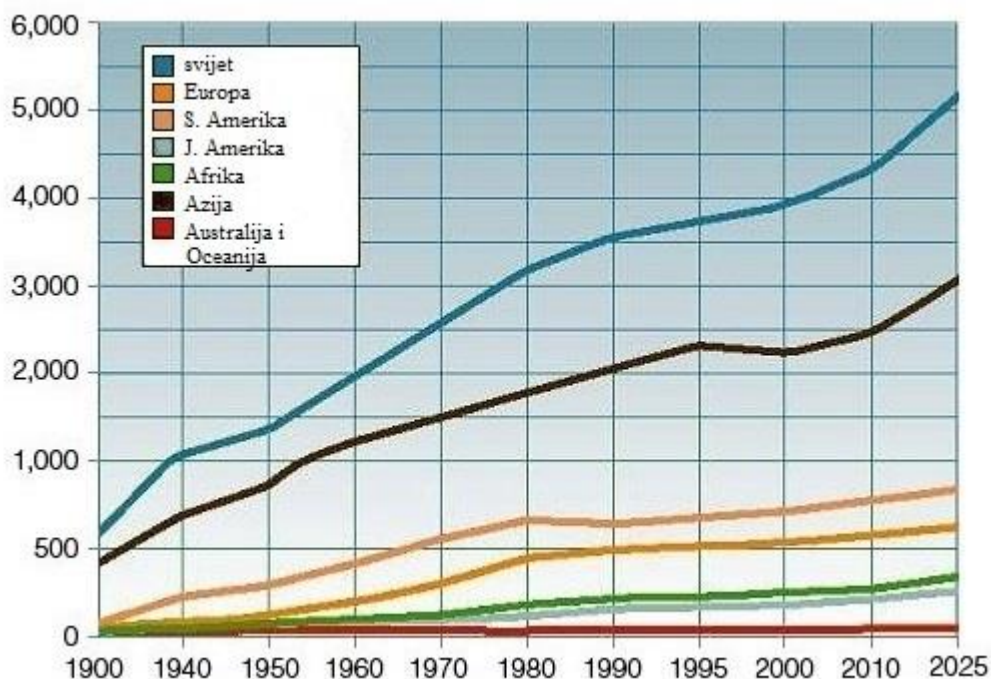
Unatoč dobrim karakteristikama zadržavanja UF, membransko blokiranje jedan je od najvećih nedostataka tlačnih membranskih postupaka. Blokiranje membrana uvelike utječe na karakteristike membrane odnosno dolazi do smanjenja protoka i selektivnosti. Također, povećanje troškova direktno je povezano s blokiranjem membrana. Membrane je potrebno redovito čistiti kako bi se uklonili i organski i anorganski materijal koji se taloži ili adsorbira na površinu i/ili u pore membrane. Razlog redovitog čišćenja je povrat prvobitnih svojstava membrane u što je moguće većoj mjeri u svrhu dužeg radnog vijeka membrane. Čišćenje predstavlja važan korak u održavanju protoka i selektivnosti membrane te je za tu svrhu komercijalno dostupan veliki broj kemijskih sredstava za čišćenje. Također uz kemijska sredstva, koja se uglavnom koriste kada dođe do pada protoka i selektivnosti u iznosu od 10 do 15 %, za čišćenje UF membrana veliku primjenu imaju povratno pranje i aeriranje koje se može koristiti periodički tijekom same obrade otpadne vode.⁴

2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

2.1. Opći ciljevi rada

Voda je najzastupljenija tvar kod svih živih bića i zauzima oko 70 % zemljine površine. Od ukupne količine vode na Zemlji, 97,5 % otpada na slanu vodu, a od preostalih 2,5 % slatke (pitke) vode, otprilike 69 % je zarobljeno u ledenjacima i snježnim poljima, 29,9 % odnosi se na slatku podzemnu vodu, a samo 0,26 % od ukupne količine slatke vode nalazi se u jezerima i rijekama. Prema tome, čovječanstvu preostaje manje od 1 % ukupne vode za upotrebu.⁵

Ljudi konzumiraju prirodne resurse neodrživim tempom što, među ostalim, dovodi do nestašice vode na gotovo svakom kontinentu. Do 2025. godine 1,8 milijardi ljudi će živjeti u državama ili regijama s nestašicom vode, a 2/3 populacije moglo bi živjeti u uvjetima povremene nestašice vode, dok do 2030. godine 47 % populacije živjeti će u područjima česte nestašice vode (Slika 1.). Najveći rast populacije očekuje se u zemljama u razvoju, najviše u regijama koje već pate od nekog oblika nestašice vode te u područjima s ograničenim pristupom vodi sigurnoj za piće i primjerenim sanitarnim uvjetima. Upravljanje zalihama vode utječe na gotovo sve aspekte ekonomije, a najviše na zdravlje, proizvodnju hrane, sigurnu opskrbu vode za kućanstava, sanitarne mjere, potrošnju energije, industriju i održivost okoliša.⁶



Slika 1. Globalna potrošnja vode u milijardama m³ po godini.

Manjak vodnih zaliha postaje čimbenik smanjivanja životnog standarda stanovništva i zaostajanja u gospodarskom i društvenom razvitku u mnogim zemljama u razvoju.⁵ Upotrijebljena voda opterećena otpadnim organskim i anorganskim tvarima, odnosno onečišćenjima, obrađuje se i ispušta u vodotoke, jezera ili mora. Onečišćenja ugrožavaju biološku ravnotežu vodenih ekosustava te ovisno o količini mogu ugroziti i njihov opstanak. U razvijenim zemljama potražnja za pitkom vodom je sve veća, a kako raste potražnja vode tako raste i njezina cijena. Industrijska središta imaju sve veći problem oko zbrinjavanja otpadnih voda što dovodi do sve veće primjene membranskih postupaka.⁷

Socijalni i ekološki čimbenici posljednjih godina doveli su do sve većeg pritiska na industriju da smanji količinu otpadne vode te da ju prije ispuštanja obrađuje. Otpadne vode sada se gledaju kao potencijalni resursi, a njihova uporaba nakon odgovarajućeg tretmana, može biti ekonomski isplativa.⁸ Pročišćavanje i uporaba otpadnih voda prakticiraju se od davnih vremena te su danas prihvaćeni u većini država i sve se više prakticiraju.⁷

Otpadne vode mogu se koristiti unutar samog poduzeća ili između više poduzeća kroz "industrijsku simbiozu". Industrijska potrošnja vode odgovorna je za 22 % globalne potrošnje vode. U 2009. godini u Europi i Sjevernoj Americi potrošnja vode u industriji bila je 50 %, u usporedbi s 4-12 % u zemljama u razvoju. U zemljama koje se brzo industrijaliziraju taj omjer mogao bi se povećati za pet puta u idućih 10-20 godina. Stoga, postoji snažan poticaj za oporabu otpadnih voda unutar tvrtke i na lokalnoj razini, temeljem samo smanjenja troškova.⁸

Tvrtke mogu izravno koristiti neke otpadne vode ukoliko one zadovoljavaju zahtjeve kvalitete za određenu primjenu. Na primjer, procesna voda mogla bi se koristiti za hlađenje ili grijanje, kišnice s krovne kolekcije ili betonske pregače za ispiranje sanitarnih čvorova, navodnjavanje ili pranje vozila.⁸

Oporaba industrijskih i komunalnih otpadnih voda predstavlja značajan izvor vode, a istovremeno se smanjuje utjecaj na okoliš. Membranski postupci mogu postići kvalitetu vode potrebnu za oporabu u različitim industrijama.³

2.2. Specifični ciljevi rada

Specifični cilj ovoga rada bila je optimizacija radnih uvjeta s ciljem ublažavanja blokiranja UF membrane sa šupljim vlaknima pomoću aeracije i povratnog pranja prilikom obrade sekundarnog efluenta RP-a.

Postrojenja za obradu nusproizvoda životinjskog podrijetla i klaonice generiraju jednu od najproblematičnijih otpadnih voda u prehrambenoj industriji. Ovaj problem još je važniji kada se uzme u obzir da se mesna industrija udvostručila u proteklih 30 godina i da će i dalje rasti. RP rade zajedno s mesnom industrijom prerađujući njihov otpad, odnosno nusproizvode životinjskog podrijetla kao što su koža, kosa, perje, kosti, krv, crijeva, mišićna tkiva i masnoće te cijeli trupovi. Tijekom obrade takvog otpada troše se velike količine vode. RP procesi primjenjuju toplinu, ekstrahiraju vlagu i razdvajaju masti.¹

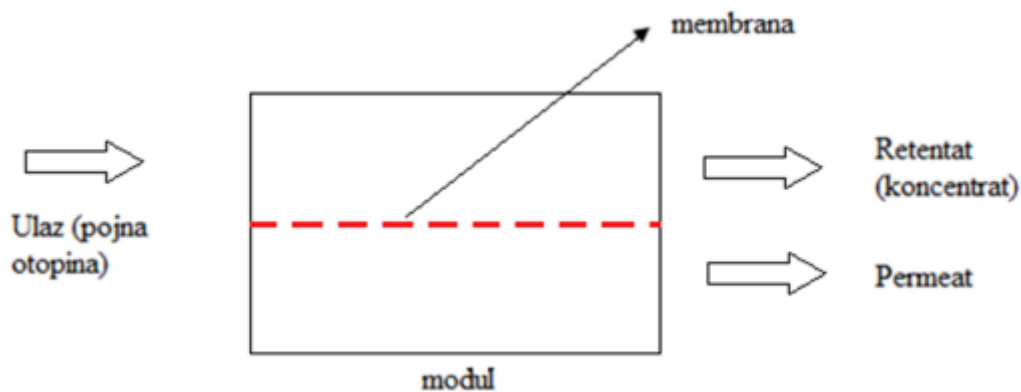
Nastala otpadna voda, slična otpadnoj vodi klaonica, ima visok sadržaj bjelančevina, masti, ugljikohidrata i soli. To dovodi do znatne količine ukupnog fosfora (TP), ukupnog dušika (TN), ukupnog organskog ugljika (TOC), kemijske potrošnje kisika (KPK) i ukupne suspendirane tvari (TSS) s visokom mutnoćom i ukupnim otopljenim solima (TDS), uključujući potencijalnu prijetnju od patogenih mikroorganizama.¹

Najčešći postupci obrade otpadnih voda RP-a i klaonica su taloženje, flotacija otopljenim zrakom, koagulacija te aerobna i anaerobna biološka obrada. Ti postupci osiguravaju da otpadne vode zadovoljavaju propise o zaštiti okoliša, ali problem visoke potrošnje vode i dalje ostaje. Upravo zbog toga potrebna je uporaba obrađene otpadne vode kako bi se smanjila potrošnja vode, osigurala pitka voda, smanjila prekomjerna apstrakcija podzemnih voda te osiguralo integrirano i održivo korištenje vode.¹

Neupitno je da su membranski procesi najučinkovitiji separacijski procesi koji se i dalje snažno razvijaju stvarajući tako nove mogućnosti njihove primjene u čistim tehnologijama. Membranski procesi pružaju vrlo dobru separacijsku selektivnost što je esencijalno za čiste i okolišu sklone tehnologije.⁹

Odlaganje ili recikliranje neizbježnih otpadnih struja može se postići različitim membranskim procesima koji omogućavaju frakcioniranje otpadnih voda na vrijedne, čiste materijale koji se naknadno mogu oporabiti kao sirovine ili vrijedni nusproizvodi.⁹

Membranski separacijski procesi (Slika 2.) definiraju se kao postupci koji pomoću membrane dijele ulaznu struju na dvije struje: permeat koji sadrži tvari koje prolaze kroz membranu i retentat koji sadrži tvari koje membrana zadržava. Membranski separacijski postupci razlikuju se prema pokretačkoj sili, gradijentu tlaka, gradijentu temperature, gradijentu električnog potencijala, i gradijentu kemijskog potencijala. Najčešće korišteni su tlačni membranski postupci u koje spadaju RO, NF, UF i MF. Osnovne razlike između navedenih postupaka su u korištenom tlaku i veličini čestica koje membrana zadržava. Princip tlačnog membranskog postupka je da se primjenom tlaka većeg od osmotskog na otopinu, neke komponente otopine protiskuju kroz membranu. Membrana je glavni dio membranskog uređaja i separacijski učinak bilo kojeg membranskog postupka ovisi o svojstvima i ponašanju membrane.⁷



Slika 2. Shematski prikaz membranskog separacijskog postupka.

MF i UF mogu ukloniti organske tvari velike molekulske mase, suspendirane čestice i velike koloide čime se smanjuje zamućenost i potražnja kisika. MF membrane često se koriste u membranskim bioreaktorima (MBR), kao i predobrada za NF i RO. Međutim, UF je bolja za predobradu jer je učinkovitija u uklanjanju TOC-a, TSS-a i mutnoće čime se smanjuje mogućnost blokiranja NF i RO membrana. Membranske tehnologije mogu postići kvalitetu permeata potrebne za njegovu uporabu.¹

UF je jedna od najatraktivnijih tehnika u obradi pitke vode i uporabi otpadnih voda. Na temelju isključenosti veličine čestica, UF membrana djeluje kao učinkovita zapreka suspendiranim česticama, koloidima, virusima i visokomolekulskim frakcijama prirodne organske tvari.¹⁰

Bez obzira na industrijska područja u kojima se primjenjuju polimerne UF membrane, blokiranje ostaje konstantan problem kao i oporavak membrane, pogotovo u slučaju membrana onečišćenih proteinskom otopinom. Pad protoka uzrokovan nepovratnom adsorpcijom zagađivala glavna je prepreka široj primjeni UF.⁴

Najveći nedostatak, odnosno problem u efikasnosti bilo kojeg membranskog procesa je fenomen blokiranja membrana. Blokiranje membrana uzrokuje pogoršanje i kvantitete i

kvalitete obrađene vode, te rezultira većim troškovima obrade.⁹ Mehanizmi blokiranja kategorizirani su kao adsorpcija na stjenke pora, blokiranje pora i stvaranje kolača. Adsorpcija unutar pora i blokiranje pora su unutarnji mehanizmi blokiranja membrana, dok se stvaranje kolača javlja kao vanjsko blokiranje.¹¹ Kada dođe do blokiranja površine membrane, dolazi do pada protoka što dovodi do povećanja operacijskih troškova zbog potražnje energije, kemijskog čišćenja, smanjenja trajanja membrana i dodatnog rada na održavanju. U obradi voda membrane su podvrgnute blokiranju s koloidnim česticama kao i otopljenim organskim komponentama. Organsko onečišćenje je kompliciranije zbog specifičnih interakcija između kemijskih funkcionalnih skupina na membranskoj površini organskih tvari, i može uzrokovati reverzibilan ili ireverzibilan pad protoka. Zapravo, dolazi do adsorpcije tvari na membranskoj površini ili unutar same membrane.⁹

Među brojnim zagađivačima koji uzrokuju onečišćavanje membrana, EfOM je jedan od najproblematičnijih. EfOM se sastoji od tri glavne frakcije: (i) topivih mikrobnih produkata (SMP) koje luče mikroorganizmi tijekom biološkog tretmana, (ii) prirodne organske tvari (NOM) iz izvora pitke vode i (iii) tragova sintetičkih organskih spojeva. Ovisno o studiji, glavni uzrok blokiranja tijekom UF su hidrofilni koloidni spojevi ili hidrofobni SMP. Međutim, nedavna studija, Zheng i sur., 2014. pokazala je da biopolimeri iz frakcije SMP-a, kao izolirana frakcija, imaju veći utjecaj na fenomen blokiranja od ostalih sastojaka. Osim utjecaja specifičnih frakcija, prisutan je sinergistički učinak. Čak i u maloj koncentraciji, ekstracelularne polimerne supstance (EPS), koje predstavljaju udio SMP-a, povećavaju potencijal blokiranja ostalih frakcija. Nadalje, koncentracija EfOM-a ima veliki utjecaj na mehanizam blokiranja. Esfahani i sur., 2015. tvrde da kod većih koncentracija humusnih kiselina i proteina dolazi do stvaranja agregata koji uzrokuju vanjsko blokiranje pora i stvaranje kolača, odnosno reverzibilno blokiranje; dok pri niskoj koncentraciji stvaraju manje agregate koji mogu prodrijeti u pore, uzrokujući unutarnju blokadu pora koje se teže

uklanja.³ Glavni uzroci ireverzibilnog blokiranja su površinsko blokiranje formiranjem gel slojeva na površini membrane, blokiranje pora djelomičnim blokiranjem membrana zbog malih čestica i adsorpcije molekula na površini pora.¹²

Fenomen blokiranja ne može se spriječiti, pa ga je potrebno učinkovitim postupcima svesti na najmanju moguću mjeru s temeljnim ciljem da se što je moguće više produži radni (životni) vijek membrane, koji je oko 10 godina.⁹

Membranski separacijski procesi postali su osnovna operacijska jedinica za projektiranje procesa i razvoj proizvoda te se koriste u različitim stupnjevima odvajanja i koncentriranja. Međutim, u svim slučajevima membrane se moraju redovito čistiti kako bi se uklonili i organski i anorganski materijali koji uzrokuju blokiranje membrana. Čišćenje predstavlja važan korak u održavanju glavnih karakteristika membrana (protok i selektivnost) te je za tu svrhu komercijalno dostupan veliki broj kemijskih sredstava za čišćenje. Općenito, ta sredstva moraju u prihvatljivoj mjeri povratiti protok membrane. Međutim, ona također mogu prouzročiti nepovratne štete na svojstvima i performansama membrane tijekom dužeg perioda korištenja.⁴

Zamjena membrana općenito iznosi 25 do 40 % ukupnog troška membranskog postrojenja, dok postupci čišćenja 15 do 20 %. Zbog relativno velikog troška zamjene membrana blokiranje, čišćenje i starenje su u središtu problema industrijske primjene membrana.⁴

Čišćenje membrana je uklanjanje čestica i tvari koje nisu sastavni dio površine ili unutrašnjosti membrane. Ove tvari se općenito nazivaju zagađivačima.⁴ Postoji nekoliko pristupa čišćenju membrana, a odgovarajući izbor ovisi o vrsti i prirodi zagađivala, kompatibilnosti sredstava za čišćenje i membrane te njegovoj isplativosti. EfOM uzrokuje hidraulički nepovratna onečišćenja.³

Čišćenje se može provesti bilo pomoću kemikalija (kemijsko čišćenje) ili mehaničkim silama (fizičko čišćenje). Fizičke metode uključuju hidrauličko čišćenje (kao što su povratni puls te sustavi povratnog toka), ultrazvučnu vibraciju, propuhivanje zrakom i povratno propuhivanje s CO₂. Međutim, u nekim slučajevima kao što je adsorpcija proteina na UF membranama, fizička čišćenja nisu adekvatna i potreban je postupak kemijskog čišćenja.⁴ Kemijsko čišćenje uklanja zagađivala namakanjem i ispiranjem membrane otopinom koja se sastoji od kiselina, lužina, oksidanata, surfaktanata, kelata i enzima. Ako se koristi komercijalno kemijsko sredstvo, njegov sastav često je nepoznat. Izbor kemijskih sredstava ovisi o svojstvima, odnosno sastavu zagađivala, između ostalih parametara. Lužine uklanjaju proteine i polisaharide (glavna zagađivala u sekundarnom efluentu), dok kiseline uklanjaju anorganska zagađivala. Dakle, kombinacija kemijskog čišćenja s alkalnim i kiselim sredstvima bi trebala učinkovito ukloniti zagađenje uzrokovano EfOM-om.³

Reverzibilnost protoka koja se postiže kombiniranim fizičkim i kemijskim čišćenjem bolja je od onih postignutih samim kemijskim čišćenjem ili samim ultrazvučnim čišćenjem. Također, reverzibilnost protoka jedan je od alata koji se često koristi za procjenu uspješnosti čišćenja.⁴

3. MATERIJALI I METODE

3.1. RP otpadna voda i sekundarni efluent

U radu je ispitivana završna obrada RP otpadne vode, odnosno otpadne vode pogona za termičku obradu nusproizvoda životinjskog podrijetla Agroproteinka d.d., Sesevetski Kraljevec, Hrvatska. Otpadne vode koje nastaju u kafileriji dijele se na mutne i kondenzne. Mutne vode prolaze kroz uređaj za predtretman otpadnih voda gdje se uklanjaju krupne čestice. Nakon toga se u egalizacijskom bazenu miješaju s kondenznim otpadnim vodama. Smjesa kondenzne i mutne vode se potom biološki obrađuju u sekvencijalnom šaržnom reaktoru. Nakon završetka svih faza biološkog pročišćavanja, pročišćena voda se pomoću elektromagnetskih ventila prebacuje u drugi bazen koji služi kao spremnik pročišćene dnevne količine otpadne vode za dodatne procese pročišćavanja koji slijede nakon toga.¹³

U radu je korištena otpadna voda nakon pročišćavanja u SBR-u, odnosno korišten je sekundarni efluent. Sekundarni efluent skladišten je u plastičnim spremnicima na temperaturi nižoj od 10 °C i upotrijebljen unutar 2 tjedna.

3.2. Sekvencijalni šaržni reaktor

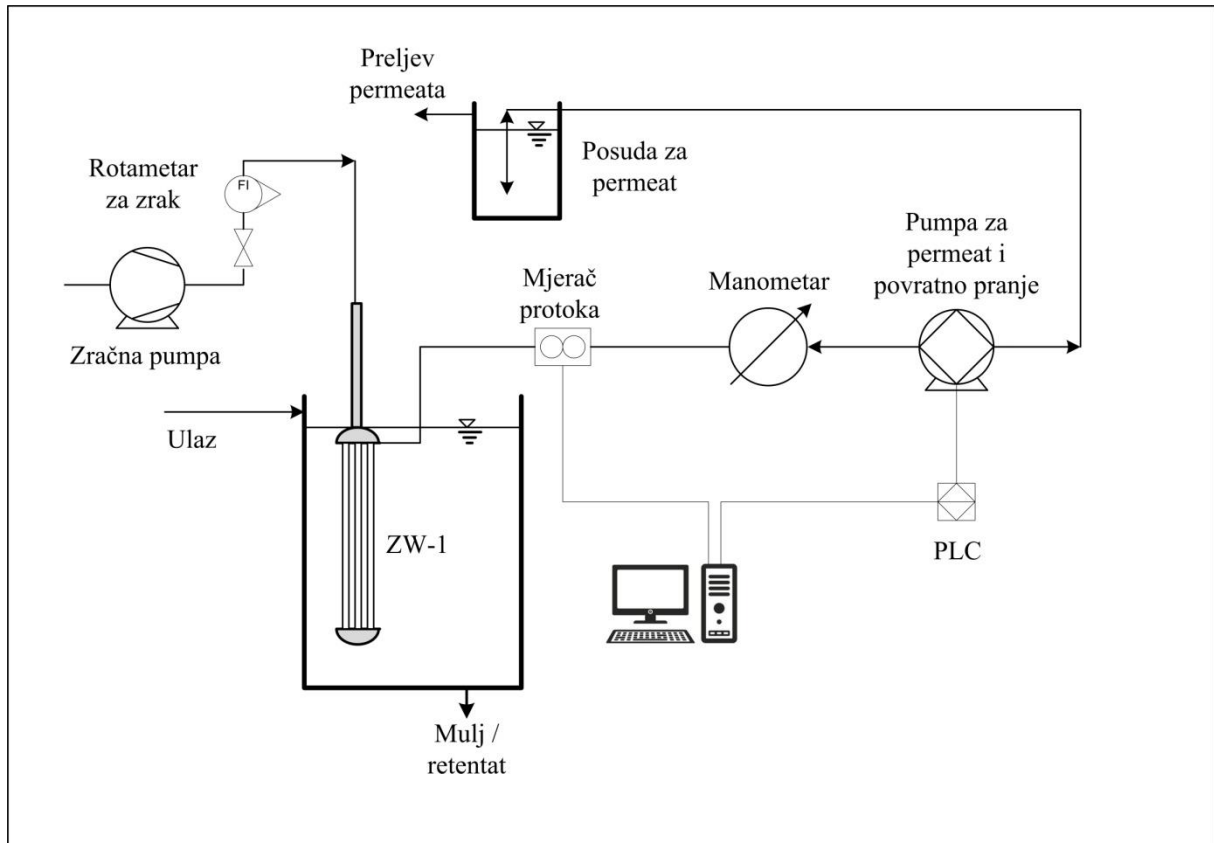
Sekundarna ili biološka obrada otpadnih voda obuhvaća različite biološke postupke u kojima se djelovanjem mikroorganizama uklanjaju otopljene organske i anorganske tvari te suspendirane čestice preostale nakon primarne obrade.¹⁴ Pročišćavanje se temelji na međudjelovanju suspenzija i aktivnog mulja kojeg tvore mikroorganizmi.¹⁵

Otpadna voda podvrgnuta je biološkoj obradi u SBR-u (2700 m³) gdje se obrada odvija u tri slijedna procesa: aeracija (1,5 h), miješanje (0,5 h) i precipitacija (1,5 h). Nakon ispuštanja pročišćene vode (0,5 h) reaktor je spreman za sljedeću šaržu otpadne vode, a višak aktivnog mulja odvodi se u spremnik mulja.¹

3.3. Ultrafiltracija

3.3.1. Aparatura za membransku obradu

Ispitivanja su provedena pomoću laboratorijskog uređaja s membranom u obliku šupljikavih vlakana radnog volumena od 5 L (Slika 3.).



Slika 3. Laboratorijski uređaj s membranom u obliku šupljikavih vlakana.

3.3.2. Membrana

U ovom radu korištena je UF membrana sa šupljim vlaknima, ZeeWeed 1 (ZW-1), proizvođača GE Water & Process Technologies (SAD). ZW-1 UF membrana nominalnog promjera od 0,02 μm i površine 0,047 m^2 koristi se za optimalno uklanjanje čestica, bakterija i virusa. Membrana pruža visoku mehaničku stabilnost i otpornost na razne kemikalije. Vanjska filtracija omogućuje jednoliku distribuciju protoka. Karakteristike ove membrane prikazane su u Tablici 1.

Tablica 1. Svojstva ispitivane membrane prema proizvođaču.¹⁶

svojstvo	
radni tlak [kPa]	-90 do 90
maksimalna temperatura [°C]	40
dozvoljena pH vrijednost	5,0-10,0
promjer pora [μm]	0,02
pH rang čišćenja	2,0-12,0
maksimalna koncentracija klora pri čišćenju [mg/L]	1,000
dozvoljeni fluks [m^3/dan]	55-110
materijal	polivinildenfluorid (PVDF)

Bitan korak u održavanju svojstva membranskog postupka je čišćenje membrane. Nakon svakog pokusa membrane su oprane s otopinom natrijevog hipoklorita koncentracije 250 mg/L. Sredstvo za čišćenje oksidira organske komponentne i nastaju funkcionalne skupine koje sadrže više kisika.¹⁷ Budući da su u obrađivanoj vodi mnogo zastupljenije organske tvari i da se fluks vrlo brzo povratio nije bilo potrebe za dodatnim sredstvima za čišćenje.

3.3.3. Postupak i uvjeti rada

Membranski postupak podijeljen je u tri faze. U prvoj fazi provedena je stabilizacija protoka membrane cirkuliranjem demineralizirane vode kroz uređaj 30 min pri radnom tlaku od 0,2 bar. U drugoj fazi kroz uređaj je 2 h cirkulirao SE. Na kraju, u trećoj fazi uslijedilo je čišćenje membrane sredstvom za čišćenje koje je cirkuliralo 20 min. Nakon završetka čišćenja kroz sustav je 30 min cirkulirala demineralizirana voda. Tijekom provedbe svakog eksperimenta protok se pratio s mjeračem protoka Cole Parmer (C3290843).

ZW-1 modul uronjen je u 5 L vode i permeat se prikupljao unutar vlakana. Smjer strujanja kod ovakvog tipa membrane naziva se izvana-unutra (engl. *inside-out*). Odmah na početku SE je obrađen sa ZW-1 UF membranom bez ikakvog čišćenja radi određivanja stupnja blokiranja. U daljnjim pokusima, kao čišćenje, koristili su se aeracija i povratno pranje, te njihove kombinacije. Za aeraciju se koristio konstantan protok zraka od 5 i 10 L/min, te periodičan protok u iznosu od 10 i 20 L/min s različitim vremenima uključene i isključene aeracije. U drugom dijelu pokusa koristilo se povratno pranje pri različitim tlakovima (0,2 i 0,4 bar) i vremenima trajanja. Zadnji dio istraživanja bile su različite kombinacije aeracije i povratnog pranja. Detaljne informacije o svim uvjetima rada dani su u Tablici 2.

Tablica 2. Radni uvjeti pojedinog uzorka.

uzorak	radni uvjeti
N	bez aeracije, bez povratnog pranja
Ak5	konstantna aeracija 5 L/min
Ak10	konstantna aeracija, 10 L/min
Ap10	periodična aeracija 10 L/min (10 min isklj., 1 min uklj.)
Ap20	periodična aeracija 20 L/min (10 min isklj., 1 min uklj.)
Ap20*	periodična aeracija 20 L/min (5 min isklj., 1 min uklj.)
BW_{0,2}	povratno pranje 0,2 bar (10 min isklj., 1 min uklj.)
BW_{0,2}Ap₂₀	povratno pranje 0,2 bar i aeracija 20 L/min (10 min isklj., 1 min uklj.)
BW_{0,4}	povratno pranje 0,4 bar (10 min isklj., 1 min uklj.)
BW_{0,2}Ap₂₀*	povratno pranje 0,2 bar (10 min isklj., 1 min uklj.) i aeracija 20 L/min (4,5 min isklj., 1 min uklj.)

3.3.4. Analitičke metode

Analize su napravljene prema standardnim metodama (APHA/AWWA/WEF, 1995.)¹⁸, koje uključuju mjerenje pH vrijednosti, mutnoće, električne provodnosti, KPK, BPK₅, IC-a, TC-a, DOC-a te koncentracije kationa (kalcijevih, magnezijevih, natrijevih, amonijevih i kalijevih iona) i aniona (fluoridnih, kloridnih, nitritnih, nitratnih, bromidnih, fosfatnih i sulfatnih iona). Mjerenja su uključivala određivanje navedenih parametara nakon obrade SBR-om i nakon membranske obrade.

pH vrijednosti i električna provodnost [κ , $\mu\text{S}/\text{cm}$] uzoraka mjerene su uz pomoć multimetra HandyLab 680 (SI Analytics, Njemačka).

Mutnoća [NTU] mjerena je turbidimetrom Turb 430 IR/ Set (WTW, Njemačka).

Za određivanje masenih koncentracija ugljika [mg C/L], TC-a, IC-a i DOC-a korišten je analizator ugljika TOC-V_{ws} (Shimadzu, Japan). Na temelju vrijednosti TC-a i IC-a dobivena je vrijednost DOC-a ($\text{DOC} = \text{TC} - \text{IC}$). Uzorci za analizu DOC-a te koncentracije kationa i aniona filtrirani su kroz celulozno acetatne filtre ChromafilXtra CA-45/25 (Macherey-Nagel, Njemačka) veličine pora 0,45 μm .

Pomoću ionskog kromatografa DIONEX ICS-3000 (ThermoFischerScientific, SAD) provedena je kvalitativna i kvantitativna analiza kojim je određena prisutnost kationa (Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ i Mg^{2+}) i aniona (F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Br^- , NO_2^- , Cl^- i PO_4^{3-}).

KPK i BPK₅ vrijednosti određene su na spektrofotometru DR 3900 (Hach Lange, Njemačka). Kivete s uzorkom kojim je određivan KPK prethodno su stavljane u termostat HT 200S (Hach Lange, Njemačka) i grijane 15 min na 170°C. Prije određivanja BPK₅ bilo je potrebno aerirati vodu 2 dana i ostaviti uzorke 5 dana u inkubatoru TC 135S (Lovinbond, Njemačka).

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Sekundarni efluent RP-a

RP otpadna voda obrađena je u SBR-u gdje je djelovanjem mikroorganizama došlo do razgradnje organskih tvari.

Budući da se u pokusima koristio realni uzorak, prije svakog eksperimenta analizirana je ulazna otopina zbog mogućih promjena uslijed nehomogenosti, razgradnje te mogućeg taloženja, te su parametri sekundarnog efluenta prikazani u Tablicama 3-5.

Tablica 3. Fizikalno-kemijski parametri sekundarnog efluenta nakon obrade u SBR-u, sa srednjim vrijednostima i standardnom devijacijom (S.D.).

uzorak	pH	KPK mg/L	BPK mg/L	κ $\mu\text{S/cm}$	mutnoća NTU	TC mg/L	IC mg/L	DOC mg/L
N	6,26	98,7	-	1705	5,80	34,15	4,59	29,56
Ak ₅	6,22	108	20	1694	5,65	41,97	8,54	33,43
Ak ₁₀	6,26	106	-	1692	4,39	38,70	6,86	31,84
Ap ₁₀	6,29	174	-	1671	23,54	45,22	8,34	36,88
Ap ₂₀	6,29	160	-	1683	18,34	43,53	7,16	36,37
Ap ₂₀ *	6,31	162	-	1699	17,14	51,78	7,21	44,57
BW _{0,2}	6,32	139	-	1680	10,26	40,46	4,26	36,20
BW _{0,2} Ap ₂₀	6,31	207	-	1692	27,0	48,33	7,21	41,12
BW _{0,4}	6,15	116	-	1694	8,46	41,13	8,65	32,48
BW _{0,2} Ap ₂₀ *	6,16	124	-	1698	5,26	43,49	8,99	34,50
srednja v.	6,26	140	20	1691	12,58	42,88	7,18	35,69
S.D.	0,06	35,4	-	10,1	8,29	4,93	1,63	4,47

S.D. – standardna devijacija (N=10)

Prosječan pH iznosio je $6,26 \pm 0,06$, KPK $140 \pm 35,4$ mg/L, provodnost $1691 \pm 10,1$ $\mu\text{S/cm}$, mutnoća $12,58 \pm 8,29$ NTU, a TC $42,88 \pm 4,93$, IC $7,18 \pm 1,63$ te DOC

35,69±4,47 mg/L. Iz dobivenih vrijednosti uočava se da unutar dva tjedna, kroz koja su provedena mjerenja, nije došlo do značajnih promjena parametara sekundarnog efluenta što znači da je ulazna otopina bila stabilna.

U Tablici 4. prikazane su prosječne koncentracije aniona u ulaznoj otopini. Prosječna koncentracija nitrita iznosila je 645,0 ±12,4, bromida 3,2±0,9, nitrata 10,4±1,0 te sulfata 42,1±12,9 mg/L. U ulaznoj otopini nije uočena prisutnost fosfata.

Tablica 4. Koncentracije anioni prisutnih u SE-u nakon obrade u SBR-u sa srednjim vrijednostima i standardnom devijacijom (S.D.).

uzorak	nitrit mg/L	bromid mg/L	nitrat mg/L	fosfat mg/L	sulfat mg/L
N	639,8	4,7	9,8	0	40,8
Ak5	659,2	0	9,7	0	42,6
Ak10	656,8	3,4	9,4	0	42,7
Ap10	646,1	1,9	9,8	0	41,7
Ap20	651,5	3,6	10,5	0	13,9
Ap20*	650,0	2,8	10,1	0	41,1
BW0,2	629,5	3,5	13,2	0	40,9
BW0,2Ap20	629,2	3,3	10,2	0	71,5
BW0,4	630,9	1,9	9,9	0	41,9
BW0,2Ap20*	637,9	3,6	10,9	0	41,1
srednja v.	645,0	3,2	10,4	0	42,1
S.D.	12,4	0,9	1,0	0	12,9

S.D. – standardna devijacija (N=10)

U Tablici 5. prikazane su prosječne koncentracije kationa prisutnih u ulaznoj otopini. Prosječna koncentracija natrija iznosila je 221,9±130,0, amonijaka 21,8±6,9, kalija 58,2±1,8, magnezija 13,5±1,3 te kalcija 27,7±6,0 mg/L.

Tablica 5. Koncentracije kationa prisutnih u SE-u nakon obrade u SBR-u sa srednjim vrijednostima i standardnom devijacijom (S.D.).

uzorak	natrij mg/L	amonijak mg/L	kalij mg/L	magnezij mg/L	kalcij mg/L
N	177,8	23,6	58,8	14,9	29,2
Ak₅	177,7	22,4	57,8	13,6	29,7
Ak₁₀	188,8	22,4	57,5	13,6	30,2
Ap₁₀	180,3	23,1	56,7	14,7	30,4
Ap₂₀	613,3	2,5	61,1	10,2	10,1
Ap₂₀*	181,9	23,5	59,7	14,6	31,8
BW_{0,2}	186,3	23,1	60,7	12,9	27,8
BW_{0,2}Ap₂₀	179,6	31,2	58,6	14,3	30,1
BW_{0,4}	177,9	23,4	55,8	13,2	28,7
BW_{0,2}Ap₂₀*	201,2	22,8	57,4	13,2	28,2
srednja v.	221,9	21,8	58,2	13,5	27,7
S.D.	130,0	6,9	1,8	1,3	6,0

S.D. – standardna devijacija (N=10)

Za katione i anione je također vidljivo da nije došlo do velikih odstupanja tijekom izrade ovog rada, osim za uzorak **Ap₂₀** gdje vrijednosti za natrij, amonijak i kalcij značajno odstupaju od ostalih. Za navedene koncentracije najvjerojatnije je došlo do eksperimentalne pogreške koja se trenutno ne može objasniti.

4.2. Sekundarni efluent RP-a nakon ZW-1 membrane

U laboratorijskom uređaju sa šupljim vlaknima sekundarni efluent obrađivan je pomoću ZW-1 UF membrane, s ili bez upuhivanja zraka te s ili bez povratnog pranja. Svojstva sekundarnog efluenta nakon obrade, odnosno izlazne struje prikazani su u Tablicama 6-8.

Tablica 6. Fizikalno-kemijski parametri sekundarnog efluenta nakon ZW-1 membrane.

uzorak	pH	KPK mg/L	BPK ₅ mg/L	κ $\mu\text{S/cm}$	mutnoća NTU	TC mg/L	IC mg/L	DOC mg/L
N	6,49	75,0	<5	1652	0,01	31,21	5,54	25,67
Ak₅	6,92	81,10	<5	1636	0,20	26,73	1,92	24,81
Ak₁₀	6,95	77,20	5	1644	0,01	27,06	1,92	25,14
Ap₁₀	6,77	82,19	6	1648	0,01	31,45	4,05	27,40
Ap₂₀	6,85	87,40	5	1652	0,04	30,49	2,89	27,60
Ap₂₀*	6,89	60,10	6	1629	0,21	29,19	2,61	26,58
BW_{0,2}	6,31	90,10	9	1638	0,07	33,72	5,67	28,05
BW_{0,2}Ap₂₀	6,79	85,10	6	1633	0,06	30,84	3,04	27,80
BW_{0,4}	6,39	79,80	7	1596	0,03	31,68	5,94	25,74
BW_{0,2}Ap₂₀*	6,76	84,70	8	1648	0,03	30,32	2,59	27,73

Nakon obrade sekundarnog efluenta došlo je smanjenja organskog opterećenja, kroz smanjenje KPK do 62,90 %, BPK₅ do 55,00 %, TC-a do 43,63 %, IC-a do 77,50 % te DOC-a do 40,35 %. Najmanje smanjenje (do 4,12 %) primjećuje se kod električne provodnosti što je bilo i za očekivati s obzirom da UF membrana nema visoku selektivnost za soli. pH vrijednost je i dalje ostala u neutralnom području. ZW-1 membrana pokazala je najveće smanjenje za mutnoću u iznosu >99,30 % (osim za **Ak₅** gdje je iznosilo 96,46 %). Takvo visoko smanjenje

mutnoće objašnjava se sa glavnom upotrebom UF membrana, a to je uklanjanje suspendiranih čestica.

Iz Tablice 7. gdje su prikazane koncentracije aniona prisutnih u SE-u nakon obrade ZW-1 membranom, u odnosu na ulaznu otopinu, uočava se smanjenje. U uzorku **BW_{0,2}Ap₂₀** uočena je prisutnost fosfata.

Tablica 7. Koncentracija aniona prisutnih u sekundarnom efluentu nakon ZW-1 membrane.

uzorak	nitrit mg/L	bromid mg/L	nitrat mg/L	fosfat mg/L	sulfat mg/L
N	606,4	3,3	9,3	0	40,1
Ak ₅	607,7	3,2	8,6	0	39,2
Ak ₁₀	612,8	2,9	8,6	0	38,1
Ap ₁₀	390,6	0	5,2	0	17,3
Ap ₂₀	620,3	3,2	9,6	0	41,0
Ap ₂₀ *	614,1	2,9	9,1	0	40,3
BW _{0,2}	605,7	2,8	12,3	0	40,6
BW_{0,2}Ap₂₀	601,3	3,1	9,9	2,2	38,3
BW _{0,4}	366,5	0	6,0	0	16,2
BW_{0,2}Ap₂₀*	611,6	1,9	10,5	0	39,4

Obradom sekundarnog efluenta došlo je do smanjenja koncentracije pojedinih aniona: nitrita do 8,06 %, bromida do 21,64 %, nitrata do 11,35 % te sulfata do 11,11 %.

Iz Tablice 8. gdje su prikazane koncentracije kationa prisutnih u SE-u nakon obrade ZW-1 membranom, u odnosu na ulaznu otopinu, također se uočava smanjenje.

Tablica 8. Koncentracije kationa prisutnih u sekundarnom efluentu nakon ZW-1 membrane.

uzorak	natrij mg/ L	amonijak mg/ L	kalij mg/ L	magnezij mg/ L	kalcij mg/ L
N	171,9	22,9	55,9	13,8	28,8
Ak₅	171,1	21,6	53,3	12,8	28,6
Ak₁₀	172,7	23,1	56,4	15,5	28,1
Ap₁₀	171,7	23,1	57,3	12,5	27,5
Ap₂₀	172,3	22,7	56,3	13,1	28,3
Ap₂₀*	172,2	23,2	55,5	13,7	28,6
BW_{0,2}	171,9	22,6	55,3	12,7	27,6
BW_{0,2}Ap₂₀	171,4	23,0	54,9	16,6	27,3
BW_{0,4}	166,5	21,2	52,7	12,3	27,3
BW_{0,2}Ap₂₀*	170,8	22,6	59,3	13,6	28,6

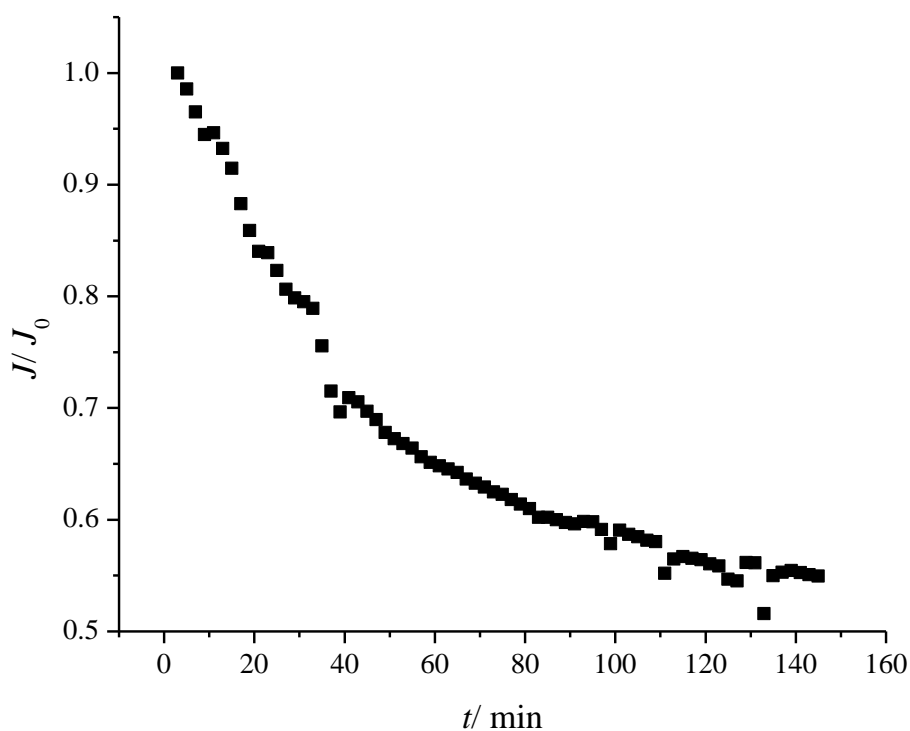
Obradom sekundarnog efluenta došlo je do smanjenja koncentracije pojedinih kationa: natrija do 8,49 %, amonijaka do 8,22 %, kalija do 8,85 %, magnezija do 7,65 % te kalcija do 9,88 %. U uzorcima, kako u ulaznoj struji tako i u izlaznoj, nisu prisutni fluoridni, kloridni te litijevi ioni.

U Tablici 9. prikazani su faktori separacije za parametre koji se smatraju relevantnim pokazateljima učinkovitosti obrade (KPK, mutnoća i DOC). Za KPK najveći separacijski faktor iznosi 62,90 %, a za DOC 40,35 %, oba za uzorak **Ap₂₀***. Jedna od glavnih zadaća UF membrana, uklanjanje suspendiranih tvari, potvrđena je s velikim smanjenjem mutnoće koja je iznosila >99,30 %, osim za **Ak₅** gdje je iznosila 96,46 %.

Tablica 9. Faktori separacije KPK, mutnoće i DOC-a SE nakon ZW-1 membrane.

uzorak	N	A _{k5}	A _{k10}	A _{p10}	A _{p20}	A _{p20*}	BW _{0,2}	BW _{0,2} A _{p20}	BW _{0,4}	BW _{0,2} A _{p20*}
R_{KPK} /%	24,01	24,91	27,17	52,76	45,38	62,90	35,18	58,89	31,21	31,69
R_{mutn.} /%	99,83	96,46	99,77	99,96	99,80	98,76	99,30	99,76	99,62	99,43
R_{DOC} /%	13,15	25,79	21,02	25,69	24,10	40,35	22,52	32,41	20,75	19,62

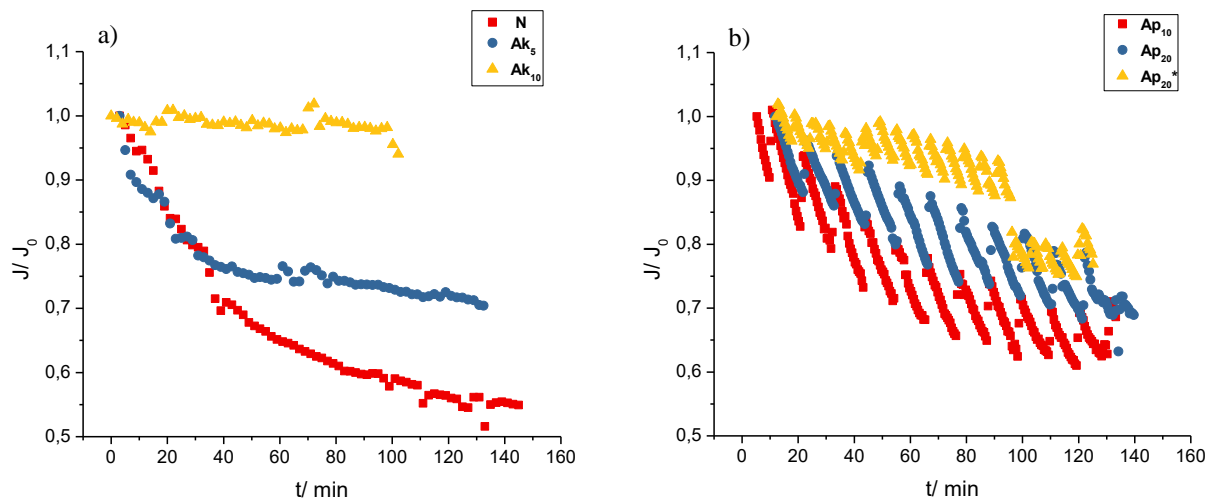
Na Slici 4. prikazana je normalizirana ovisnost protoka o vremenu za uzorak N (bez aeracije i povratnog pranja). Iz te slike uočava se kontinuirani pad protoka tijekom 2 h obrade SE, te je u tom vremenu došlo do pada protoka u iznosu od 45 %.



Slika 4. Normalizirana ovisnost protoka o vremenu za uzorak N.

Pred kraj obrade SE lagano dolazi do stabilizacije protoka, međutim vidljivo je da je taj protok znatno manji od početne vrijednosti. Do pada protoka došlo je zbog blokiranja membrane zagađivalima te je jasno da postoji potreba za optimizacijom radnih uvjeta i primjene različitih strategija kontrole blokiranja poput poboljšanja hidrodinamičkih uvjeta (aeracije) ili povratnog pranja.

Na Slici 5. prikazane su normalizirane ovisnosti protoka o vremenu za uzorke **Ak₅** i **Ak₁₀** koji su obrađivani u uvjetima konstante aeracije (5 i 10 L/min) te za **Ap₁₀**, **Ap₂₀** i **Ap₂₀*** koji su obrađivani u uvjetima periodične aeracije (10 i 20 L/min).



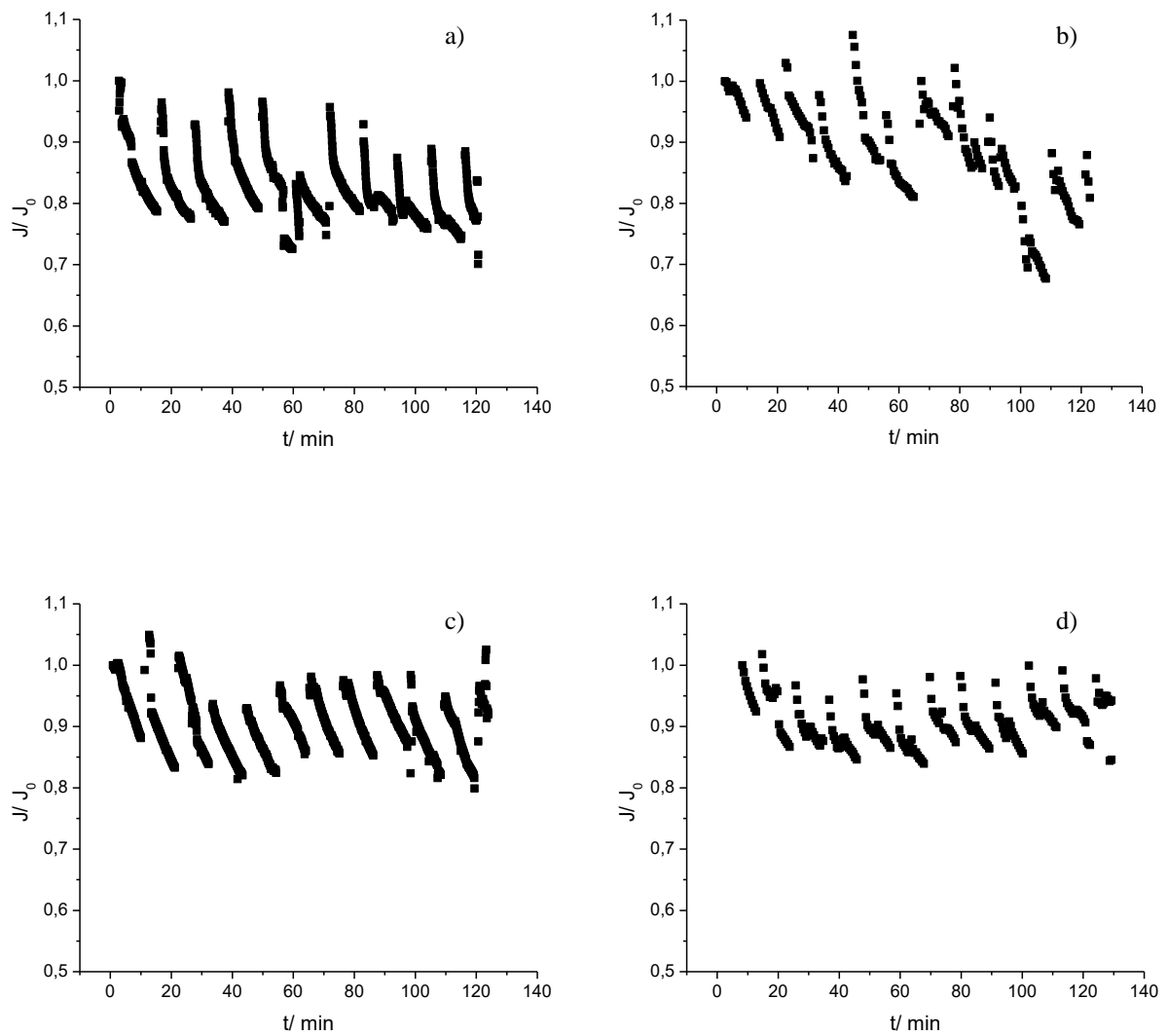
Slika 5. Normalizirana ovisnost protoka o vremenu za uzorke: a) **Ak₅** i **Ak₁₀**; b) **Ap₁₀**, **Ap₂₀** i **Ap₂₀***.

Usporedbom normalizacijskih krivulja uzoraka **Ak₅** i **Ak₁₀** (Slika 5.a) uočava se da uzorak **Ak₅** pokazuje pad protoka (30%) uzrokovan blokiranjem membrane, dok je prilikom obrade uzorka **Ak₁₀** protok kroz cijeli period ostao relativno konstantan. Iz toga se može zaključiti da je konstantna aeracija brzine 10 L/min učinkovitija u sprječavanju blokiranja membrane od brzine 5 L/min. Pokusi konstantne aeracije nisu rađeni pri protoku zraka 20 L/min s obzirom da je pri brzini aeriranja 10 L/min protok bio konstantan i nije došlo do

pada protoka. Uzorci **Ap₁₀**, **Ap₂₀** i **Ap₂₀*** obrađivani su u uvjetima periodične aeracije gdje se za uzorke **Ap₁₀** i **Ap₂₀** aeracija primjenjivala svakih 10 min u trajanju od 1 min, a za uzorak **Ap₂₀*** svakih 5 min u trajanju od 1 min. Kod sva tri uzorka blokiranje membrane je ponovno uzrokovalo pad protoka. Na početku svake aeracije došlo je do trenutačnog i kratkotrajnog povećanja protoka, budući da je on i dalje nastavio padati. Ukoliko se usporede **Ap₁₀** i **Ap₂₀** može se primijetiti da je pri većoj brzini periodične aeracije ukupan pad protoka manji za 10 % što je i razumljivo s obzirom da je pri pokusima konstantne aeracije dokazano da je blokiranje manje pri većoj brzini aeriranja. S obzirom da povrat protoka nije bio zadovoljavajući ispitalo se rjeđe aeriranje pri najvećem protoku zraka (20 L/min) odnosno pokus **Ap₂₀***. Prilikom obrade uzorka **Ap₂₀*** došlo je do pogreške mjerenja (promjena tlaka) zbog čega su na grafu vidljiva odstupanja. Bez obzira na vidljivu pogrešku tijekom eksperimenta može se primijetiti da je tendencija pada protoka bila manja od ostalih pokusa prikazanih na Slici 5.b.

Dakle, periodična aeracija **Ap₂₀** i konstantna **Ak₅** pokazale su sličan završni pad protoka, dok je **Ak₅** malo bolji od **Ap₁₀**. S obzirom na sve prikazane rezultate konstantne i periodične aeracije rezultati su pokazali da je najučinkovitija metoda čišćenja konstantna aeracija brzinom 10 L/min.

Normalizacijske krivulje uzoraka **BW_{0,2}** i **BW_{0,4}** (Slika 6. a i b) dobivene su obradom uz primjenu povratnog pranja (0,2 i 0,4 bar), a za uzorke **BW_{0,2}Ap₂₀** i **BW_{0,2}Ap₂₀*** (Slika 6. c i d) obradom uz primjenu povratnog pranja (0,2 bar) i periodične aeracije (20 L/min) svakih 10, odnosno 4,5 min u trajanju od 1 min.



Slika 6. Normalizirana ovisnost protoka o vremenu za uzorke: a) $BW_{0,2}$; b) $BW_{0,4}$;
c) $BW_{0,2Ap20}$; d) $BW_{0,2Ap20^*}$.

Svi uzorci pokazuju pad protoka između početka aeracije i povratnog pranja. Općenito gledano, protok je prilikom svih mjerenja ostao relativno konstantan što upućuje na slabo membransko blokiranje. Iz dobivenih krivulja uočava se da, ukoliko se primjenjuje povratno pranje, nije potrebna aeracija jer uzrokuje dodatni ekonomski trošak, a značajne razlike među rezultatima nema.

U odnosu na uzorak **N**, rezultati dobiveni obradom u uvjetima povratnog pranja pokazali su veću učinkovitost u smanjenju blokiranja membrane, u smislu manjeg pada protoka. Također, obrada uz povratno pranje uzrokovala je manji pad protoka, odnosno manje blokiranje, u odnosu na obradu uz samo aeraciju, osim za uzorak **Ak10** čija se obrada pokazala najučinkovitija.

Na početku obrade sekundarnog efluenta (0 – 1 h) u većini slučajeva došlo je do pada protoka, odnosno fluksa, većeg ili manjeg intenziteta. U uvjetima pri kojima je došlo do pada, nakon početnog smanjenja, protok je do kraja obrade ostao relativno konstantan. Takav pad protoka pripisuje se membranskom blokiranju. Na temelju karakteristika obrađivane vode i hidrodinamičkih uvjeta može se zaključiti da je do blokiranja membrane došlo zbog stvaranja kolača. Nakon čišćenja membrane (demineraliziranom vodom i sredstvom za čišćenje) protok se vratio na početne vrijednosti iz čega se zaključuje da je blokiranje membrane reverzibilno.

5. ZAKLJUČCI

U ovom radu provedena je optimizacija radnih uvjeta s ciljem ublažavanja blokiranja UF membrane sa šupljim vlaknima prilikom obrade sekundarnog efluenta postrojenja za obradu nusproizvoda životinjskog podrijetla te njezino čišćenje. Na temelju provedenog ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

1. Obradom SE-a ZW-1 membranom postignuto je smanjenje organskog (KPK do 62,90 %, BPK₅ do 55 %, TC do 43,63 %, IC do 77,50 % te DOC do 40,35 %) i anorganskog opterećenja (električna provodnosti do 4,12 %, kationi >7,65 % i anioni >8,06 %). pH vrijednost približila se više neutralnom području (porast do 10,12 %) dok se mutnoća otopine značajno smanjila (do 99,96 %).
2. S obzirom na hiperboličnu, odnosno nelinearnu krivulju, do pada protoka prilikom obrade došlo je zbog membranskog blokiranja. Na temelju karakteristika obrađivane vode i hidrodinamičkih uvjeta pretpostavlja se da je do blokiranja membrane došlo zbog stvaranja kolača. Nakon čišćenja membrane (demineraliziranom vodom i sredstvom za čišćenje) protok se vratio na početne vrijednosti iz čega se zaključuje da je blokiranje membrane reverzibilno.
3. Na temelju dobivenih parametara, najučinkovitiji uvjeti za obradu uključuju konstantnu aeraciju (10 L/min) pri kojoj je protok ostao konstantan, odnosno blokiranje je minimalno, ili kod periodičke istovremene aeracije (20 L/min) i povratnog pranja (0,2 bar). Ukoliko se gleda s ekonomskog stajališta, najmanje energije zahtijeva obrada koja uključuje samo povratno pranje (0,2 bar) pri kojoj je protok ostao konstantan te su dobiveni parametri relativno zadovoljavajući.

6. LITERATURA

1. Racar, M., Dolar, D., Špehar, A., Košutić, K., Application of UF/NF/RO membranes for treatment and reuse of rendering plant wastewater, *Process Safety and Environmental Protection*, **105** (2017) 386–392.
2. Racar, M., Dolar, D., Špehar, A., Kraš A., Košutić, K., Optimization of coagulation with ferric chloride as a pretreatment for fouling reduction during nanofiltration of rendering plant secondary effluent, *Chemosphere*, **181** (2017) 485–491.
3. Racar, M., Dolar, D., Košutić, K., Chemical cleaning of flat sheet ultrafiltration membranes fouled by effluent organic matter, *Separation and Purification Technology*, **188** (2017) 140–146.
4. Regula, C., Carretier, E., Wyart, Y., Gésan-Guiziou, G., Vincent, A., Boudot, D., Moulin, P., Chemical cleaning/disinfection and ageing of organic UF membranes: A review, *Water Research*, **56** (2014) 325–365.
5. Mayer, D., Svjetske zalihe vode na početku XXI. stoljeća, u: Dekanić, I., Lay, V., *Geopolitički aspekti nafte i vode*, Zagreb, (2008) 152.
6. <https://geek.hr/znanost/clanak/statistika-rezerva-vode-na-zemlji/#ixzz5Cfehh0QG> (pristup 13. travnja 2018.).
7. Dolar, D., Utjecaj poroznosti i ostalih karakteristika NF/RO membrana na njihovu separacijsku djelotvornost pri obradi voda, Doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2009.
8. <http://www.unwater.org/water-facts/quality-and-wastewater/> (pristup 14. travnja 2018.).
9. Košutić, K., Membranske tehnologije obrade vode, zbirka nastavnih tekstova, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, str. 3–4; 90–92.

10. Cheng, X., Liang, H., Ding, A., Qu, F., Shao, S., Liu, B., Wang, H., Wu, D., Li, G., Effects of pre-ozonation on the ultrafiltration of different natural organic matter (NOM) fractions: Membrane fouling mitigation, prediction and mechanism, *Journal of Membrane Science* **505** (2016) 15–25.
11. American Water Works Association, Microfiltration and ultrafiltration membranes for drinking water, *Manual of water supply practices–M53*, Denver, Colorado, 2005.
12. Neubrand, W., Vogler, S., Ernst, M., Jekel, M., Lab and pilot scale investigations on membrane fouling during the ultrafiltration of surface water, *Desalination*, **250** (2010) 968–972.
13. Tehničko – tehnološko rješenje postojećeg postrojenja Agroproteinka d.d., Rev 1, (2013), Zagreb, str. 14-15.
14. Biološka obrada otpadnih voda, *Meso*, Vol. X (2008) ožujak - travanj br. 2.
15. Briški, F., Zaštita okoliša, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu i Element d.o.o., Zagreb, 2016., str. 87–103.
16. <https://www.lenntech.com/Data-sheets/GE-Osmonics-ZeeWeed-1000-Module-L> (pristup 13. travnja 2018.).
17. Li, N.N., Fane, A.G., Ho, W.S.W., Matsuura, T., *Advanced membrane technology and applications*, Wiley, New Jersey, 2008., str. 955.
18. APHA/AWWA/WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Washington DC, 1995.

7. SAŽETAK

Autori: Andrea Milinković, Ivana Šarić

Naslov rada: Optimizacija aeracije i povratnog pranja tijekom UF sekundarnog efluenta postrojenja za obradu nusproizvoda životinjskog podrijetla

Primjena membranskih procesa može smanjiti potrošnju vode u industriji, utjecaj na okoliš te operativne troškove. Međutim, tijekom obrade sekundarnog efluenta (SE) prisutnost organske tvari uzrokuje blokiranje membrana te je membrane potrebno redovito čistiti. Središnji cilj ovoga rada bila je optimizacija radnih uvjeta s ciljem ublažavanja blokiranja membrane pomoću aeracije i povratnog pranja prilikom obrade SE postrojenja za obradu nusproizvoda životinjskog podrijetla (RP) te njezino čišćenje kemijskim sredstvima.

Obradom SE-a ZW-1 membranom postignuto je smanjenje organskog (KPK do 62,90 %, BPK₅ do 55 %, TC do 43,63 %, IC do 77,50 % te DOC do 40,35 %) i anorganskog opterećenja (električna provodnosti do 4,12 %, kationi >7,65 % i anioni >8,06 %). pH vrijednost približila se više neutralnom području (porast do 10,12 %) dok se mutnoća otopine značajno smanjila (do 99,96 %). Tijekom obrade SE-a, pri određenim uvjetima došlo je do reverzibilnog membranskog blokiranja stvaranjem kolača koje se očitovalo kroz pad protoka membrane. Kemijskim čišćenjem nakon obrade protok membrane vratio se na početne vrijednosti.

Konstantna aeracija (10 L/min) te istovremena aeracija i povratno pranje (20 L/min, 0,2 bar) određeni su kao najoptimalniji uvjeti obrade. S ekonomskog stajališta najprihvatljiviji uvjeti obrade uključuju samo povratno pranje (0,2 bar).

Ključne riječi: ultrafiltracija, aeracija, povratno pranje, membransko blokiranje, čišćenje

8. SUMMARY

Authors: Andrea Milinković, Ivana Šarić

Title: Optimization of aeration and backwash during the UF of rendering plant secondary effluent

Membrane processes can reduce industrial water consumption, environmental impact, and operating costs. However, during the treatment of secondary effluent (SE) the presence of organic matter causes membrane fouling which requires regular cleaning. The main objective of this paper was to optimize working conditions in order to mitigate membrane fouling by means of aeration and backwash during the processing of rendering plant (RP) SE and its chemical cleaning.

Processing of SE with ZW-1 membrane resulted in a the reduction of organic (KPK up to 62.90 %, BPK₅ up to 55 %, TC up to 43.63 %, IC up to 77.50 %, and DOC up to 40.35 %) and inorganic loads (electric conductivity up to 4.12 %, cations >7,65 % and anions >8,06 %). The pH value was closer to the neutral (increase up to 10.12 %) while the turbidity of the solution significantly decreased (up to 99.96%). During the processing of SE, reversible membrane fouling occurred by cake layer formation visible as membrane flux decline. After chemical cleaning the membrane flux returned to its initial values.

Constant aeration (10 L/min) and periodical simultaneous aeration and backwash (20 L/min, 0.2 bar) were defined as the optimal processing conditions. From the economic point of view, the most acceptable processing conditions were periodic backwash (0.2 bar).

Key words: ultrafiltration, aeration, backwash, membrane fouling, cleaning

9. ŽIVOTOPISI

Andrea Milinković rođena je 21. veljače 1995. u Vinkovcima. U Vinkovcima je 2009. godine završila OŠ Ivan Mažuranić, a potom opći smjer Gimnazije M. A. Reljković 2013. godine. Iste godine upisala je studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije koji je završila 2016. godine obranom rada na temu „*Priprava novih derivata kumarina Pd-kataliziranim reakcijama i njihova strukturna karakterizacija*“ te stekla titulu prvostupnice primijenjene kemije. U rujnu iste godine upisala je diplomski studij Primijenjene kemije, modul Primijenjena organska kemija na kojem je trenutno druga godina. Na Institutu Ruđer Bošković, Zavod za organsku kemiju i biokemiju odradila je stručnu praksu u razdoblju od 15.05. do 29.06. 2016. godine.

Ivana Šarić rođena je u Livnu 23.12.1994. Osnovnoškolsko obrazovanje završila je u OŠ Ivan Goran Kovačić u Livnu, a srednjoškolsko obrazovanje u SŠ Ban Josip Jelačić u Zaprešiću. 2013. godine upisala je studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, koji je završila 2017. godine obranom rada na temu „*Priprema tankoslojne referentne elektrode*“ te stekla titulu prvostupnice primijenjene kemije. Iste godine u rujnu upisala je diplomski studij Primijenjene kemije, te odabrala modul Primijenjena organska kemija, a trenutno je prva godina istoimenog diplomskog studija. Stručnu praksu odradila je u prosincu 2016. godine u Ini. 2015. godine radila je kao demonstratorica na vježbama na Zavodu za opću i anorgansku kemiju.