

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Maja Farkaš, Nevena Milčić

Oporaba kafilerijske otpadne vode za navodnjavanje hibridnim  
postupkom koagulacije, pješčane filtracije i ultrafiltracije

Zagreb, 2017.

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 2016./2017.



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 Davora Dolara*



REPUBLIKA HRVATSKA  
MINISTARSTVO ZAŠTITE  
OKOLIŠA I ENERGETIKE



ministarstvo  
znanosti  
obrazovanja i  
sporta



FOND ZA ZAŠTITU OKOLIŠA I  
ENERGETSKU UČINKOVITOST



**HRZZ**  
Hrvatska zaklada  
za znanost

## Popis pokrata i simbola

$a$  – aktivitet, [mol kg<sup>-1</sup>]

$A$  – radna površina membrane, [m<sup>2</sup>]

ANOVA – analiza varijance, engl. *Analysis of variance*

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

BPK – biokemijska potrošnja kisika, [mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>]

BPK<sub>5</sub> – biokemijska potrošnja kisika unutar 5 dana, [mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>]

$c$  – množinska koncentracija, [mol L<sup>-1</sup>]

DOC – otopljeni organski ugljik, engl. *Dissolved organic carbon*, [mg C L<sup>-1</sup>]

$E$  – električni potencijal, [V]

FAO – Organizacija za prehranu i poljoprivredu, engl. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*

IC – anorganski ugljik, engl. *Inorganic carbon*, [mg C L<sup>-1</sup>]

$J$  – fluks [L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>]

$k$  – korekcijski faktor viskoznost i gustoće na 25 °C

KOV – kafilerijska otpadna voda

KPK – kemijska potrošnja kisika, [mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>]

$m$  – masa permeata, [g]

MDK – maksimalno dozvoljena koncentracija, [mg L<sup>-1</sup>]

MF – mikrofiltracija

MIR – srednji infracrveni spektar, engl. *Middle-Infrared*

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

NF – nanofiltracija

O – optimizacija

$p$  – tlak, [bar]

$PR$  – protok, [g h<sup>-1</sup>]

$R^2$  – korelacijski koeficijent

RO – reverzna osmoza

RSM – metoda odzivnih površina, engl. *Response surface methodology*

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

SE – sekundarni efluent

S.D. – standardna devijacija

$T$  – temperatura, [°C]

$t$  – vrijeme sakupljanja permeata, [h]

TC – ukupni ugljik, engl. *Total carbon*, [mg C L<sup>-1</sup>]

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

UF – ultrafiltracija

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

$\gamma$  – masena koncentracija, [mg L<sup>-1</sup>]

$\Delta W_{SLV}$  – slobodna energija površine membrane po površini u mediju V, [J m<sup>-2</sup>]

$\theta_C$  – kontaktni kut, [°]

$\kappa$  – električna provodnost, [ $\mu$ S cm<sup>-1</sup>]

$\rho$  – gustoća, [kg m<sup>-3</sup>]

# SADRŽAJ RADA

1. UVOD .....	1
2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA .....	2
2.1. Opći ciljevi rada.....	2
2.2. Specifični ciljevi rada .....	7
3. MATERIJALI I METODE .....	13
3.1. Kafilerijska otpadna voda i sekundarni efluent .....	13
3.2. Postupak obrade.....	13
3.2.1. Sekvencijalni šaržni reaktor .....	14
3.2.2. Koagulacija i flokulacija .....	14
3.2.3. Pješčani filter .....	15
3.2.4. Ultrafiltracija.....	15
3.3. Analitičke metode.....	18
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	21
4.1. Kafilerijska otpadna voda.....	21
4.2. Sekvencijalni šaržni reaktor.....	23
4.3. Koagulacija i flokulacija.....	24
4.4. Karakterizacija membrana .....	28
4.4. Obrada sekundarnog efluenta ultrafiltracijom .....	32
4.5. Obrada sekundarnog efluenta koagulacijom, pješčanim filtrom i ultrafiltracijom.....	34
4.6. Membransko blokiranje .....	38
5. ZAKLJUČCI.....	42
6. ZAHVALE .....	44
7. POPIS LITERATURE .....	45
8. SAŽETAK.....	52
9. SUMMARY .....	53
10. ŽIVOTOPISI.....	54

## 1. UVOD

Pročišćavanje i ponovna upotreba otpadne vode, jednom riječju oporaba, prakticira se još od antičkih vremena,<sup>1</sup> a s kraja srednjeg vijeka ta se praksa nastavlja u brojnim europskim zemljama poput Velike Britanije, Francuske, Španjolske i drugih.<sup>2</sup> Međutim, upotreba djelomično pročišćene otpadne vode nerijetko je dovođila do ozbiljnih zdravstvenih posljedica te negativnog učinka na okoliš. Danas oporaba vode igra sve veću ulogu u svijetu budući da je potreba za vodom sve veća. Industrijalizacija i prirast stanovnika, posebno u gradovima, utječu na povećanu potrebu za pitkom vodom, uz nastajanje većih količina otpadnih voda, a istovremeno izvori svježje vode sve se više iscrpljuju te su izloženi brojnim onečišćenjima.<sup>3</sup> Uz to, smatra se da će klimatske promjene dovesti do opasno niskih razina zaliha vode, već sada nastali ekstremni vremenski uvjeti poput poplava, oluja i suša u velikoj mjeri pogađaju sektore poljoprivrede, vodoprivrede i energetike diljem svijeta.<sup>4,5</sup>

Primarni sektor na čelu s poljoprivredom čini kamen temeljac ekonomskog i društvenog sustava jer je njegova zadaća opskrbljivanje društva hranom. Shodno tome, promjene u primarnom sektoru preslikavaju se u većoj ili manjoj mjeri na sve ostale djelatnosti. Poljoprivreda je, u usporedbi s ostalim djelatnostima, najviše izložena riziku od nestašice vode budući da je jedna od najvećih potrošača, a smanjuje se broj izvora iz kojih crpi svježju vodu.<sup>3</sup> S druge strane, veliki potrošač ali i proizvođač otpadnih voda je prehrambena industrija na čelu s mesnom te mesno prerađivačkom industrijom koje generiraju otpadnu vodu visoke mutnoće bogatu organskim tvarima. Takve otpadne vode uglavnom se samo biološki obrađuju u sekvencijalnom šaržnom reaktoru (engl. *Sequencing batch reactor* – SBR), međutim uz dodatni tretman ultrafiltracijom (UF) moguće je postići vodu dovoljno dobre kvalitete koja se može koristiti u svrhu navodnjavanja poljoprivrednih kultura. Premda postoje određene zabrinutosti oko oporabe otpadne vode u poljoprivredi zbog potencijalne opasnosti za zdravlje ljudi i utjecaja na okoliš, kvalitetu otpadne vode itekako je moguće povisiti odabirom odgovarajuće tehnologije.<sup>6</sup> Nužno je raditi na primjeni održive oporabe otpadnih voda kako bi se rasteretili postojeći izvori vode i poboljšala njezina dostupnost, a veliku ulogu u tom pogledu imaju napredni membranski separacijski procesi.

## 2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

### 2.1. Opći ciljevi rada

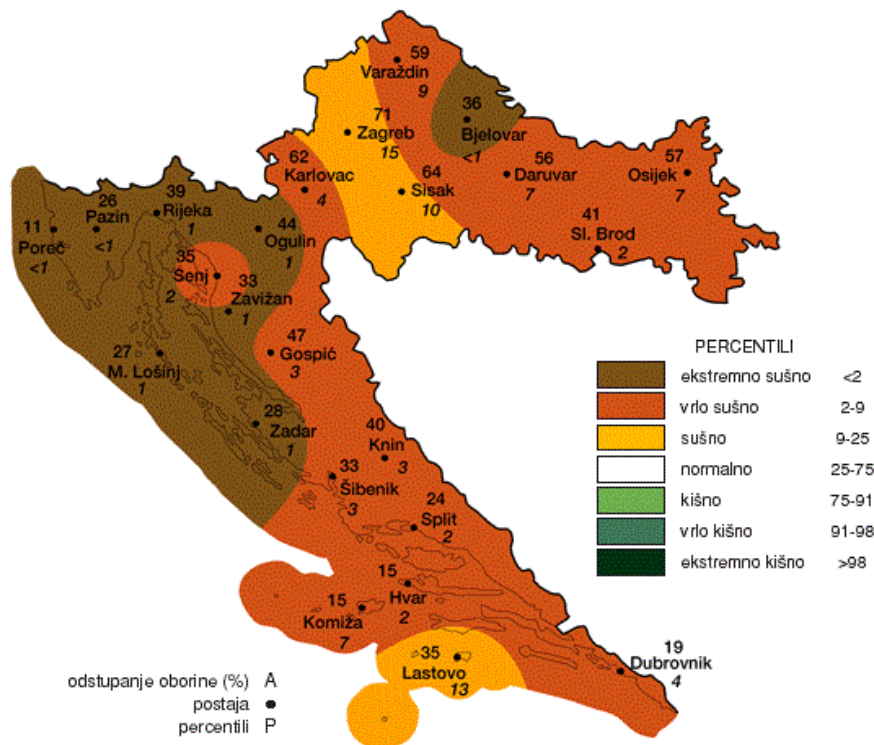
Prenaseljenost i sve invazivnije širenje industrije diljem svijeta uzrokuju nepovratne posljedice za sav živi svijet. Posljednjih 50 godina odvijaju se snažne klimatske promjene koje uzrokuju ekstremno otapanje svjetskih zapremina leda na polovima, smanjuje se količina podzemnih voda te nivo jezera, a manjak je vode i u riječnim koritima. Suhi krajevi Zemlje postaju sve suši, a vlažni krajevi još bogatiji vodom što donosi disbalans u ekosustavu i prijeti smanjenjem bioraznolikosti živog svijeta.<sup>7,8</sup> Od ukupne količine vode na Zemlji, 97,5 % otpada na slanu vodu, a od preostalih 2,5 % slatke vode (pitka), 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.<sup>9</sup> Prema tome, čovječanstvu preostaje manje od 1 % ukupne vode za upotrebu. Kako već danas oko pola milijarde ljudi (od ukupno 7,4 milijarde ljudi na svijetu) pati od kronične nestašice vode, s procjenom da će do 2025. godine taj broj narasti na 1,8 milijardi, jasno je da se svijet suočava s golemim problemom.<sup>10</sup>

Promjena klime donosi promjenu životnih uvjeta i upućuje poziv na prilagodbu. Nestašica vode već je dugo problem svjetskih razmjera, a globalno je zatopljenje još više podupire. 100-godišnji niz meteoroloških mjerenja (1906. – 2005.) pokazuje da se globalna prizemna temperatura podigla za 0,74 °C.<sup>11</sup> 21. stoljeće broji 15 najtoplijih ljeta od početka mjerenja (1850.), a očekuje se nastavak tog trenda u budućnosti bez naznaka zahlađenja. Na to upućuje najtoplije petogodišnje razdoblje od 2011. do 2015. pri čemu je 2015. godina bila najtoplija.<sup>12</sup>

Kao i na globalnoj razini, trend porasta temperature zraka osobito je izražen u posljednjih 50, odnosno 25 godina u Hrvatskoj.<sup>13</sup> Stoljetni niz mjerenja temperature zraka upućuju na porast između 0,02 °C i 0,07 °C unutar 10 godina. Osim povišenja temperatura, na području Republike Hrvatske primjetno je pomanjkanje te preraspodjela oborina tijekom godine. Usporedbom statističkih podataka Državnog hidrometeorološkog zavoda u razdoblju 2010. - 2016., vidljivo je da su 2011., 2012. i 2015. bile ispod višegodišnjeg prosjeka po količini oborina. Iako su 2013., 2014. i 2016. klasificirane kao iznadprosječne, ljetna razdoblja ovih godina su ipak obilježena kao ispodprosječna, gdje je manjak oborina pogodio gotovo čitav prostor Republike Hrvatske. Drugim riječima, sva ljeta od 2010. do danas klasificirana su kao sušna, a prostor Republike Hrvatske je prema intenzitetu pogođenosti



podijeljen na sušna, vrlo sušna i ekstremno sušna područja. Kao primjer na Slici 1 prikazana su odstupanja količina oborina u ljeto 2012.<sup>11</sup>



**Slika 1.** Odstupanje količina oborina u ljeto 2012.

Iz navedenih razloga proizlazi potreba za boljim upravljanjem vodama i njegovanjem vodnih resursa. Prekomjerna potrošnja vode dovodi do velikih količina otpadne vode čime se povećava odgovornost u pogledu njezinog zbrinjavanja i pročišćavanja. To se može postići odgovornim ponašanjem svakog pojedinca osobno, unapređenjem postojećih postrojenja za pročišćavanje, ili zamjenom zastarjelih tehnologija obrade otpadnih voda novim i naprednijim kojima se postiže učinkovita uporaba. Potrebno je poticati racionalizaciju potrošnje i djelovanja u zajednici kako bi se zatvorio ciklus potrošnje i uporabe voda te na taj način poboljšala dostupnost vode i pomaknula narušena ravnoteža u korist kvalitete života i očuvanja okoliša. Na globalnoj razini, dostupnost vode 2006. bila je  $8462 \text{ m}^3 \text{ god}^{-1}$  po stanovniku, međutim pomičući perspektivu na lokalnu razinu, razlike između pojedinih zemalja postaju očite. Tako je za Srednji istok i Sjevernu Afriku 2006. ta vrijednost iznosila samo  $1380 \text{ m}^3 \text{ god}^{-1}$  po stanovniku, dok je za Oceaniju iznosila  $53\,300 \text{ m}^3 \text{ god}^{-1}$  po stanovniku.<sup>14</sup> S druge strane, u Europi godišnje na jednog stanovnika otpada  $10\,580 \text{ m}^3$  vode što je blizu navedenog prosjeka, međutim 2006. godine 11 od 38 europskih zemalja bilo je

suočeno s deficitom vode.<sup>14</sup> U europskim zemljama postoji potencijal za uporabu vode i kreće se između 1 – 17 %.<sup>15</sup> Podaci za 2000. pokazuju da prosječna uporaba vode europskih država ne prelazi 40 Mm<sup>3</sup> god<sup>-1</sup> sa Španjolskom i Italijom na vrhu, koje postižu vrijednosti od 350 odnosno 250 Mm<sup>3</sup> god<sup>-1</sup>.<sup>16</sup> Prema AQUAREC projektu u 2006. godini ukupni volumen oporabljene vode u Europi bio je 964 Mm<sup>3</sup> god<sup>-1</sup>, što je iznosilo 2,4 % obrađenog efluenta.<sup>17</sup> Za 2025. procjenjuje se da će potencijal uporabe otpadne vode porasti na 3222 Mm<sup>3</sup> god<sup>-1</sup> pri čemu će Španjolska i Italija ponovno ostvariti najveće vrijednosti od 1261, odnosno 497 Mm<sup>3</sup> god<sup>-1</sup>.<sup>16,18</sup> Nakon njih slijede Bugarska, Turska, Njemačka i Francuska s projekcijom uporabe otpadne vode od 496, 287, 144 odnosno 112 Mm<sup>3</sup> god<sup>-1</sup> dok se druge europske zemlje nalaze ispod 67 Mm<sup>3</sup> god<sup>-1</sup>.<sup>16</sup> Može se zaključiti da je uporaba vode zahvaćena u Europi, Mediteranu i nekim državama s ograničenim padalinama i izvorima vode te da je postala sastavna komponenta upravljanja vodnim resursima.

Očita polarizacija vremenskih uvjeta dijeli svijet na vodom bogata i osiromašena područja. Porječja velikih rijeka poput Amazone, Konga i nekih tropskih krajeva postaju još bogatije vodom, dok dijelovi Indije, Kine, Bliskog istoka i Sjeverne Amerike trpe jake suše.<sup>7</sup> Zbog takve klimatske polarizacije, zemlje s nestašicom vode ili pak velikom potrošnjom okreću se uporabi. Teško je zaključiti koja zemlja je vodeća u svijetu po uporabi otpadne vode iz dva razloga:

- i. Uporaba vode je mjerena na drugačije načine u različitim zemljama.
- ii. Ukupne vrijednosti oporabljene vode neke zemlje preslikavaju vrijednosti samo pojedinih regija.

Iz navedenih razloga u Tablici 1 su priložene vodeće zemlje po uporabi vode prema tri kriterija: ukupna uporaba vode [m<sup>3</sup> dan<sup>-1</sup>], uporaba vode [m<sup>3</sup> dan<sup>-1</sup> na 10<sup>6</sup> stanovnika] te uporaba vode u odnosu na ukupnu upotrebu vode [%].<sup>14</sup>

**Tablica 1.** Vodeće svjetske zemlje po uporabi vode.

Rang	Zemlja	Ukupna oporaba / m <sup>3</sup> dan <sup>-1</sup>	Zemlja	Oporaba vode / m <sup>3</sup> dan <sup>-1</sup> na 10 <sup>6</sup> stanovnika	Zemlja	Oporaba vode / %
1	Kina	14 817 000	Katar	170 323	Kuvajt	35,2
2	Meksiko	14 400 000	Izrael	166 230	Izrael	18,1
3	SAD <sup>a</sup>	7 600 000	Kuvajt	163 330	Singapur	14,4
4	Egipat	1 920 000	Meksiko	136 235	Katar	13,3
5	Saudijska Arabija	1 847 000	UAE <sup>b</sup>	126 713	Cipar	10,4
6	Sirija	1 014 000	Cipar	88 952	Jordan	8,1
7	Izrael	1 014 000	Saudijska Arabija	75 081	UAE <sup>b</sup>	8,0
8	Čile	840 600	Bahrein	56 301	Malta	7,8
9	Španjolska	821 920	Sirija	55 109	Tunis	7,1
10	Japan	573 800	Čile	52 211	Meksiko	6,7
11	Tunis	512 328	Tunis	51 233	Saudijska Arabija	5,5
12	UAE <sup>b</sup>	506 850	Jordan	40 179	Namibija	4,3
13	Peru	505 100	Malta	27 400	Bahrein	4,2
14	Australija	456 100	Oman	27 385	Čile	2,4
15	Iran	455 700	Egipat	26 301	Oman	1,9
16	Republika Koreja	430 000	SAD <sup>a</sup>	25 486	Sirija	1,9
17	Kuvajt	424 657	Australija	22 805	Bolivija	1,1
18	Iran	422 000	Španjolska	20 436	Egipat	1,0
19	Jordan	225 000	Namibija	19 733	Libija	0,9
20	Turska	136 986	Libija	18 966	Peru	0,9
21	Argentina	129 600	Peru	18 327	Kina	0,9
22	Kolumbija	129 600	Singapur	17 442	Republika Koreja	0,8

<sup>a</sup> – Sjedinjene Američke Države

<sup>b</sup> – Ujedinjeni Arapski Emirati

Može se zaključiti da je uporaba vode u svijetu zastupljena u velikoj mjeri, a zemlje koje najviše koriste oporabljenu vode su one najmnogoljudnije i najsuše.

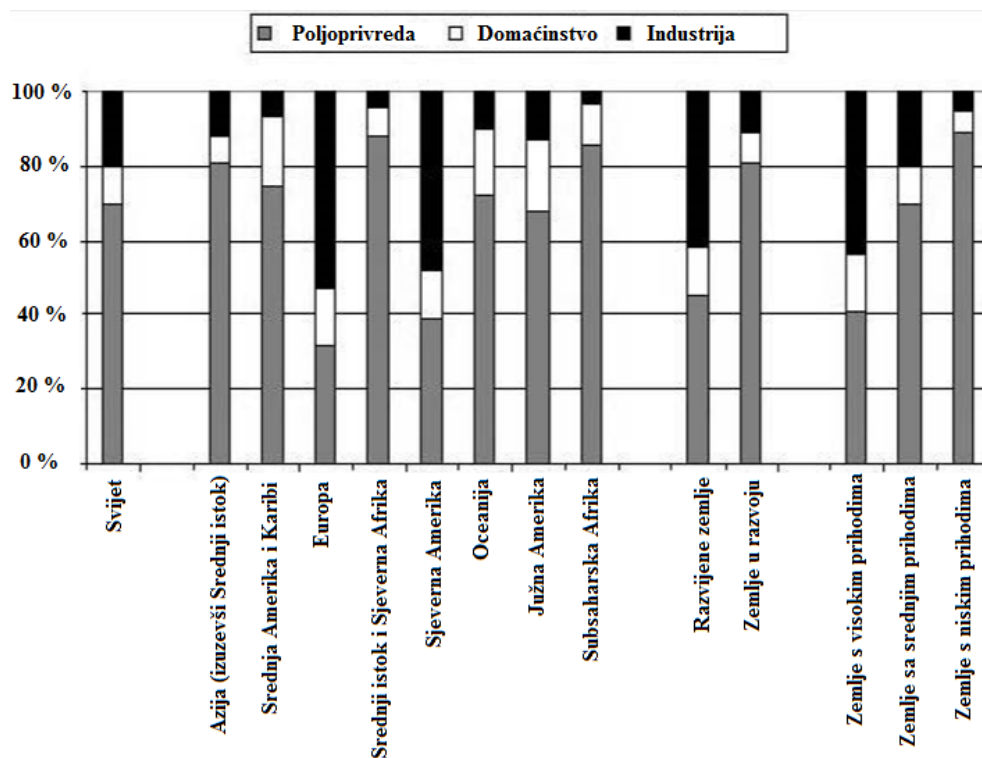
Najčešći razlozi uporabe vode odnose se na nestašicu vode, nesigurne ili nestabilne izvore vode te generiranje otpadnih voda primarnog sektora. Ekonomski, socijalni i politički razlozi uglavnom se odnose na zaštitu okoliša u turističkim područjima, smanjenje troškova zbrinjavanja otpadnih voda, veliku potrebu za vodom u naseljenim dijelovima te gradsku i industrijsku upotrebu.<sup>14</sup>

Nesumnjivo najveći potrošači i onečišćivači vode pored svih su prehrambena industrija i djelatnosti primarnog sektora, specifično poljoprivreda i stočarstvo. Od svih potrebnih resursa u poljoprivredi 76 % otpada na vodu, dok se za prehrambenu industriju procjenjuje trošak od 1300 m<sup>3</sup> god<sup>-1</sup> po stanovniku, što je 70 puta više od svakodnevne izravne potrošnje vode jednog stanovnika.<sup>19</sup> Na svjetskoj razini, udio vode namijenjene uzgoju stoke je 29 % (2422 Gm<sup>3</sup> god<sup>-1</sup>) od ukupne količine vode koja se troši na poljoprivrednu proizvodnju (8363 Gm<sup>3</sup> god<sup>-1</sup>).<sup>20</sup> Time su se mesna i mesno-prerađivačka industrija plasirale na vrh ljestvice svjetskih potrošača vode. Osim toga, podaci govore da se broj mesnih industrija udvostručio unazad 30 godina te se predviđa da će se do 2050. udvostručiti još jednom.<sup>21,22</sup>

2005. u SAD-u je za uzgoj stoke te proizvodnju i preradu mesa ukupno potrošeno više od 8000 ML na dan od čega se 60 % odnosi na podzemne, a preostalih 40 % na površinske vode.<sup>23,24</sup> Uz industrijsku proizvodnju, u svijetu dominira sustav u kojem se, uz uzgoj stoke, na farmama također prerađuje meso u mesne proizvode. Sljedeći podaci odnose se na potrošnju vode pri proizvodnji mesa u takvim sustavima, industrijskoj proizvodnji te na potrošnju vode za uzgoj stoke na pašnjacima. U Indiji se za proizvodnju 1 kg goveđeg mesa koristi 16 500 L vode, u SAD-u 14 200 L, u Kini 13 700 L, dok se u Nizozemskoj koristi samo 6168 L. Iste države za proizvodnju 1 kg pilećeg mesa koriste u prosjeku 4325 L vode.<sup>20</sup> Dnevno opterećenje otpadnim vodama u mesnoj industriji (Pik Vrbovec) u RH iznosi 2620 m<sup>3</sup>, dok je 2011. godine u industriji za termičku obradu životinjskih nusprodukata (Agroproteinka d.d. Sesevski Kraljevec) utrošeno 34 678 m<sup>3</sup> vode.<sup>25,26</sup>

Procjenjuje se da će do 2050. godine 66 % svjetske populacije živjeti u gradovima što će uzrokovati generiranje većih količina otpadnih voda.<sup>3,27</sup> Ova situacija predstavlja rizik, ali i priliku za boljom upotrebom vode, na primjer, povećavanje i diversifikaciju uporabe gradskih otpadnih voda.

Na Slici 2 vidljivo je da su 2006. razvijene zemlje u Europi i Sjevernoj Americi dale najveći značaj uporabi vode u industriji dok je u ostatku svijeta veći naglasak na uporabu vode u poljoprivredi.<sup>14</sup>



Slika 2. Oporaba vode u svijetu.

## 2.2. Specifični ciljevi rada

Specifični ciljevi ovog rada bili su:

- i. Određivanje optimalnih uvjeta pročišćavanja kafilerijske otpadne vode (KOV) pomoću hibridnog postupka koji se sastojao od SBR-a, koagulacije, pješčanog filtra i UF-a.
- ii. Procjena potencijala uporabe vode u svrhu navodnjavanja poljoprivrednih površina usporedbom parametara pročišćene vode s graničnim vrijednostima postojećih zakonskih regulativa.

Kafilerija je pogon za termičku obradu nusproizvoda životinjskog porijekla. U procesima obrade nastaju znatne količine KOV-e koja se zbog visokog stupnja opterećenja ne može ispustiti u prijemnike bez prethodnog tretmana.<sup>28</sup> Za pročišćavanje i procjenu

potencijala oporabe odabran je upravo KOV (Agroproteinka d.d. Sesvetski Kraljevec) zbog velikog dnevnog kapaciteta generiranja (oko 100 m<sup>3</sup>).<sup>26</sup> Zasad se KOV obrađivao u svrhu zadovoljavanja uvjeta za ispuštanje u gradsku kanalizaciju.

Oporaba u svrhu navodnjavanja odabrana je zbog ozbiljne problematike suše opisane u prethodnom poglavlju. Naime, prema istraživanju Europske agencije za okoliš iz 2016. godine, RH je druga u Europi najgore pogođena država po godišnjem padu BDP-a uzrokovanog klimatskim promjenama.<sup>29</sup> Teško je dati pouzdanu i objektivnu kvantitativnu procjenu negativnih posljedica suša, no sigurno je da uzrokuje ozbiljne poremećaje u poljoprivredi, vodoprivredi i drugim granama gospodarstva.<sup>30</sup> Iako ljeta u RH ukazuju na višegodišnji trend suše, samo oko 1 % obradive površine je opskrbljeno sustavima za navodnjavanje.<sup>11,31</sup>

KOV nastaje prilikom zbrinjavanja lešina i nusproizvoda životinjskog porijekla poput kosti, kože, perja, mišićnih masa, sala itd.<sup>32</sup> Zbog toga sadrži velike količine ugljikohidrata, proteina, masti i otopljenih soli, što uzrokuje visoke koncentracije ukupnog ugljika (engl. *total carbon* – TC), dušika i fosfora.<sup>28</sup> Potencijal upotrebe bioloških procesa obrade KOV-a proizlazi iz činjenice da heterotrofni mikroorganizmi koriste navedene nutrijente za rast i razvoj.<sup>33</sup>

U SBR-u se odvija diskontinuirani proces biološke obrade opterećene vode pomoću aktivnog mulja. U aktivnom mulju nalaze se heterotrofni mikroorganizmi poput praživotinja, kvasaca i plijesni, a najvažniju ulogu imaju bakterije koje čine oko 95 % ukupne biomase. Osim što razgrađuju organsko i anorgansko opterećenje vode, neke bakterije imaju mogućnost izlučivanja izvanstaničnih ljepljivih polimernih materijala (polisaharida i/ili polipeptida) koji omogućavaju formiranje pahuljica aktivnog mulja, na čijoj se površini i u unutrašnjosti odvija razgradnja.<sup>33,34</sup>

Proces se sastoji prvenstveno od aerobnih reakcija oksidacije organskog opterećenja te anaerobnog procesa denitrifikacije. Kako bi se održala potrebna koncentracija kisika za oksidaciju, ali i izmjena supstrata i metabolita, potrebna je aeracija suspenzije aktivnog mulja i KOV-a. Preduvjet za proces denitrifikacije, tj. redukciju nitrita i nitrata u atmosferski dušik, je nedostatak kisika, stoga se proces u SBR-u vodi uz izmjenu aerobnih i anaerobnih uvjeta. Postupak se sastoji od punjenja reaktora, odvijanja aerobnih i anaerobnih reakcija, sedimentacije, dekantiranja ili ispuštanja obrađene vode te uklanjanja viška aktivnog mulja iz reaktora.<sup>33,34</sup>

Baskar i sur. (2015) ispitivali su učinkovitost obrade otpadne vode mesne industrije u SBR-u. Rezultati su pokazali smanjenje kemijske potrošnje kisika (KPK) i biokemijske potrošnje kisika (BPK) u iznosu 90 – 95 %, te mutnoće 90 %. Zadovoljavajuće rezultate s pročišćavanjem otpadne vode iz mesne industrije pomoću SBR-a dobili su i Filali-Meknassi i sur. (2005), smanjenjem KPK 95 – 96 % i ukupnog dušika 95 – 97 %, <sup>35,36</sup> te Lemaire i sur. (2008, 2009) smanjenjem KPK, ukupnog dušika i ukupnog fosfora za 95, 97 i 98 %.<sup>37,38</sup> Budući da se kafilerijski pogon opskrbljuje otpadnom sirovinom iz mesne industrije, sezonske varijacije u proizvodnji mesa dovode do značajne promjene tokova i opterećenja KOV-a.<sup>39</sup> Obaja i sur. (2003) su obradom otpadnih voda različitih opterećenja i promjenom procesnih uvjeta pokazali da je metoda vrlo fleksibilna, tj. pogodna za obradu voda s čestim varijacijama u sastavu.<sup>34</sup>

Opterećena voda nakon obrade u SBR-u i dalje sadrži znatne količine suspendiranih i koloidnih čestica koje uzrokuju visoki sadržaj ugljika i mutnoću. Suspendirane čestice, osobito topljivi mikrobiološki produkti, izazivaju membransko blokiranje što povećava potrebne radne tlakove i učestalost čišćenja/zamjene membrana. Stoga ih je prije naprednijeg postupka UF potrebno djelomično ukloniti prikladnim fizikalno-kemijskim postupcima predobrade, npr. koagulacijom i flokulacijom.<sup>28,40,41</sup>

Koloidne čestice su električki nabijene čestice malih dimenzija (1 – 1000 nm) i velike površine, tj. malog omjera volumena i površine. Posljedično, specifična svojstva koloidnih sustava su dominacija površinskih fenomena na granici čestica – disperzna faza te kinetička i agregacijska stabilnost, tj. zanemariv gravitacijski utjecaj.<sup>42-44</sup> Kinetička stabilnost je posljedica Brownovog gibanja čestica. Agregacijska stabilnost je posljedica njihovog istovrsnog električnog naboja koji rezultira odbojnim silama što onemogućuje stvaranje većih agregata koji bi sedimentirali pod djelovanjem gravitacijske sile. Uklanjanje koloidnih čestica postupkom koagulacije i flokulacije temelji se na destabilizaciji čestica dodatkom kemijskih sredstava za bistrenje. Koagulantni su suprotnog naboja od koloidnih čestica, stoga se adsorbiraju na njihovu površinu i neutraliziraju ih. Jednom neutralizirane, čestice se međusobno više ne odbijaju, agregiraju u veće nakupine, tzv. flokule, te se napokon sedimentacijom izdvajaju iz koloidnog sustava. Flokuliranje se dodatno može potaknuti dodatkom flokulanata koji na račun kompleksnije strukture i veće molekulske mase povezuju primarne nakupine u veće i jače flokule te ubrzavaju proces.<sup>44</sup>

Proces koagulacije i flokulacije podijeljen je u dvije glavne faze. Prva faza zahtijeva kratkotrajno intenzivno miješanje kako bi se koagulant jednoliko i brzo raspodijelio kroz disperzni sustav, te se izbjeglo lokalno predoziranje uslijed gotovo trenutačnih reakcija hidrolize.<sup>45,46</sup> Druga faza je dugotrajnija jer flokulama treba omogućiti dovoljno vremena za što potpunije formiranje. Miješanje je i dalje potrebno jer potiče proces stvaranja flokula te sprječava njihovu preuranjenu sedimentaciju, ali je manjeg intenziteta kako ne bi došlo do formiranja premalih flokula te razbijanja i/ili deformiranja već formiranih flokula. Nakon stvaranja, flokulama je potrebno osigurati dovoljno vremena da sedimentiraju.<sup>44,47,48</sup>

Izbor koagulanta ovisi prvenstveno o porijeklu, tj. karakteristikama onečišćene vode. Potrebna koncentracija koagulanta ovisi o njegovoj molekularnoj masi, ionskom karakteru i stupnju ionizacije te o koncentraciji onečišćujuće tvari.<sup>42,47</sup> Prikladne pH vrijednosti i potrebne koncentracije koagulanata moguće je okvirno postaviti usporedbom opterećenja vode s literaturnim podacima, no svaka onečišćena voda ima specifične karakteristike, stoga je za postizanje maksimalne učinkovitosti potrebno provesti optimizaciju procesa.<sup>42,45</sup>

Bohdziewicz i sur. (2002) u svojem radu opisuju da su otpadne vode mesne industrije tretirane u četiri slijedna koraka: koagulacija, biološki tretman aktivnim muljem, precipitacija fosfora i reverzna osmoza (RO). Koagulant koji se koristio u prvom stupnju (koagulacija) je ALF odnosno  $Al^{3+} - Fe^{3+}$  ( $c = 1,15 \text{ g (gP)}^{-1}$ ) pri pH vrijednostima od 6,0 do 9,0, pomoću kojeg je KPK smanjen za 31,0 %, BPK<sub>5</sub> za 36,9 %, ukupni dušik za 49,7 % te ukupni fosfor za 12,9 %.<sup>49</sup> Sena i sur. (2008) primijenili su željezov klorid, željezov aluminijev sulfat i željezov sulfat pri obradi otpadne vode mesno-prerađivačke industrije u procesu koagulacije. Time je postignuto smanjenje KPK vrijednosti za 75 – 79 % te BPK<sub>5</sub> za 62 – 78 %.<sup>50</sup> Koagulacija više nije samo predtretman pri konvencionalnim separacijama sedimentacijom, flotacijom i filtracijom, već se uspješno slaže s membranskim separacijskim procesima.<sup>51</sup>

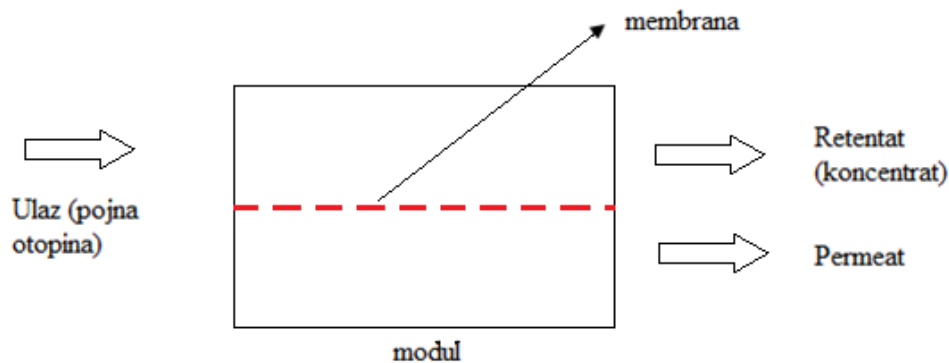
Kao postupak predobrade naprednim membranskim procesima može poslužiti i vrlo robusna, ali jednostavna i jeftina metoda pješćane filtracije. Metoda se temelji na propuštanju onečišćene vode kroz kolonu punjenu poroznim slojem pijeska različite granulacije, pri čemu dolazi do zadržavanja i adsorpcije suspendiranih čestica. Pijesak se ne smije otapati u vodi te treba biti kemijski inertan prema otopljenim tvarima radi lakšeg čišćenja nakon tretmana.<sup>52</sup>

Membranski procesi su ekonomski isplativi i konkurentni postupci koje mogu poslužiti kao alternativa ili proširenje postojećih tradicionalnih procesa pročišćavanja otpadnih voda. Prednosti membranskih procesa su vrlo visoka kvaliteta obrađene vode,



umjereni prostorni zahtjevi, umjereni početni troškovi, jednostavnost rada, provođenje bez dodatka kemikalija, nepostojanje rizika od nastajanja toksičnijih spojeva (nedestruktivnost), modularni dizajn i lako proširenje sustava.<sup>41,53,54</sup>

Membranski postupci temelje se na principu odjeljivanja sastojaka otopina ili suspenzija pomoću polupropusnih membrana. Membrana je srce svakog membranskog postupka i definira se kao tanak, čvrst film koji dijeli dvije faze i/ili djeluje kao fizikalna pregrada međufaznom prijenosu tvari. Shematski prikaz razdjeljivanja ulazne struje (pojne otopine) na retentat (koncentrat, koncentriranu otopinu) i permeat dan je Slikom 3. Permeat je dio ulazne struje oslobođen od prisutnih tvari, a retentat onaj dio u kojem su iste te komponente zadržane i na taj način višestruko koncentrirane.



**Slika 3.** Shematski prikaz membranskog separacijskog postupka.

Membranski postupci klasificiraju se prema pokretačkoj sili procesa, mehanizmu zadržavanja čestica, membranskoj strukturi i fazama u kontaktu. Pokretačka sila procesa može biti razlika aktiviteta ( $\Delta a$ ), tj. koncentracija ( $\Delta c$ ), tlakova ( $\Delta p$ ), temperatura ( $\Delta T$ ) ili električnog potencijala ( $\Delta E$ ). U obradi voda najveću praktičnu primjenu imaju tlačni membranski postupci. Pokretačka sila je primijenjeni tlak koji uzrokuje prolazak otapala (vode) kroz membranu, dok su druge čestice zadržane do određenog stupnja, ovisno o strukturi membrane. Veličina čestica otopljenih tvari te kemijska svojstva otopine uvjetuju odabir membrana odnosno potrebnu strukturu membrana. Prema proznoj strukturi membrana razlikujemo mikrofiltraciju (MF), ultrafiltraciju (UF), nanofiltraciju (NF) i reverznu osmozu (RO). Uspoređujući postupke od MF do RO, smanjuje se veličina čestica koje mogu proći kroz membranu na račun smanjenja veličine pora. Budući da se tako povećava i hidrodinamički otpor, iz proporcionalnosti tlaka i fluksa slijedi da radni tlak mora rasti kako

bi se zadržao isti fluks. Tipični promjer pora UF membrana kreće se u području 1 – 100 nm, pa je proces učinkovit za uklanjanje makromolekula i koloida iz otopina mehanizmom koji se temelji na razlici u veličini i obliku čestica i veličini pora prisutnih u membrani (isključenje po veličini).<sup>53-55</sup>

Bohdziewicz i sur. (2005) obrađivali su otpadnu vodu mesne industrije kombinacijom koagulacije, UF i RO. Ultrafiltracijom je dobiveno značajno smanjenje KPK (94,4 %), BPK<sub>5</sub> (93,1 %), ukupnog dušika (88,2 %) i ukupnog fosfora (99,6 %). U zadnjem stupnju obrade pomoću RO dobiveno je uklanjanje svega navedenog > 99 %, što je dovoljno za ponovnu upotrebu vode u procesu.<sup>56</sup> Husson i sur. (2013) obrađivali su KOV isključivo UF. Pokazali su da je UF učinkovit za smanjenje mutnoće (> 99 %) i KPK (70 – 84 %), ali budući da bez predtretmana dolazi do izraženog membranskog blokiranja, navode kako je potreban daljnji razvoj i optimiranje protokola čišćenja.<sup>57</sup> Naime, membransko blokiranje dovodi do smanjenja permeabilnosti, a zamjena membrana predstavlja najveći godišnji operativni trošak procesa.<sup>58</sup> Racar i sur. (2017) obrađivali su KOV membranskim procesima UF-a, NF-a i RO pješčanom filtracijom kao predtretmanom. Ultrafiltracijom su dobili smanjenje mutnoće > 93 %, KPK > 84 %, TC > 31 %, otopljenog organskog ugljika (engl. *dissolved organic carbon* – DOC) > 45 % i anorganskog ugljika (engl. *inorganic carbon* – IC) > 19 %. Daljnjom primjenom NF-a i RO uklanjanje svih navedenih parametara bilo je još bolje, a dobiveni permeat kvalitetom je zadovoljio uvjete za ponovnu uporabu vode za generiranje pare u kotlovima te pranje vozila i podova tvornica. Pješčanom filtracijom djelomično su uklonjene organske tvari odgovorne za membransko blokiranje i time je značajno povećan fluks vode u postupku UF-a.<sup>40</sup>

Iz potonjeg je vidljiv potencijal upotrebe UF-a i drugih membranskih procesa u obradi KOV-a, iako je njihova industrijska primjena u tu svrhu još uvijek neznatna. Unatoč generiranju velikih količina takvih voda, potencijal oporabe još uvijek je prilično neistražen. Na izrazitu potrebu oporabe otpadnih voda usmjeravaju nestašica vode i sveprisutne suše diljem svijeta. Posljedice suša najviše se odražavaju na poljoprivredni sektor i time izravno i neizravno ugrožavaju opskrbu hrane kao jednu od temeljnih ljudskih potreba. Budući da je uporaba industrijskih voda u svrhu navodnjavanja zasad nedovoljno istraženo područje, središnji cilj ovog rada je pokazati iskoristivost KOV-a za navodnjavanje poljoprivrednih površina. Pomoću membranskih postupaka moguće je sniziti količine nepoželjnih tvari u otpadnim vodama na vrijednosti koje su propisane zakonskim regulativama za navodnjavanje te na taj način nadomjestiti nesigurne izvore vode.

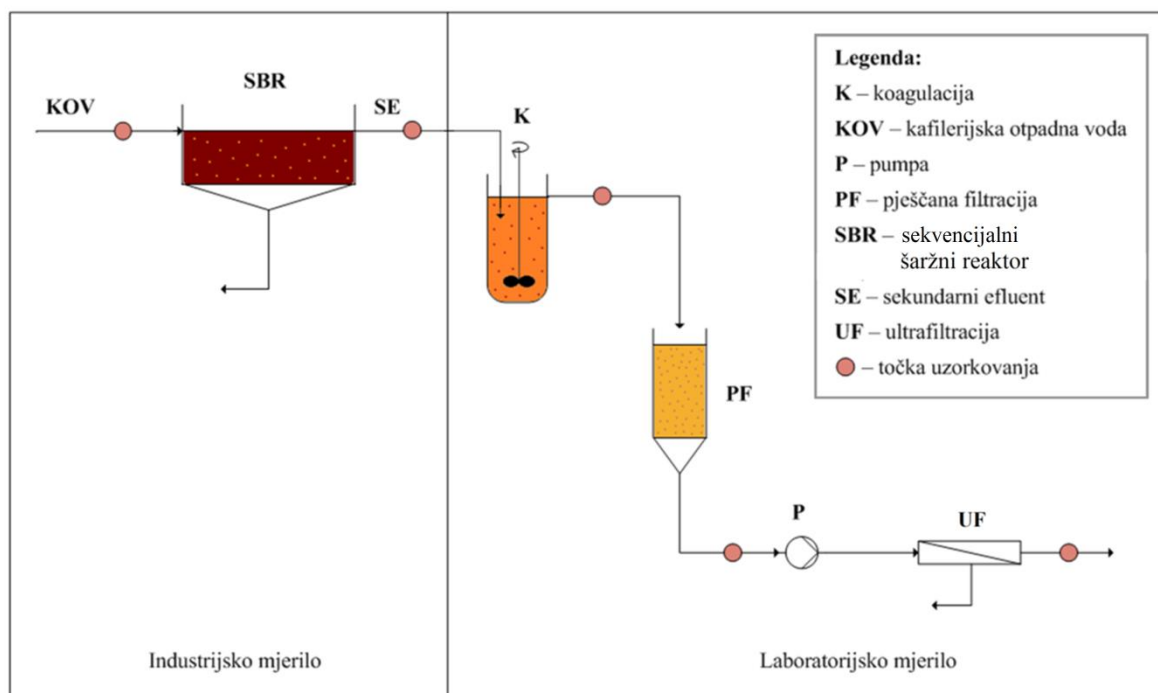
### 3. MATERIJALI I METODE

#### 3.1. Kafilerijska otpadna voda i sekundarni efluent

U ovom radu ispitivana je završna obrada KOV-a, tj. otpadne vode pogona za termičku obradu nusproizvoda životinjskog podrijetla Agroproteinka d.d., Sesevski Kraljevec, Hrvatska. Nastale otpadne vode mogu se podijeliti na mutne i kondenzne vode. Mutne vode prolaze kroz uređaj za predtretman otpadnih vode gdje se uklanjaju krupne čestice, a zatim se miješaju s kondenznim vodama u egalizacijskom bazenu. Smjesa kondenzne i mutne vode se zatim pročišćava u SBR-u.<sup>59</sup> Za svako ispitivanje uzorkovano je oko 50 L sekundarnog efluenta (SE, otpadna voda nakon SBR-a) koji je skladišten u plastičnim spremnicima na temperaturi nižoj od 10 °C te upotrijebljen unutar 2 dana.

#### 3.2. Postupak obrade

Na Slici 4 je shematski prikazan hibridni postupak obrade KOV-a, a sastoji se od SBR-a, koagulacije, pješčanog filtra i UF-a.



Slika 4. Shematski prikaz postupka obrade KOV.

### 3.2.1. Sekvencijalni šaržni reaktor

Biološko pročišćavanje otpadnih voda temelji se na međudjelovanju suspenzija i aktivnog mulja kojeg tvore mikroorganizmi.<sup>33</sup> Otpadna voda podvrgnuta je biološkom tretmanu u SBR-u (2700 m<sup>3</sup>) gdje se pročišćavanje odvija u tri slijedna procesa: aeracija (1,5 h), miješanje (0,5 h) i precipitacija (1,5 h), a zatim slijedi ispuštanje pročišćene vode (0,5 h). Poslije ispuštanja, reaktor je spreman za sljedeću šaržu otpadne vode, a višak aktivnog mulja odvodi se iz reaktora u spremnik mulja.

### 3.2.2. Koagulacija i flokulacija

#### 3.2.2.1. Jar test

U radu su korišteni koagulanti željezov (III) klorid (Brenntag, Njemačka) i aluminijev sulfat (Kemira KTM, Slovenija). *Jar test* je proveden u cilju određivanja optimalnih uvjeta rada (koncentracija koagulanata i pH vrijednost) u laboratorijskom uređaju prikazanom na Slici 5.



**Slika 5.** *Jar test* s rastućim koncentracijama FeCl<sub>3</sub> s lijeva na desno.

Uređaj se sastoji od 6 lopatastih miješala s mogućnošću promjene brzine miješanja. Koncentracija Fe<sup>3+</sup> iona kretala se između 10 i 85 mg L<sup>-1</sup>, Al<sup>3+</sup> iona između 30 i 130 mg L<sup>-1</sup> dok su se ispitivane pH vrijednosti kretale od 4,0 i 5,5 do pH vrijednosti SE (7,46 – 7,52). Otopine HCl (0,1 mol dm<sup>-3</sup>) i NaOH (0,5 mol dm<sup>-3</sup>) korištene su za namještanje pH vrijednosti SE. *Jar test* je proveden na sljedeći način. Uzorci su miješani 3 min pri 220 o min<sup>-1</sup>

radi postizanja homogenih uvjeta. Potom je dodana određena količina otopine koagulanta i miješana 3 min pri  $220 \text{ o min}^{-1}$  radi brze i jednolike raspodjele koagulanta (prva faza). Uslijedilo je miješanje otopine 20 min pri  $30 \text{ o min}^{-1}$  kako bi se osiguralo što potpunije i neometano stvaranje flokula (druga faza). Završni korak bila je sedimentacija flokula u trajanju od 30 min. Uzorci za analizu prikupljeni su u bistrom dijelu otopine nekoliko centimetara ispod razine otopine.

### **3.2.2.2. Optimiranje procesa**

Metodologija odzivne površine (engl. *Response surface methodology* – RSM) je skup matematičkih i statističkih metoda kojima se modeliraju i analiziraju utjecaji nekoliko parametara (faktora, nezavisnih varijabli) na promatrani odziv (zavisnu varijablu) kroz odzivnu funkciju s ciljem poboljšanja, razvoja i optimiranja procesa.<sup>60</sup> U ovom radu u području planiranja i analize pokusa korišten je programski paket Design Expert 7 baziran na RSM-u. Ispitivanje optimalne pH vrijednosti i koncentracije koagulanta (nezavisne varijable) provedeno je s obzirom na TC, električnu provodnost, mutnoću te rezultirajući pH (zavisne varijable). Odzivi su opisani pomoću kubičnih regresijskih modela, a prikladnost modela evaluirana je primjenom analize varijanci (ANOVA).

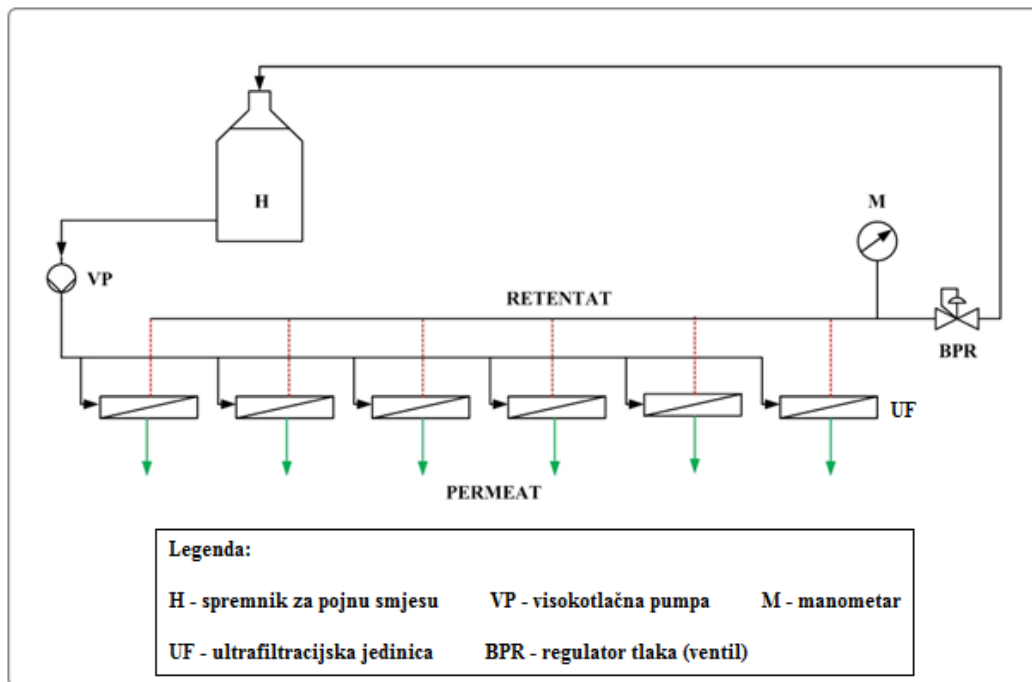
### **3.2.3. Pješčani filter**

Pješčana filtracija provedena je kroz kolonu visine 55 cm i promjera 5,5 cm, punjenu poroznim slojem pijeska granulacije polumjera 0,18 – 1,85 mm.

### **3.2.4. Ultrafiltracija**

#### **3.2.4.1. Laboratorijski membranski uređaj**

Zadnji korak obrade otpadne vode proveden je u laboratorijskom membranskom uređaju shematski prikazanom na Slici 6. Uređaj se sastoji od šest paralelno spojenih membranskih jedinica koje su napravljene od nehrđajućeg čelika. Tijelo svake jedinice sastavljeno je od gornjeg i donjeg dijela, a između se nalazi membrana površine  $11,0 \text{ cm}^2$ .



**Slika 6.** Shematski prikaz laboratorijskog membranskog uređaja.

Kapljevina se iz spremnika pomoću visokotlačne pumpe potiskuje u jedinice prema membranama koje selektivno zadržavaju retentat, a propuštaju permeat. Uređaj sadrži manometar za praćenje tlaka te regulator tlaka.

### 3.2.4.2. Membrane

Ispitivanje je provedeno sa 6 UF membrana proizvođača GE Osmonics (SAD). U Tablici 2 prikazane su glavne nazivne karakteristike membrana preuzete od dobavljača. Osnovna razlika između UF membrana je u graničnoj molekularnoj masi (engl. *Molecular weight cut-off* – MWCO) koja se definira kao molekularna masa komponente koju membrana može zadržati u količini većoj od 90% i određuje se pomoću organskih spojeva različitih molekularnih masa pri neutralnom pH.<sup>55</sup> Za korištene membrane MWCO se kretao u rasponu od 3000 do 50 000 Da.

**Tablica 2.** Svojstva ispitivanih membrana prema proizvođaču.

Membrana	Vrsta polimera	Najveći radni tlak / bar	Najveća temperatura / °C	Dozvoljen pH raspon (25 °C)	Tipičan fluks permeata / $L m^{-2} h^{-1} / bar$	MWCO / Da <sup>a</sup>
GK	Poliamid (TFC <sup>b</sup> )	27	70	1 – 11	28,91 / 5,2	3000
PT	Polietersulfon	10	70	1 – 11	153,06 / 3,5	5000
GM	Poliamid (TFC <sup>b</sup> )	13,79	50	2 – 10	135,15 / 5,0 <sup>c</sup>	8000
PU	Polietersulfon	10	70	1 – 11	144,56 / 2,1	10 000
PW	Polietersulfon	10	70	1 – 11	144,56 / 2,1	20 000
MW	Poliaktilonitril	7	80	2 – 9	299,32 / 1,4	50 000

<sup>a</sup> – Da = g mol<sup>-1</sup><sup>b</sup> – tankoslojni kompozit (engl. *Thin Film Composite*)<sup>c</sup> – vrijednost dobivena u ovom radu

### 3.2.4.3. Postupak i uvjeti rada

Membrane su postavljene u membranske jedinice te su isprane s otprilike 10 L demineralizirane vode, kako bi se uklonilo sredstvo za konzerviranje. Membranski postupak je podijeljen u tri faze. U prvoj fazi provedena je tlačna stabilizacija membrana cirkuliranjem demineralizirane vode kroz uređaj 2 h pri radnom tlaku od 5 bar, tijekom čega je protok određen na početku eksperimenta i svakih narednih 30 min. U drugoj fazi kroz uređaj je 3,5 h cirkulirala otpadna voda. Početni protok određen je nakon 5 min. Nakon toga je protok određivan svakih 15 min u prvom satu, te svakih 30 min narednih 2,5 h obrade. U trećoj fazi membrane su isprane s oko 20 L demineralizirane vode te je izmjeren protok, a potom je uslijedilo pranje membrana s komercijalnim alkalnim kemijskim sredstvom za čišćenje membrana Nalco PermaClean® PC-99 (Nizozemska). Sredstvo za pranje je dostavljeno u kapljevitom stanju te je pripravljena otopina koncentracije 1,5 % w/w razrjeđenjem s demineraliziranom vodom. Čišćenje membrana je napravljeno s otopinom pH=12,2 i povišenoj temperaturi ( $T = 39,6 \pm 5,0$  °C). Prvi korak pranja bilo je recirkuliranje otopine za pranje u navedenim uvjetima u vremenu od 20 min, praćeno namakanjem u istoj otopini u

istom vremenskom intervalu. Potom su membrane isprane s 20 L demineralizirane vode, a nakon toga im je izmjeren protok vode.

U svim fazama protok je praćen na isti način. Izmjerena je temperatura pojne otopine, a permeat je prikupljan u određenom vremenskom periodu (2 min za vodu i 5 min za otopinu). Vaganjem je određena masa permeata, a protok  $PR$  [ $\text{g h}^{-1}$ ] je izračunat pomoću formule:

$$PR = \frac{m}{t} * k \quad (1)$$

gdje je:

$m$  [g] – masa permeata,

$t$  [h] – vrijeme sakupljanja permeata i

$k$  – korekcijski faktor viskoznosti i gustoće na 25 °C.

Fluks  $J$  [ $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ] je izračunat pomoću formule:

$$J = \frac{PR}{\rho * A} \quad (2)$$

gdje je:

$\rho$  – gustoća vode pri 25°C,  $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$  i

$A$  [ $\text{m}^2$ ] – radna površina membrane.

### 3.3. Analitičke metode

Analize su napravljene prema standardnim metodama (APHA/AWWA/WEF, 1995)<sup>61</sup>, a uključuje mjerenja pH vrijednosti, električne provodnosti, mutnoće, KPK, ukupnog željeza, IC-a, DOC-a, TC-a te kationa (kalcijevi, magnezijevi, natrijevi, amonijevi i kalijevi ioni) i aniona (fluoridni, kloridni, nitritni, nitratni, bromidni, fosfatni i sulfatni ioni) pomoću ionske kromatografije. Uzorci za analizu DOC-a te koncentracije kationa i aniona filtrirani su kroz celulozno acetatne filtre Chromafil Xtra CA-45/25 (Macherey-Nagel, Njemačka) veličine pora 0,45  $\mu\text{m}$ . Također, provedena je i analiza membrana Infracrvenim spektrofotometrom s



Fourierovom transformacijom signala i prigušenom unutarnjom refleksijom (engl. *Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared spectroscopy*, ATR-FTIR).

pH vrijednosti uzoraka izmjerene su pomoću pH-metra Schott CG842 (Njemačka). Instrument automatski kompenzira promjene sobne temperature.

Električna provodnost [ $\kappa$ ,  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ] mjerena je pomoću konduktometra Schott Instruments Lab 960 (Njemačka).

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

Analizator ugljika TOC-V<sub>WS</sub> (Shimadzu, Japan) koristio se za određivanje masenih koncentracija ugljika [ $\text{mg C L}^{-1}$ ]. Tijekom rada pratili su se TC i IC te je na temelju njihovih vrijednosti izračunat DOC ( $\text{DOC} = \text{TC} - \text{IC}$ ).

Na ionskom kromatografu DIONEX ICS – 3000 (Thermo Fisher Scientific, SAD), provedena je kvalitativna i kvantitativna analiza kojom je određena prisutnost anionskih ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) i kationskih vrsta ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ).

Kolorimetrom Hach DR 100 (SAD) određen je KPK [ $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ] standardnom metodom. Za digestiju su se koristile kivete u koje je stavljeno 2 mL uzorka i 3 mL otopine za digestiju. Otopina za digestiju sadrži kalij dikromat, destiliranu vodu i sumpornu kiselinu. Digestija se odvijala u začepljenim kivetama u aluminijskom bloku 2 sata na temperaturi od 170 °C. Nakon hlađenja, vrijednosti apsorbancije direktno su se očitavale na kolorimetru na valnoj duljini od 605 nm. Za dobivanje KPK izmjerene apsorbancije pomnožile su se s faktorom 666  $\text{mg L}^{-1}$ .

S obzirom na upotrebu  $\text{FeCl}_3$  kao koagulanta, u uzorcima se određivala koncentracija ukupnog željeza. Upotrijebljena metoda namijenjena je mjerenju ukupnog željeza te je za istu konstruirana kalibracijska krivulja ovisnosti apsorbancije o masenoj koncentraciji željeza [ $\text{mg L}^{-1}$ ]. U 25 mL uzorka vode dodan je 1 mL otopine HCl i 0,5 mL hidroksilamina nakon čega je smjesa promiješana i ostavljena da odstoji 10 min. Zatim je dodano 5 mL amonij – acetatnog pufera i 1 mL 1,10 – fenantrolina. Smjesa je ponovno promiješana i ostavljena da odstoji 10 min. Na kolorimetru Hach DR 100 (SAD) izmjerena je vrijednost apsorbancije na valnoj duljini od 510 nm. Izmjerene vrijednosti apsorbancije pomnožene su s faktorom iznosa 2,747  $\text{mg L}^{-1}$  dobivenog iz prethodno konstruirane kalibracijske krivulje.

Analiza membrana (čistih i nakon obrade SE) provedena je na ATR-FTIR-u Vertex 70 (Bruker, SAD) opremljenom s MIR (engl. *Middle-InfraRed*) izvorom svjetla. FTIR spektri snimani su na  $\lambda = 400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Prije snimanja FTIR spektara uzoraka snimao se pozadinski spektar kako bi se izbjegle pogreške u mjerenju.

Hidrofilnost/hidrofobnost površine ispitivanih UF membrana mjerena je pomoću goniometra DataPhysics OCA 20 (Njemačka). Za mjerenje je korištena metoda kapi te su korišteni sljedeći uvjeti: volumen kapi  $2 \mu\text{L}$  i  $T = 26,2 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Za izračunavanje slobodne energije površine membrane kontaktni kut se računao prema Young-Dupréovoj jednadžbi:<sup>62</sup>

$$\gamma (1 + \cos\theta_C) = \Delta W_{\text{SLV}}, \quad (3)$$

pri čemu je:

$\theta_C$  - kontaktni kut i

$\Delta W_{\text{SLV}}$  – slobodna energija površine membrane po površini u mediju V.

Za svaku membranu mjerenje je ponovljeno 5 puta.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Kafilerijska otpadna voda

KOV sadrži velike količine soli i organskih tvari koje uzrokuju veliku mutnoću i električnu provodnost otopine. Vrijednosti parametara KOV-a dani su u Tablici 3.

**Tablica 3.** Parametri KOV-a i zakonske regulative o navodnjavanju prema US EPA, Australiji i FAO.

Parametar	Zakonske regulative			
	KOV	US EPA	Australija	FAO <sup>64</sup>
pH	8,93	6,5 – 8,4 <sup>65</sup>	5 – 8,5 <sup>66</sup> (4 – 9) <sup>67</sup>	6 – 8
Mutnoća, NTU	709,4	2 <sup>65</sup>	2 <sup>68</sup>	-
$\kappa$ , $\mu\text{S cm}^{-1}$	4400	700 (3000) <sup>65</sup>	200 (800) <sup>67</sup>	3000
TC, mg C L <sup>-1</sup>	2545,20	-	-	-
IC, mg C L <sup>-1</sup>	145,25	-	-	-
DOC, mg C L <sup>-1</sup>	2399,95	-	-	-
KPK, mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	1966,36	-	-	100
<b>Anioni, mg L<sup>-1</sup></b>				
Cl <sup>-</sup>	74,46	142 (355) <sup>65</sup>	5 <sup>66</sup>	1065
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	26,62	-	*	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	13,37	5 (30) <sup>65</sup>	*	140
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	52,19	5 <sup>69</sup>	10 <sup>66</sup>	194
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	74,25	25 <sup>70</sup>	-	960
<b>Kationi, mg L<sup>-1</sup></b>				
Na <sup>+</sup>	382,68	69 (207) <sup>65</sup>	-	920
Fe <sup>3+</sup>	9,76	1 <sup>69</sup>	0,2 <sup>66</sup>	-
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	28,05	75 <sup>69</sup>	*	90
K <sup>+</sup>	68,66	-	-	78
Mg <sup>2+</sup>	25,35	50 <sup>69</sup>	-	61
Ca <sup>2+</sup>	30,4	100 <sup>69</sup>	-	400

\*dozvoljena koncentracija NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> i NO<sub>3</sub><sup>-</sup> izražena je ukupnom koncentracijom dušika (50 mg L<sup>-1</sup>)<sup>66</sup>

Uz parametre KOV-a prikazane su vrijednosti pojedinih parametara propisanih zakonskim regulativama za navodnjavanje. U hrvatskom zakonodavstvu ne postoje regulative za navodnjavanje, stoga je dan pregled reguliranih parametara država koje oporabljaju otpadnu vodu u svrhu navodnjavanja te regulative vodećih svjetskih organizacija vezanih za očuvanje okoliša, tj. Agenciji za zaštitu okoliša Sjedinjenih Američkih Država (engl. *United States Environmental Protection Agency* – US EPA), Australiji i Organizaciji za prehranu i poljoprivredu (engl. *Food and Agriculture Organization of the United Nations* – FAO).

Usporedbom parametara KOV-a i parametara definiranih regulativama vidljivo je da KOV ne zadovoljava uvjete za upotrebu u svrhu navodnjavanja bez prethodne obrade. S obzirom da KOV nastaje prilikom zbrinjavanja životinjskog otpada, voda je opterećena otopljenim solima i biopolimerima, prvenstveno ugljikohidratima, proteinima i lipidima iz mesa i njegovih nusprodukata. Životinjsko tijelo u masenim udjelima kemijskih elemenata u prosjeku sadrži 65 % kisika, 19 % ugljika, 10 % vodika, 3 % dušika i 1 % fosfora. Ako se uzme u obzir činjenica da 50 -70 % tijela čini voda, najzastupljeniji kemijski element po suhoj tvari je ugljik.<sup>63</sup> Visoka vrijednost DOC-a (2399,95 mg L<sup>-1</sup>) dolazi od ugljikohidrata i drugih vodotopljivih biomolekula koje za građevne jedinice posjeduju ugljikovodične lance. Vrijednosti DOC-a nisu propisane regulativama za navodnjavanje, ali prema FAO postoji ograničenje za KPK, koje je povezano s organskim opterećenjem kako da se vrijednost KPK većinski odnosi na oksidaciju organskog, a tek neznatnim postotkom na oksidaciju anorganskog materijala. Prema FAO maksimalna dozvoljena vrijednost KPK iznosi 100 mg L<sup>-1</sup>, odnosno potrebno je smanjenje za oko 95 %.

Dušik uglavnom potječe iz proteina i nukleinskih kiselina, a njegove vrijednosti propisane su maksimalno dozvoljenim koncentracijama (MDK) ukupnog dušika ili nitrata, nitrita i amonijevih iona. Fosfor se u životinjskim organizmima nalazi u obliku fosfatnih iona. Fosfatni ioni manjim dijelom sudjeluju u izgradnji biomolekula (fosfolipida, nukleinskih kiselina), a preko 90 % se nalazi u formi biološkog apatita u kostima i zubima, koji čine sirovinu za kafilerijsku industriju.<sup>71</sup> Iako su nitrati i fosfati biljni nutrijenti te su kao takvi sastavni dio gnojiva, MDK su ograničene svim zakonskim regulativama. Nutrijenti u količinama većim od biljnih potreba mogu dovesti do pretjeranog biljnog rasta, narušavanja kvalitete tla, smanjenja kvalitete biljnih usjeva te ispiranja i procjeđivanja.<sup>72</sup> Prema US EPA regulativama potrebno je smanjenje koncentracije nitratnih iona za 55 % i fosfatnih iona za 90 %, a prema australskim regulativama smanjenje ukupnog dušika za 25 % i fosfatnih iona za 80 %.

Od ostalih iona, izvan granica nalaze se sulfatni, natrijevi i željezni ioni s potrebnim smanjenjem od oko 65, 80 i 90 %. Osim pojedinačnog anorganskog opterećenja, potrebno je smanjenje ukupne vodljivosti 30 – 95 %, koja uglavnom potječe od visokog sadržaja otopljenih soli. Velike količine otopljenih soli mogu ograničiti rast biljaka i dostupnost vode te dugoročno promijeniti sastav i kvalitetu tla.<sup>72,73</sup>

## 4.2. Sekvencijalni šaržni reaktor

Prvi stupanj obrade KOV-a bio je SBR. Heterotrofni mikroorganizmi pročišćavaju KOV tako da onečišćujuće tvari koriste kao izvor nutrijenata. Vrijednosti praćenih parametara u SE prikazani su u Tablici 4 te je vidljivo smanjenje organskog opterećenja, kroz smanjenje KPK za 99,02 % i DOC-a za 98,62 %, te anorganskog opterećenja padom električne provodnosti za 91,52 % i vrijednosti pojedinačnih kationa (do 57,08 %) i aniona (do 96,44 %).

**Tablica 4.** Parametri SE.

		Kationi		Anioni	
Parametar	Vrijednost	Parametar	Vrijednost, mg L <sup>-1</sup>	Parametar	Vrijednost, mg L <sup>-1</sup>
pH	7,42	Fe <sup>3+</sup>	0,121	Cl <sup>-</sup>	200,07
Mutnoća, NTU	13,92	Na <sup>+</sup>	13,59	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	11,80
$\kappa$ , $\mu\text{S cm}^{-1}$	373	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2,01	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	45,89
KPK, mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	19,3	K <sup>+</sup>	4,15	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	22,44
TC, mg L <sup>-1</sup>	88,73	Mg <sup>2+</sup>	19,03	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	289,50
IC, mg L <sup>-1</sup>	55,63	Ca <sup>2+</sup>	73,86		
DOC, mg L <sup>-1</sup>	33,10				

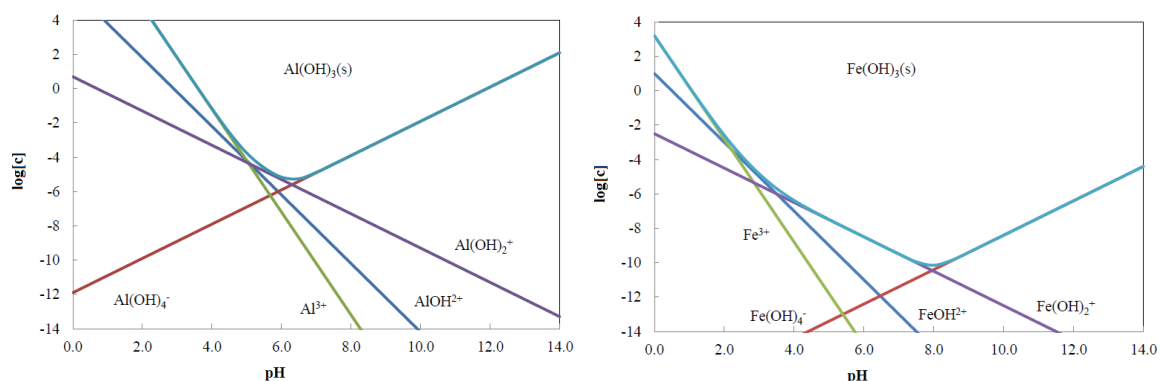
Vrijednost KPK (13,92 mg L<sup>-1</sup>) zadovoljava vrijednosti propisane zakonskom regulativom FAO (100 mg L<sup>-1</sup>), dok ostale dvije regulative ne propisuju maksimalno dozvoljenu vrijednost KPK. Vrijednost električne provodnosti (373  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) zadovoljava uvjete propisane od strane US EPA i FAO. Prema australskim regulativama, za vodljivosti do 200  $\mu\text{S cm}^{-1}$  ne postoje nikakve restrikcije, dok za vodu vodljivosti 200 – 800  $\mu\text{S cm}^{-1}$  postoji djelomično ograničenje primjene jer previsoke koncentracije soli limitiraju rast usjeva

pojedinih vrsta. Pomoću SBR-a postignuto je zadovoljavajuće uklanjanje organskog opterećenja iz KOV-a, no električna provodnost i koncentracije pojedinih ionskih vrsta ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{Na}^+$ ) nalaze se izvan zakonskih reguliranih granica te je potrebna daljnja obrada.

### 4.3. Koagulacija i flokulacija

Budući da SE sadrži organske makromolekule (polisaharide, proteine, lipide itd.) neutralnog ili anionskog karaktera, za njihovu neutralizaciju i posljedičnu destabilizaciju potrebni su kationski koagulant. <sup>40,74</sup> Prvotni izbor koagulanata sveden je literaturnim pretraživanjem na najčešće korištene kationske koagulanate  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  i  $\text{FeCl}_3$ . Njihovom disocijacijom u vodenim otopinama nastaju trovalentni ioni koji najprije formiraju kompleksne  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  i  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^+$  ione, a potom prolaze kroz niz hidrolitičkih reakcija. Pritom se molekule vode zamjenjuju  $\text{OH}^-$  skupinama i tvore niz ionskih vrsta različitih naboja, veličina i struktura, a topljivost i dominantni oblik ovisi o pH vrijednosti tretirane otopine. Nastali produkti hidrolize efektivni su koagulant zbog lake, ali snažne adsorpcije na površinu negativno nabijenih koloida. <sup>42,75</sup> Kako bi koagulant uspješno neutralizirali negativno nabijene koloidne čestice, nužno je da njihovi ioni nose pozitivan naboj. Zbog toga na tijek koagulacije, osim koncentracije koagulanata i koloidnih čestica, uvelike utječe i pH vrijednost otopine. Iz tog razloga neophodno je namjestiti pH otopine i koncentraciju koagulanata u procesu optimiziranja kako bi se postigli optimalni uvjeti za koagulaciju.

Potrebna koncentracija koagulant prvenstveno ovisi o stupnju onečišćenja otopine. S porastom koncentracije onečišćujuće tvari proporcionalno se povećava potrebna koncentracija koagulant. Iz toga proizlazi da s premalim koncentracijama uklanjanje neće biti zadovoljavajuće. S druge strane, prevelika doza koagulant može „uzburkati“ proces sedimentacije i restabilizirati čestice te tako smanjiti učinkovitost. Također, prevelika doza smanjuje ekonomičnost procesa na račun većeg utroška kemikalija i nastajanja većih količina otpadnog mulja kojeg je potrebno zbrinuti. <sup>46,47</sup> Optimalna pH vrijednost također ovisi o karakteristikama onečišćene vode, ali soli željeza imaju mogućnost formiranja flokula u širem rasponu pH vrijednosti (5 – 8,5) od aluminijevog sulfata (5,5 – 7,7). Topljivost  $\text{FeCl}_3$  manja je od topljivosti  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Slika 7). <sup>46,76</sup>



**Slika 7.** Dijagram topljivosti  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (lijevo) i  $\text{FeCl}_3$  (desno).

Optimizacija je provedena variranjem dva procesna parametra (početna pH vrijednost i koncentracija koagulanta) i praćenjem rezultirajuće mutnoće i TC-a. Cilj optimizacije bio je odrediti najmanju potrebnu koncentraciju koagulanta i pH vrijednost blizu neutralne za postizanje minimalne mutnoće i TC-a. Optimizacija je provedena jednom za  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  i dva puta za  $\text{FeCl}_3$  (O-1, O-2). Glavni rezultati optimizacije dani su u Tablici 5, gdje  $R^2$  predstavlja korelacijski koeficijent kojim je određena sposobnost modela da opiše eksperimentalne podatke.

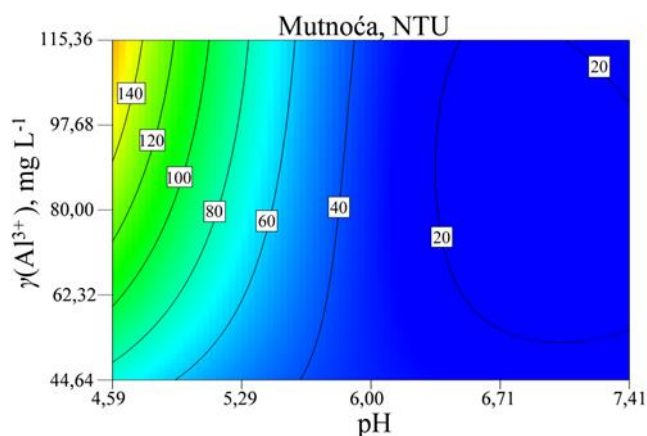
**Tablica 5.** Optimalni uvjeti za koagulaciju.

Optimalni uvjeti			$R^2$	
Koagulant	$\gamma$ (koagulant), $\text{mg L}^{-1}$	pH	Mutnoća	TC
$\text{Al}^{3+}$	44,64	6,17	1	/
$\text{Fe}^{3+}$	O-1	10	5,88	0,98
	O-2	10	5,85	0,92

Odzivne površine za mutnoću i TC prikazane su konturnim dijagramima na Slikama 8 – 10. Na osima se nalaze promjenjivi parametri (pH i koncentracija) s pripadajućim vrijednostima, a konture predstavljaju područja jednakih odziva (mutnoće i TC-a).

U optimiranju za  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  parametri su varirani na 5 razina. Vrijednosti razina za pH iznosile su 4,00; 4,59; 6,00; 7,41 i 8,00, a za koncentraciju  $\text{Al}^{3+}$  iona 30,00; 44,64; 80,00; 115,36 i 130,00  $\text{mg L}^{-1}$ . Na Slici 8 prikazan je konturni dijagram odzivne površine mutnoće. U ispitivanom području mutnoća je najveća pri niskim pH vrijednostima i visokim koncentracijama koagulanta. Pri nižim pH vrijednostima povećanje koncentracije koagulanta

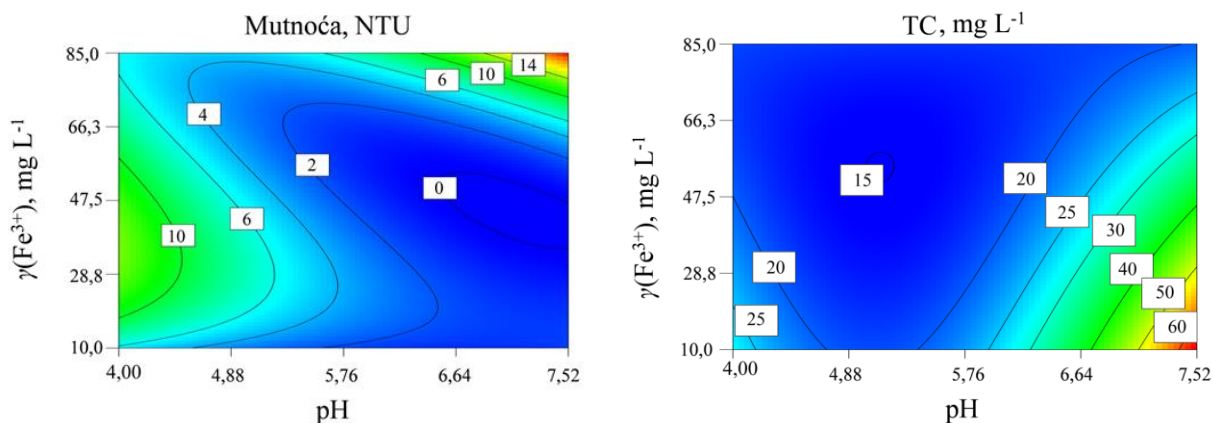
uzrokuje povećanje mutnoće, pri pH oko 5,85 povećanje koncentracije koagulanta praktički nema utjecaj, dok pri višim pH vrijednostima povećanje koncentracije koagulanta pogoduje smanjenju mutnoće. Modelom dobiveni optimalni uvjeti su  $\gamma(\text{Al}^{3+}) = 44,64 \text{ mg L}^{-1}$  i  $\text{pH} = 6,17$ .



**Slika 8.** Odzivna površina za mutnoću uz  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

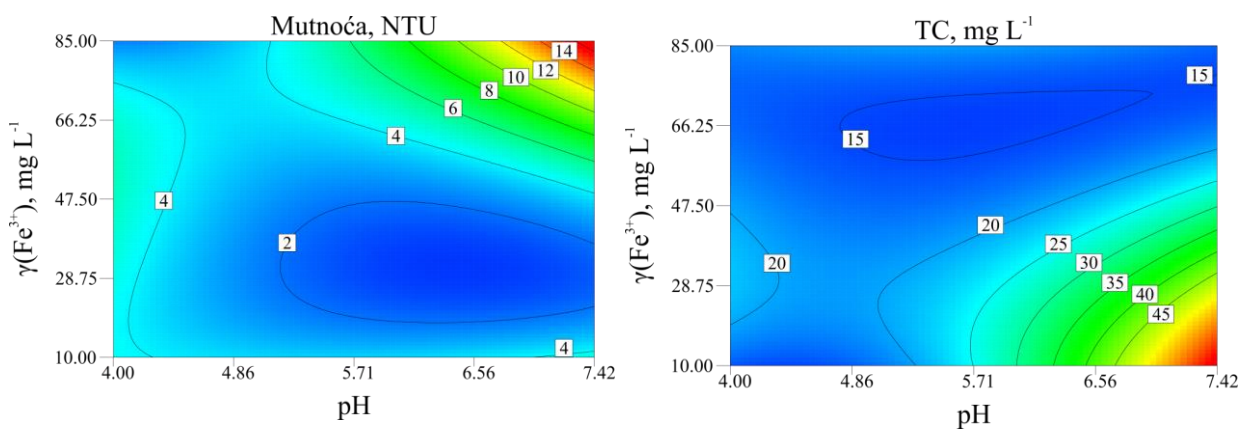
Optimizacija za  $\text{FeCl}_3$  provedena je dva puta. Optimizacije su provedene u razmaku od 2 tjedna, kako bi se ispitaio utjecaj neizbježnih varijacija u sastavu SE na potrebnu dozu koagulanta i pH vrijednost. U prvoj optimizaciji (O-1, Slika 9) odabran je pH interval 4 – 7,52 uz raspon koncentracija  $\text{Fe}^{3+}$  iona 10 – 85  $\text{mg L}^{-1}$ . Pri niskoj i konstantnoj koncentraciji koagulanta, povećanje pH vrijednosti uzrokuje smanjenje mutnoće u cijelom rasponu te smanjenje TC-a pri nižim pH vrijednostima. Povećanje koncentracije koagulanta pri konstantnoj pH vrijednosti uglavnom uzrokuje smanjenje mutnoće, ali pri izrazito visokim koncentracijama mutnoća se povećava. To se pripisuje mutnoći koju uzrokuje sam koagulant te restabilizaciji već sedimentiranih čestica koju uzrokuje dodatak koagulanta. Optimalni uvjeti predviđeni modelom postižu se na pH 5,88 uz koncentraciju koagulanta od 10  $\text{mg L}^{-1}$  pri čemu su procijenjene vrijednosti mutnoće 1,65 NTU ( $R^2 = 0,98$ ), a TC 24,27  $\text{mg L}^{-1}$  ( $R^2 = 0,98$ ).





**Slika 9.** Odzivna površina za mutnoću (lijevo) i TC (desno) uz  $\text{FeCl}_3$  (O-1).

Druga optimizacija (O-2, Slika 10) provedena je u pH intervalu 4 – 7,42 uz isti raspon koncentracija  $\text{Fe}^{3+}$  iona (10 – 85  $\text{mg L}^{-1}$ ). Promjena mutnoće i TC-a slijede sličan trend kao u O-1. Optimalni uvjeti određeni su na pH vrijednosti 5,85 i koncentraciji 10  $\text{mg L}^{-1}$ . U ovom slučaju, model procjenjuje vrijednost mutnoće na 3,44 NTU ( $R^2 = 0,87$ ), a TC na 27,25  $\text{mg L}^{-1}$  ( $R^2 = 0,92$ ).



**Slika 10.** Odzivna površina za mutnoću (lijevo) i TC (desno) uz  $\text{FeCl}_3$  (O-2).

Obje optimizacije za  $\text{FeCl}_3$  dale su vrlo slične optimalne uvjete uz visoke signifikantnosti modela i slične rezultirajuće vrijednosti mutnoće i TC-a, čime je zaključeno da nije potrebna promjena procesnih uvjeta s obzirom na neizbježne varijacije u sastavu SE.

Uspoređujući vrijednosti koncentracija koagulanata dobivenih optimizacijama za  $\text{FeCl}_3$  i  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , očigledno je da optimalna koncentracija  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ima 4 puta veće vrijednosti od dobivenih optimalnih koncentracija  $\text{FeCl}_3$  (Tablica 5). To je u skladu s drugim

radovima<sup>76,77</sup> u kojima je pokazano da su za postizanje istog učinka uklanjanja potrebne manje koncentracije soli željeza. Naime, soli na bazi željeza imaju jaču gustoću naboja te formiraju gušće i kompaktnije flokule koje brže sedimentiraju.<sup>46,76</sup> U prilog  $\text{FeCl}_3$  ide i činjenica da je volumen mulja istaloženog solima željeza puno manji (1/3 do 2/3) od mulja istaloženog aluminijskim solima. Drugim riječima, upotrebom soli na bazi željeza nastaje koncentriraniji mulj manjeg sadržaja vode, što posljedično umanjuje troškove odlaganja i zbrinjavanja.<sup>76</sup> Također, koagulanti se razlikuju prema osjetljivosti na promjenu temperature. Sniženje temperature povećava gustoću i viskoznost disperzne faze te time otežava prijenos tvari i kontakt između koagulanta i koloidnih čestica. Osim toga, sniženje temperature usporava hidrolizu i kinetiku taloženja.<sup>47</sup> Sniženje temperature ima znatno slabiji učinak na  $\text{FeCl}_3$  nego na  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .<sup>76</sup> Također, u slučaju nezgoda željezo predstavlja manji problem za zdravlje ljudi i okoliš. Željezo je esencijalni element i minimalna doza za čovjeka iznosi 10 – 50 mg dan<sup>-1</sup>, dok je aluminij nefrotoksičan i maksimalni unos ne smije prelaziti 10 mg dan<sup>-1</sup>.<sup>78</sup> Rezultati dobiveni optimizacijom te podaci iz literature opravdavaju odabir  $\text{FeCl}_3$  u nastavku rada.

#### 4.4. Karakterizacija membrana

Membrane nalaze praktičnu primjenu u obradi voda različitih tipova onečišćenja, tj. potreba pročišćavanja. Postoji čitav niz komercijalnih membrana koje se mogu značajno razlikovati po svojoj strukturi i funkcionalnosti. Tako svaku membranu karakterizira različit MWCO, veličina pora i veličinska raspodjela pora, hidrofilni karakter, hrapavost, površinski naboj itd., što utječe na njihovu različitu selektivnost, definiranu faktorima zadržavanja, te produktivnost, definiranu fluksom. Prvotni odabir membrana za obradu KOV-a proveden je na temelju nazivnih svojstava, specifično MWCO i tipičnog fluksa, te područja primjene opisanih od strane proizvođača. Sve korištene UF membrane upotrebljavaju se za obradu otpadnih voda. Pojedinačno proizvođači navode da je GK membrana pogodna za redukciju boje i sadržaja ugljika, GM membrana za redukciju boje, sadržaja ugljika i koloidnog željeza, MW membrana za separaciju ulja i vode te uklanjanje suspendiranih čestica, a PW membrana za obradu procesnih voda i uklanjanje organskih tvari. Iako su membrane karakterizirane nazivnim svojstvima, daljnja ispitivanja nužna su za povezivanje produktivnosti sa svojstvima membranske separacije te odabir optimalnih uvjeta rada.

Produktivnost membrana definirana je prvenstveno poroznošću selektivnog sloja membrana, tj. veličinom i brojem pora, ali ovisi i o hidrofilnosti membrana, debljini i sl. Membrane hidrofilnijeg karaktera se bolje moće uslijed interakcije membranskih polarnih molekula s polarnim molekulama vode i time osiguravaju lakši prolazak vode, tj. veći fluks. U prilog hidrofilnim membranama ide i činjenica da su manje podložne početnom membranskom blokiranju, što se pripisuje dobroj hidrataciji površine membrane koja predstavlja djelomičnu barijeru između membrane i organskog obraštajnog materijala. Suprotno tome, hidrofobne membrane uslijed vrlo slabih van der Waalsovih interakcija s molekulama vode dopuštaju izravan kontakt te lakšu adsorpciju organskih molekula.<sup>79,80</sup> U Tablici 6 dani su izmjereni kontaktni kutovi korištenih UF membrana. Mjerenje kontaktnog kuta provedeno je na novim membranama radi određivanja hidrofilnosti/hidrofobnosti površine membrana.

**Tablica 6.** Kontaktni kutovi korištenih UF membrana.

Tip membrane	GM	PT	GK	PW	PU	MW
$\theta_c, ^\circ$	76,3	36,4	65,4	26,9	36	14,3
	74,5	37,7	66,1	27,8	40,2	15,2
	69,4	37,8	65,3	37,3	53	15,7
	70,1	39	66,7	36,7	41	14,3
	69,1	39,6	63,9	36,7	39,5	14,7
<b>Srednja vrijednost</b>	71,9	38,1	65,5	33,1	41,9	14,8
<b>S.D.</b>	3,3	1,2	1,1	5,2	6,5	0,6

Manje vrijednosti kontaktnog kuta upućuju na veći afinitet prema vodi. Prema definiciji, membrane s kontaktnim kutom manjim od 90° klasificiraju se kao hidrofilne membrane, a prema Akinu membrane s kutom većim od 60° mogu se karakterizirati kao relativno hidrofobne.<sup>81</sup> Kontaktni kut novih membrana prvenstveno ovisi o kemijskim svojstvima materijala od kojeg je membrana izrađena. Tako su GM i GK membrane izrađene od poliamida i definiraju se kao relativno (umjereno) hidrofobne, slijede hidrofilne PU, PT i PW membrane izrađene od polietersulfona, a najhidrofilnija je MW membrana izrađena od poliakrilonitrila.

Produktivnost membrana karakterizira se vrijednostima fluksa permeata. Određivanje stabiliziranog fluksa permeata demineralizirane vode je vrlo važan korak koji prethodi ostalim

ispitivanjima, jer uvelike može pomoći u određivanju blokiranja membrana te reverzibilnosti/ireverzibilnosti čišćenja membrana. Vrijednosti stabiliziranog fluksa permeata odgovaraju ustaljenju fluksa koje slijedi nakon inicijalnog pada u fazi stabilizacije porozne membranske strukture. Produktivnost membrana često se izražava pomoću permeabilnosti, tj. omjera stabiliziranog fluksa i radnog tlaka ( $J_w / \Delta p$ ,  $L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$ ). Vrijednosti permeabilnosti demineralizirane vode za pojedine membrane statistički su obrađene i prikazane u Tablici 7.

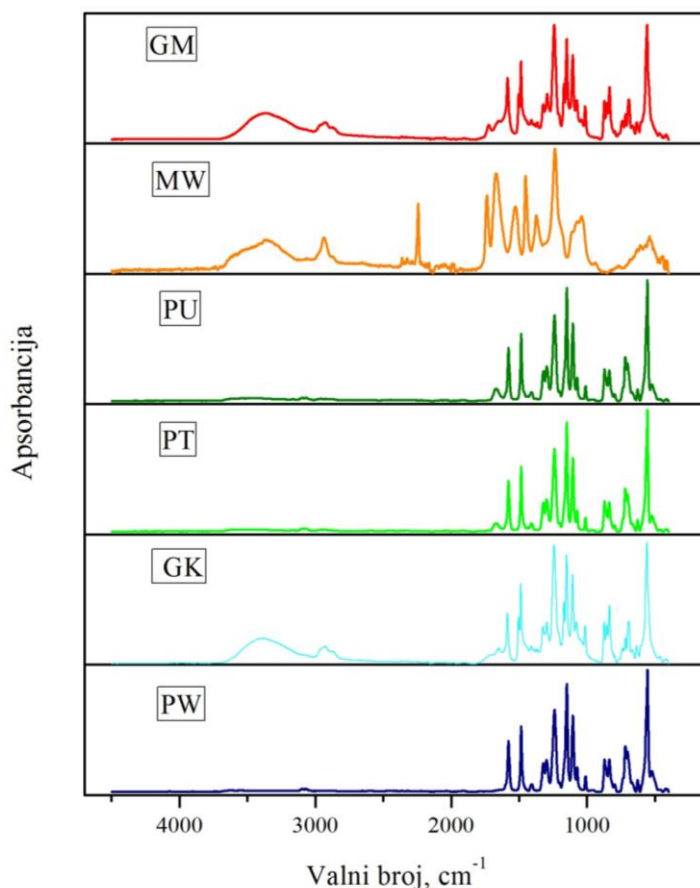
**Tablica 7.** Vrijednosti permeabilnosti demineralizirane vode.

$J_w / \Delta p, L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$		
Membrana	Srednja vrijednost	S.D. (N = 4)
GM	27,03	4,29
MW	31,06	9,65
PU	70,72	12,23
PT	42,05	2,92
GK	12,34	2,41
PW	50,26	9,62

Velika permeabilnost PU, PW i PT membrana te manja permeabilnost GM i GK membrana u skladu su s nazivnim svojstvima proizvođača (Tablica 2) te hidrofilnošću (PU, PW i PT) odnosno umjerenom hidrofobnošću (GM i GK) membrana (Tablica 6), dok MW membrana ima znatno lošiju produktivnost od predviđene. Moguć razlog manjoj produktivnosti je u sabijanju membranske strukture uslijed tlačenja. Iako je primijenjeni tlak pokretačka sila, veći tlakovi mogu rezultirati približavanjem polimernih lanaca, tj. smanjenjem poroznosti, što u konačnici rezultira smanjenjem fluksa.<sup>82</sup> Ovaj učinak najizraženiji je kod MW membrane budući da ima najveći MWCO odnosno najveće pore koje su podložne sužavanju uslijed tlačenja.

Površine čistih membrana također su analizirane FTIR spektroskopijom s ciljem dobivanja kemijskih i elementarnih informacija površinski selektivnog sloja.<sup>83,84</sup> Infracrvene zrake (signal pobude) prodiru do dubine od otprilike 200 nm u području od 4000 do 2600  $cm^{-1}$  te  $> 300$  nm pri valnim duljinama manjim od 2000  $cm^{-1}$ .<sup>85</sup> Kako se većina karakterističnih vrhova na snimljenim FTIR spektrima nalaze na području od 2500 do

$500\text{ cm}^{-1}$ , ova je metoda pogodna za analizu površinskog selektivnog sloja membrana jer je ujedno tom području metoda više površinski osjetljiva.<sup>85</sup> Čiste membrane su prije analize isprane demineraliziranom vodom zbog uklanjanja sredstva za konzerviranje. Snimljeni spektri čistih UF membrana (GM, MW, PU, PT, GK i PW) prikazani su na Slici 11.



**Slika 11.** FTIR spektar čistih membrana.

Prvi spektar odozgo na Slici 11 odgovara odzivu poliamidne GM membrane na kojem su prisutni karakteristični pikovi esterske skupine ( $1578\text{ cm}^{-1}$ ) te N–H skupine ( $1477\text{ cm}^{-1}$  i  $548\text{ cm}^{-1}$ ), a isti karakteristični pikovi sličnih intenziteta prisutni su i kod GK membrane koja je također poliamidna. Drugi spektar predstavlja odziv poliakrilonitrilne MW membrane s karakterističnim pikovima nitrilne skupine ( $2239\text{ cm}^{-1}$ ,  $1234\text{ cm}^{-1}$ ), esterske skupine ( $1744\text{ cm}^{-1}$ ), amida I ( $1651\text{ cm}^{-1}$ ) te amida II ( $1523\text{ cm}^{-1}$ ). Površinski porozni sloj PU, PT i PW membrana čini polietersulfon, te su shodno tome pronađeni karakteristični vrhovi sulfonske skupine ( $1151\text{ cm}^{-1}$ ), alkil-aril-eterske skupine C-O ( $1240\text{ cm}^{-1}$ ) te aromatske skupine ( $1588\text{ cm}^{-1}$  i  $1478\text{ cm}^{-1}$ ).

FTIR spektroskopijom također je praćena promjena kemijske strukture površine membrana uslijed blokiranja istih tijekom obrade KOV-a. Snimljeni spektri čistih membrana omogućuju detekciju novih skupina, odnosno poslužile su kao podloga za eliminaciju skupina površinskog sloja od skupina koje izazivaju blokiranje.

#### 4.4. Obrada sekundarnog efluenta ultrafiltracijom

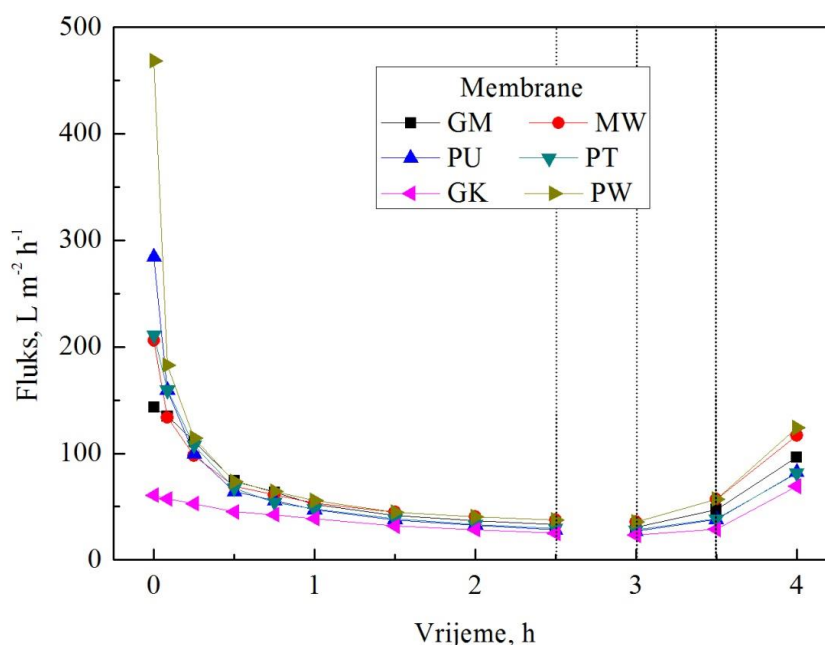
U prvoj fazi eksperimentalnog rada SE je direktno pročišćavan UF-om. U Tablici 8 su dani rezultati analize obrađene vode.

**Tablica 8.** Parametri pročišćavanja SE ultrafiltracijom.

Parametar	Membrana					
	GM	MW	PU	PT	GK	PW
pH	8,04	7,93	8,02	8,06	8,07	8,02
Mutnoća, NTU	0,04	0,03	< 0,01	< 0,01	0,05	0,02
$\kappa$ , $\mu\text{S cm}^{-1}$	469	446	459	466	487	454
TC, $\text{mg C L}^{-1}$	64,78	60,93	64,84	64,69	66,26	59,69
IC, $\text{mg C L}^{-1}$	47,89	45,92	47,18	47,83	48,41	45,74
DOC, $\text{mg C L}^{-1}$	16,90	15,01	17,66	16,86	17,85	13,95
KPK, $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	4,66	< 0,01	3,33	< 0,01	3,33	4,66
<b>Anioni, <math>\text{mg L}^{-1}</math></b>						
$\text{Cl}^-$	19,28	19,24	19,98	20,00	19,71	19,61
$\text{NO}_2^-$	1,19	1,36	1,15	1,20	1,25	1,41
$\text{NO}_3^-$	4,36	4,49	4,53	4,51	4,51	4,43
$\text{PO}_4^{3-}$	2,09	1,76	1,80	2,12	1,81	1,94
$\text{SO}_4^{2-}$	23,30	21,24	22,83	24,47	25,65	21,93
<b>Kationi, <math>\text{mg L}^{-1}</math></b>						
$\text{Na}^+$	12,31	11,97	12,27	12,45	12,55	12,06
$\text{NH}_4^+$	2,06	1,96	2,07	2,10	2,08	2,02
$\text{K}^+$	3,59	3,51	3,66	3,66	3,73	3,51
$\text{Mg}^{2+}$	17,76	17,33	17,85	18,21	18,37	17,56
$\text{Ca}^{2+}$	66,04	63,71	66,90	68,35	69,41	64,70
$\text{Fe}^{3+}$	0,12	0,01	0,01	0,01	< 0,01	0,09

Sve UF membrane pokazale su sličnu učinkovitost pri uklanjanju soli, TC-a, IC-a i DOC-a, smanjenju mutnoće i električne provodnosti. PU i PT membrane su smanjile mutnoću ispod granice detekcije uređaja. MW i PT membrane uklanjaju KPK do vrijednosti koja je ispod granica detekcije, dok je s ostalim membranama KPK smanjen za 82,75 % odnosno 75,84 %. Budući da se radi o UF-u bez predtretmana, u permeatu je prisutna poprilična količina ugljika koja se očituje kroz visoke vrijednosti TC-a, IC-a i DOC-a, čije su koncentracije, u odnosu na SE, u prosjeku smanjene za 28,40 %, 15,23 % odnosno 50,54 %. Međutim, većina parametara zadovoljava uvjete postavljene zakonskim regulativama navedenim u Tablici 3, osim klorida i električne provodnosti čije vrijednosti ne zadovoljavaju uvjete zakonskih regulativa Australije. Nadalje, pH vrijednosti su na granici u usporedbi s regulativama FAO, no mogu se namjestiti dodatkom natrijeve lužine, što istovremeno neće dovoditi do rizičnih koncentracija natrijevih iona, jer se nalaze daleko ispod graničnih vrijednosti.

Na Slici 12 je prikazan graf ovisnosti fluksa permeata o vremenu provedbe UF-a. Prvi period (0 – 2,5 h) odgovara obradi SE, drugi period čišćenju demineraliziranom vodom (3 – 3,5 h), a treći čišćenju alkalnim kemijskim sredstvom (3,5 – 4 h).



**Slika 12.** Fluks permeata ultrafiltracije SE bez predtretmana.

Na početku prvog perioda (0 – 1 h) došlo je do intenzivnog pada fluksa svih membrana. Bez obzira na velike razlike u početnim vrijednostima fluksa, nakon prvog sata obrade vrijednosti fluksa svih membrana gotovo su se izjednačile. Takav pad fluksa pripisuje se membranskom blokiranju, a intenzitet blokiranja je toliko velik da je fluks membrana smanjen za sljedeće postotke: PW 91,96 %, PU 90,02 %, PT 85,94 %, MW 81,77 %, GM 76,82 % te GK 58,69 %. Blokiranje se kvantitativno izražava smanjenjem fluksa, tj. permeabilnosti membrana, a kvalitativno je određeno FTIR spektroskopijom i opisano u poglavlju 4.6. Po svršetku obrade, čišćenje je provedeno s ciljem uklanjanja adsorbiranih tvari s površina membrana. Alkalno sredstvo najpogodnije je za čišćenje organskog i mikrobiološkog onečišćenja jer povećava pH otopine, a time i negativni naboj i topljivost onečišćenja.<sup>86</sup> Nakon čišćenja fluks svih membrana se djelomično regenerirao. Najlošiju regeneraciju imala je PW membrana s fluksom od 26,47 % od početne vrijednosti, a najbolju GM membrana s fluksom od 67,34 % od početne vrijednosti. Budući da fluks membrana nakon čišćenja nije poprimio niti približne vrijednosti početnog stabiliziranog fluksa, može se zaključiti da je blokiranje membrana ireverzibilno. Fluks GK membrane se povećao za 13,98 % u odnosu na početnu vrijednost, što je vjerojatno posljedica bubrenja membrane i proširenja pora uslijed elektrostatskih interakcija među deprotoniranim funkcionalnim skupinama pri visokim pH vrijednostima.<sup>87</sup> Strukturalne promjene koje povećavaju propusnost vode također mogu povećati propusnost otopljenih i suspendiranih tvari.

Iako je izravnom ultrafiltracijom SE moguće dobiti vodu visoke kvalitete, zbog izraženog membranskog blokiranja proces nema smisla provoditi bez predobrade. Blokiranje uzrokuje izuzetno nisku permeabilnost membrana te je ireverzibilno.

#### **4.5. Obrada sekundarnog efluenta koagulacijom, pješčanim filtrom i ultrafiltracijom**

Zbog intenzivnog i ireverzibilnog membranskog blokiranja uslijed provođenja UF-a bez predtretmana, u drugoj fazi eksperimentalnog rada, obradi SE ultrafiltracijom prethodila je koagulacija i flokulacija te pješčana filtracija. Parametri analize efluenta nakon koagulacije i pješčane filtracije prikazani su u Tablici 9.



**Tablica 9.** Analiza SE nakon koagulacije i pješčanog filtra.

Parametar	Koagulacija	Pješčani filter
pH	4,94	5,25
Mutnoća, NTU	0,52	0,04
$\kappa$ , $\mu\text{S cm}^{-1}$	642	635
TC, $\text{mg C L}^{-1}$	22,17	10,22
IC, $\text{mg C L}^{-1}$	17,71	7,90
DOC, $\text{mg C L}^{-1}$	4,46	2,33
KPK, $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	4,66	0,67
<b>Anioni, <math>\text{mg L}^{-1}</math></b>		
$\text{Cl}^-$	238,92	237,86
$\text{NO}_2^-$	0,81	0,89
$\text{NO}_3^-$	4,44	4,74
$\text{PO}_4^{3-}$	0,17	0,18
$\text{SO}_4^{2-}$	25,69	24,99
<b>Kationi, <math>\text{mg L}^{-1}</math></b>		
$\text{Na}^+$	11,45	11,49
$\text{NH}_4^+$	1,78	1,82
$\text{K}^+$	3,47	3,35
$\text{Mg}^{2+}$	19,34	19,24
$\text{Ca}^{2+}$	72,13	72,01
$\text{Fe}^{3+}$	0,16	0,07

Nakon provedene koagulacije pri optimalnim uvjetima ( $\gamma(\text{Fe}^{3+})=10 \text{ mg L}^{-1}$  i  $\text{pH}=5,85$ ) ostvarene su sljedeće promijene vrijednosti parametara u odnosu na SE: mutnoća je smanjena za 96,26 %, TC, IC i DOC za 75,01 %, 68,16 % odnosno 86,53 %, a KPK za 75,86 %. Koncentracije pojedinih anionskih vrsta ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ ) smanjene su u rasponu od 90,41 % do 99,24 %, dok kod pojedinih kationskih vrsta ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{K}^+$ ) pratimo blaži pad u rasponu od 2,40 % do 15,37 %. Izuzetak čini koncentracija natrijevih iona čija je vrijednost smanjena za 91,58 %. S druge strane, električna provodnost zajedno s kloridima te željezovim ionima očekivano raste zbog dodavanja koagulantna  $\text{FeCl}_3$ . Blagi porast uočen je i kod koncentracije magnezijevih iona. Nakon obrade SE koagulacijom, slijedila je pješčana

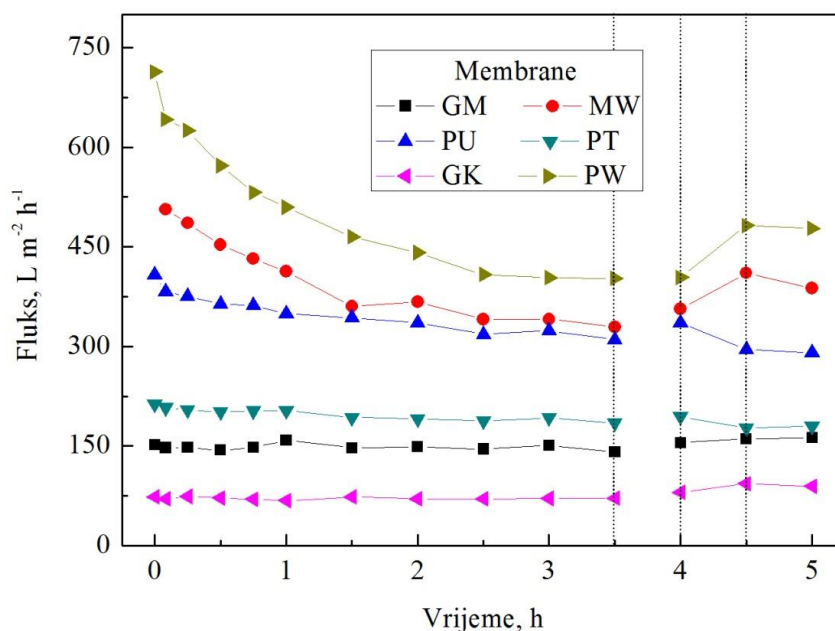
filtracija kojom je postignuto daljnje smanjenje vrijednosti pojedinih parametara. Mutnoća je smanjena za još 92,31 %, TC, IC i DOC za 53,90 %, 55,39 % odnosno 47,76 %, a KPK se smanjuje za još 85,62 %. Koncentracija pojedinih kationskih vrsta ( $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  i  $Fe^{3+}$ ) smanjene su u rasponu od 0,17 % do 56,25 % pri čemu su koncentracije  $Na^+$  te  $NH_4^+$  blago porasle. Koncentracija klorida i sulfata smanjena je za 0,44 % odnosno 2,72 % dok je kod ostalih anionskih vrsta izražen blagi porast. S obzirom da dobivene vrijednosti parametara ne zadovoljavaju uvjete za navodnjavanje postavljene zakonskim regulativama, neophodna je daljnja obrada ultrafiltracijom. U Tablici 10 dani su rezultati analize SE obrađenog koagulacijom, pješčanim filtrom i UF-om.

**Tablica 10.** Parametri pročišćavanja SE ultrafiltracijom s predtretmanom.

Parametar	Membrana					
	GM	MW	PU	PT	GK	PW
pH	6,09	5,91	5,89	6,03	6,40	5,90
Mutnoća, NTU	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
$\kappa$ , $\mu S\ cm^{-1}$	623	618	623	621	625	623
TC, $mg\ C\ L^{-1}$	5,00	5,77	5,61	4,70	4,54	4,99
IC, $mg\ C\ L^{-1}$	2,27	3,06	2,91	2,24	1,55	2,85
DOC, $mg\ C\ L^{-1}$	2,44	2,71	2,70	2,46	2,99	2,14
KPK, $mg\ O_2\ L^{-1}$	0,67	< 0,01	< 0,01	0,50	< 0,01	3,33
<b>Anioni, <math>mg\ L^{-1}</math></b>						
$Cl^-$	235,48	234,88	237,08	238,01	236,71	237,00
$NO_2^-$	0,89	0,55	1,16	0,87	0,92	0,91
$NO_3^-$	4,07	4,78	4,68	4,78	4,81	4,43
$PO_4^{3-}$	0,18	0,14	0,17	0,21	0,17	0,16
$SO_4^{2-}$	23,52	21,72	25,31	25,01	23,36	25,15
<b>Kationi, <math>mg\ L^{-1}</math></b>						
$Na^+$	11,31	11,11	11,35	11,32	11,25	11,33
$NH_4^+$	1,72	1,70	1,77	1,76	1,69	1,74
$K^+$	3,14	3,23	3,34	3,32	3,25	3,32
$Mg^{2+}$	19,01	19,13	19,20	19,26	19,37	19,22
$Ca^{2+}$	73,99	73,87	75,06	75,16	74,84	74,99
$Fe^{3+}$	0,02	0,02	0,02	0,02	< 0,01	0,01

Sve UF membrane pokazale su slična separacijska svojstva. Vrijednosti TC-a i IC-a u prosjeku su snižene za još 50,10 % odnosno 68,61 %, dok DOC neznatno raste. Mutnoća je svim membranama reducirana ispod granice detekcije uređaja. Međutim, zbog koagulacije s  $\text{FeCl}_3$  porasle su vrijednosti kloridnih iona, a analogno je porasla i električna provodnost. Sadržaj kloridnih iona u permeatu je ispod graničnih koncentracija definiranih od strane FAO, no prelazi granice postavljene australskim regulativama, dok prema US EPA spada u kategoriju blagih do umjerenih ograničenja za navodnjavanje. Međutim, ograničenja za kloridne ione postoje zbog usjeva drveća i drvenastih biljaka, dok je većina jednogodišnjih biljaka neosjetljiva na povećane koncentracije klorida. Prema tome, voda je pogodna za navodnjavanje poljoprivrednih površina. Ostale vrijednosti parametara pH, mutnoće, električne provodnosti, KPK te pojedinačnih aniona i kationa nalaze se ispod graničnih vrijednosti zakonskih regulativa za navodnjavanje prema US EPA, Australiji i FAO.

Na Slici 13 je prikazana je ovisnost fluksa permeata o vremenu provedbe UF-a. Prvi period (0 – 3,5 h) odgovara obradi SE, drugi period čišćenju demineraliziranom vodom (4 – 4,5 h), a treći čišćenju alkalnim kemijskim sredstvom (4,5 – 5 h).



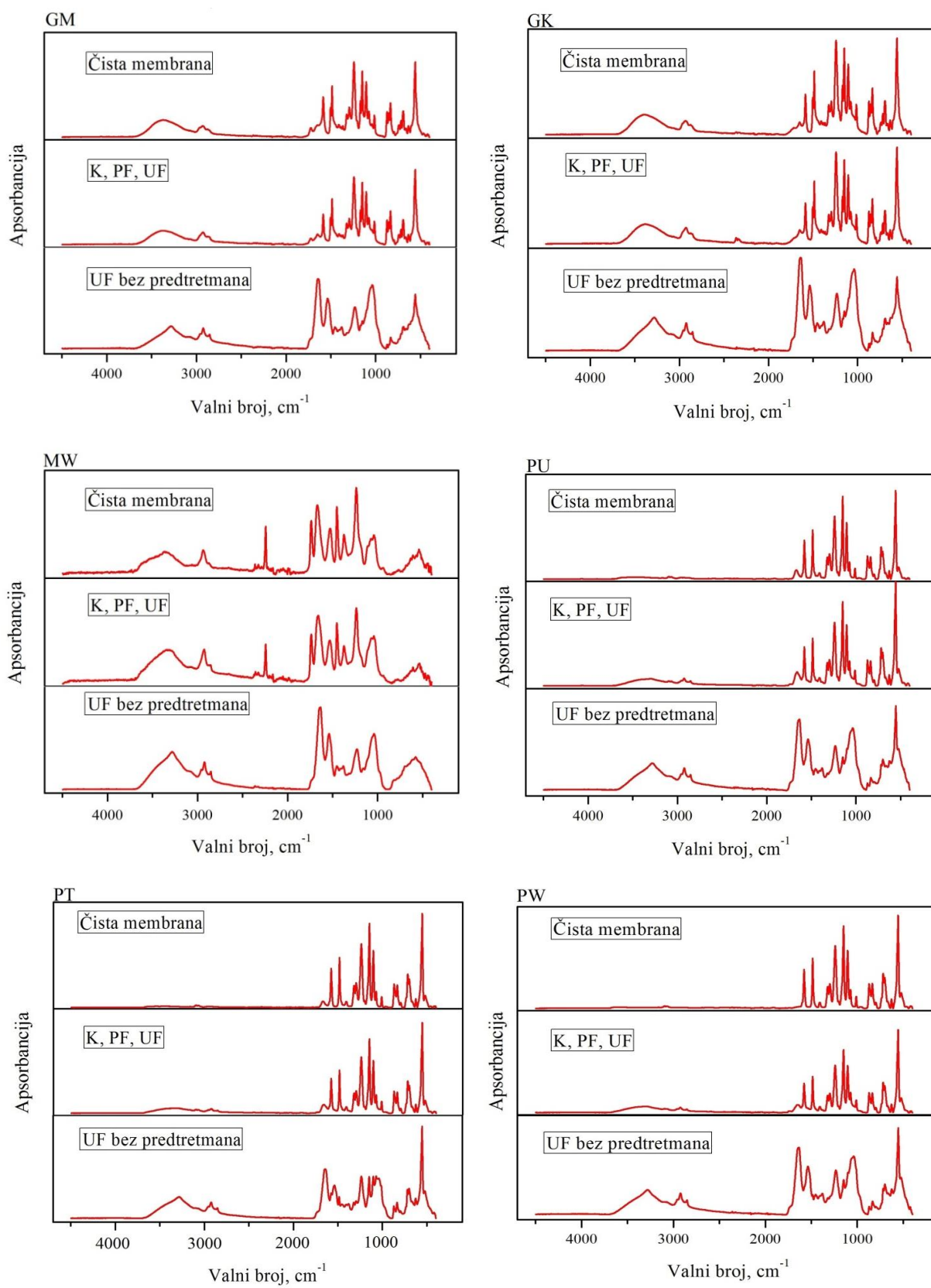
**Slika 13.** Fluks permeata ultrafiltracije SE s predtretmanom.

Najveće vrijednosti početnog fluksa i najveći inicijalni pad fluksa zabilježeni su na PW, MW i PU membranama. Nakon inicijalnog pada, fluksevi navedenih membrana su se ustalili na kritičnim vrijednostima, koje redom iznose 56,44 %, 65,00 % te 76,15 % od početnih vrijednosti. Manji početni fluksevi s neznatnim promjenama, tj. kratkim periodima stabilizacije postignuti su s PT, GM i GK membranama, čije vrijednosti kritičnog fluksa iznose 86,56 %, 92,85 % te 97,43 % od početnih vrijednosti. Inicijalni pad fluksa, izraženiji kod PW, MW i PU membrana, pripisuje se blokiranju pora, adsorpciji na stijenke pora i intenzivnom stvaranju kolača te time uzorkovanim otporima.<sup>40</sup> Intenzitet stvaranja kolača se s vremenom smanjuje, tj. brzina stvaranja kolača i brzina odnošenja u struji kapljevine se približno izjednačuju, stoga se fluks približava kritičnoj vrijednosti. Daljnji pad fluksa, prisutan kod svih membrana, manjeg je intenziteta i linearnog trenda te se pripisuje neizbježnoj pojavi koncentracijske polarizacije.<sup>88</sup> Tijekom cijelog rada membrane su zadržale zadovoljavajuće visoke vrijednosti fluksa, što upućuje na mali intenzitet membranskog blokiranja. Prema Slici 13 vidljivo je da kod GK, GM i PT membrana nakon čišćenja u potpunosti dolazi do regeneriranja vrijednosti fluksa. Kod MW i PW membrana dolazi do djelomičnog regeneriranja, dok kod PU membrane ono nije postignuto. Čišćenje membrana je u većini slučajeva rezultiralo regeneracijom fluksa, što upućuje da je blokiranje membrana reverzibilno.

#### 4.6. Membransko blokiranje

Kvalitativna analiza membranskog blokiranja, tj. adsorbiranog materijala provedena je FTIR analizom.<sup>83,89-93</sup> Na Slici 14 prikazani su FTIR spektri korištenih membrana (GM, MW, PU, PT, GK i PW).

Spektar pri vrhu pojedine slike odnosi se na odziv površine čiste membrane isprane demineraliziranom vodom, a drugi i treći spektar na odzive površine membrana nakon ultrafiltracije SE. Kod srednjeg spektra UF-i je prethodila koagulacija i obrada pješčanim filtrom (na slici: „K, PF, UF“), dok je u drugom slučaju UF-a podvrgnut SE bez predtretmana (na slikama: „UF bez predtretmana“).



Slika 14. FTIR spektri membrana.

Na srednjem spektru poliamidne GM membrane nisu primijećene znatne promjene u odnosu na čistu membranu osim smanjenja intenziteta pikova na  $1477\text{ cm}^{-1}$  (N-H) te  $1578\text{ cm}^{-1}$  (ester). Na trećem spektru prepoznatljivo je povećanje intenziteta pika na  $2926\text{ cm}^{-1}$  (C-H), međutim najveće promjene slijede na poziciji  $1644\text{ cm}^{-1}$  te  $1536\text{ cm}^{-1}$  gdje se pojavljuju potpuno novi pikovi primarnog i sekundarnog amida koji upućuju na prisustvo bjelančevina. Istovremeno na  $1578\text{ cm}^{-1}$  nestaje karakterističan pik esterske skupine što je uzrokovano blokiranjem membrane, te ujedno raste intenzitet  $\text{CH}_3=\text{O}$  skupine (amino šećeri) na  $1321\text{ cm}^{-1}$ . Konačno, na  $1030\text{ cm}^{-1}$  uzdiže se pik polisaharida (C-O-C u lancu). S obzirom da GK membrana dijeli istu kemijsku prirodu kao i GM membrana, iste promjene možemo pratiti i na njezinom spektru.

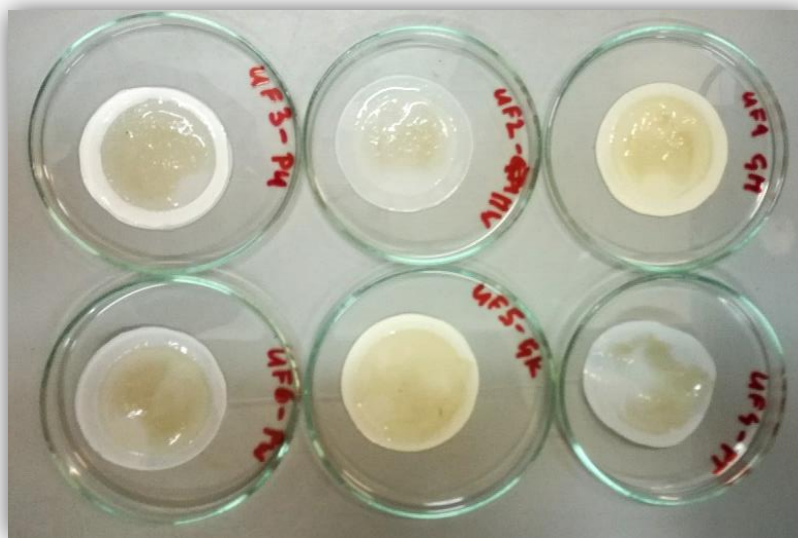
Promatrajući spektre poliakrilonitrilne MW membrane s lijeva na desno, prva promjena, na drugom i trećem spektru, u odnosu na čistu membranu pojavljuje se na području od  $3230\text{ cm}^{-1}$  gdje dolazi do povećanja intenziteta široke vrpce koja predstavlja rastezanja C-H veza. Na drugom spektru pratimo povećanje intenziteta pika na  $2926\text{ cm}^{-1}$   $\text{CH}_2$  skupine te smanjenja pika RCN skupine na  $2239\text{ cm}^{-1}$ . Na trećem spektru pojavljuje se pik slabog intenziteta  $-\text{CH}_3$  skupine na  $2949\text{ cm}^{-1}$ , a karakterističan pik RCN skupine na  $2239\text{ cm}^{-1}$  u potpunosti iščezava. Na oba spektra smanjuje se intenzitet pika CN skupine na  $1221\text{ cm}^{-1}$  raste intenzitet pika polisaharida na  $1030\text{ cm}^{-1}$  pri čemu su obje promjene intenziteta izraženije na trećem spektru gdje je blokiranje membrane jače.

Kao i na prethodnim spektrima blokiranih membrana, u slučaju polietersulfonske PU membrane na trećem spektru također se prati rast široke vrpce od otprilike  $3100\text{ cm}^{-1}$  do  $3500\text{ cm}^{-1}$  s konačnim izoštravanjem na  $3279\text{ cm}^{-1}$  u zadnjem spektru. Postojeće vrpce sugeriraju rastezanje C-H veza, a pikovi na  $2926\text{ cm}^{-1}$  i  $2950\text{ cm}^{-1}$  potvrđuju njihovu prisutnost u obliku  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}_3$  skupina. Nadalje, pik na  $1637\text{ cm}^{-1}$  predstavlja skupinu primarnog amida koji prekriva karakterističan pik aromata na  $1588\text{ cm}^{-1}$ . Također, značajno se smanjuje intenzitet pika na  $1240\text{ cm}^{-1}$  svojstven eterskoj skupini karakterističnoj za površinu čiste membrane. Između ostalog, odsutan je pik sulfonske skupine na  $1151\text{ cm}^{-1}$  dok se na otprilike  $1030\text{ cm}^{-1}$  pojavljuje pik polisaharida. Budući da PT i PW dijele istu kemijsku prirodu s PU membranom, slične se promjene mogu pratiti i na njihovim spektrima.

Blokiranje membrana evidentno je u slučaju kad se UF provodila bez prethodne obrade SE gdje nastali slojevi na membranama prekrivaju karakteristične pikove čistih membrana uz pojavu novih pikova. S druge strane, blokiranje nije jako izraženo kad se prije

UF-a provodila koagulacija te obrada pješčanim filtrima što je potvrđeno fluksom membrane te FTIR spektrima. Iz toga zaključujemo da je predtretman SE nužan kako bi se očuvala nazivna svojstva membrana te produljio njihov životni vijek.

Na Slici 15 dan je prikaz membrana nakon provođenja UF-a bez predtretmana te je vidljivo intenzivno membransko blokiranje.



**Slika 15.** Membrane nakon ultrafiltracije SE bez predtretmana.

## 5. ZAKLJUČCI

U ovom radu procijenjen je potencijal uporabe KOV-a u svrhu navodnjavanja. Hibridni postupak obrade otpadne vode sastojao se od SBR-a, koagulacije, pješčanog filtra i UF. Iz provedenih ispitivanja može se zaključiti:

1. Obradom KOV-a u SBR-u postignuto je značajno smanjenje organskog (DOC za 98,62 %) i anorganskog opterećenja (električna provodnost za 91,52 %). SE karakterizirale su visoka mutnoća, električna provodnost te koncentracije otopljenih soli.
2. Karakterizacijom korištenih UF membrana (PU, PW, PT, MW, GM, GK) utvrđena je permeabilnost i hidrofilitnost čistih membrana. Permeabilnost ( $L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$ ) demineralizirane vode kroz membrane raste u nizu: GK ( $12,34 \pm 2,41$ ), GM ( $27,03 \pm 4,29$ ), MW ( $31,06 \pm 9,65$ ), PT ( $42,05 \pm 2,92$ ), PW ( $50,26 \pm 9,62$ ), PU ( $70,72 \pm 12,23$ ). Hidrofilitnost membrana raste smanjenjem vrijednosti kontaktnih kuteva: GM ( $71,9 \pm 3,3^\circ$ ), GK ( $65,5 \pm 1,1^\circ$ ), PU ( $41,9 \pm 6,5^\circ$ ), PT ( $38,1 \pm 1,2^\circ$ ), PW ( $33,1 \pm 5,2^\circ$ ), MW ( $14,8 \pm 0,6^\circ$ ).
3. *Jar test*-om s  $FeCl_3$  dobiveni su optimalni uvjeti koncentracije  $Fe^{3+}$  iona ( $10 mg L^{-1}$ ) te pH vrijednosti (5,85 – 5,88).
4. Obradom SE ultrafiltracijom s i bez predtretmana (koagulacija i pješčani filter) dobivene su zadovoljavajuće vrijednosti svih parametara, stoga je voda ocijenjena kao prikladna za navodnjavanje. Međutim, tijekom izravne obrade SE ultrafiltracijskim membranama došlo je do intenzivnog ireverzibilnog blokiranja membrana s obzirom da je fluks pao između 58,69 i 91,96 %.
5. Koagulacijom je uspješno uklonjena organska tvar s obzirom da su mutnoća, TC, DOC i KPK smanjeni za 96,26 %, 75,01 %, 86,53 % odnosno 75,86 %. Navedeni parametri su pješčanim filtrom dodatno smanjeni za 92,31 %, 53,90 %, 47,76 % i 85,62 %. Uz zadovoljavajuće smanjenje parametara došlo je i do znatno manjeg blokiranja membrana (pad fluksa u rasponu 2,57 – 43,56 %). Dodatno je FTIR analizom potvrđeno da je blokiranje PT, GM i GK membrana svedeno na minimum, a čišćenjem membrana ustanovljeno je da je blokiranje svih membrana reverzibilno. Sve korištene UF membrane pokazale su ujednačeno uklanjanje opterećenja SE. Budući da membrane imaju slična i zadovoljavajuća separacijska svojstva praćenih parametara te isti odgovaraju onima definiranim u regulativama, odabir najbolje membrane



napravljen je s obzirom na fluks i blokiranje. Za ultrafiltracijske PT, GM i GK membrane dobiveno je najmanje blokiranje. Međutim, PT membrana ima najveći fluks stoga je ona najprikladnija membrana za obradu.

6. Hibridni sustav obrade koji se preporuča za obradu kafilerijske otpadne vode u svrhu navodnjavanja je: SBR, koagulacija ( $\text{pH} = 5,85 - 5,88$ ;  $\gamma(\text{Fe}^{3+}) = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ), pješčani filter i ultrafiltracijska PT membrana (radni tlak 5 bar).

## 6. ZAHVALE

*Prvenstveno, veliko hvala našem mentoru doc. dr. sc. Davoru Dolaru na ukazanom povjerenju i pruženoj prilici. Hvala Marku Racaru, mag.ing.cheming. što je pristao pružiti pomoć pri izradi ovog rada. Zahvaljujemo im obojici što su strpljivo i nesebično dijelili svoja znanja te nas konstruktivnim i iscrpnim savjetima usmjeravali kroz sve segmente rada. Hvala što su stvorili ugodnu radnu atmosferu te nas svojom radoznalošću i stručnošću poticali na rad.*

*Hvala prof. dr. sc. Krešimiru Košutiću na vrijednim, stručnim savjetima.*

*Hvala Milanu Vukšiću, mag.ing.cheming. i Matiji Cvetniću, mag.ing.cheming. na susretljivosti i pomoći pri radu na ionskom kromatogramu.*

*Hvala Agroproteinki d.d. na ustupanju uzoraka.*

## 7. POPIS LITERATURE

1. Angelakis, A.N., Spyridakis, S.V., The status of water resources in Minoan times – A preliminary study, u: Diachronic Climatic Impacts on Water Resources with Emphasis on Mediterranean Region (A. Angelakis and A. Issar, Eds.), Germany, (1996) 161–191.
2. Soulié, M., Tréméa, L., Technologie pour le traitement et la réutilisation des eaux usées dans le bassin méditerranéen, Actes des 3èmes Rencontres de l'Agence Régionale pour l'Environnement, Provence, 1991., str. 171–255.
3. Kamizoulis, G., Bahri, A., Brissaud, F., Angelakis, A.N., Wastewater Recycling and Reuse Practices in Mediterranean Region: Recommended Guidelines, 2003., str. 1–5.
4. <http://www.businessinsider.com/> (pristup: 25. ožujka 2017.).
5. WMO, World Meteorological Organization, press release number 4/2016, (2016).  
<https://public.wmo.int/en/media/press-release/state-of-climate-record-heat-and-weather-extremes> (pristup: 25. ožujka 2017.).
6. Pedrero, F., Kalavrouziotis, I., Alarcón, J.J., Koikoulakis, P., Asano, T., Use of treated municipal wastewater in irrigated agriculture – Review of some practice in Spain and Greece, *Agricultural Water Management* **97** (2010) 1233–1241.
- 7 – Reager, J.T., Gardner, A.S., Famiglietti, J.S., Wiese, D.N., Eicker, A., Lo, M.-H., A decade of sea level rise slowed by climate - driven hydrology, *Science*, **351** (2010) 699–703.
8. Vitousek, P. M., Mooney, H. A., Lubchenco, J., Melillo, J., M., Human Domination of Earth's Ecosystems, *Science*, **277** (1997) 494–499.
9. Mayer, D., Svjetske zalihe vode na početku XXI. stoljeća, u: Dekanić, I., Lay, V., Geopolitički aspekti nafte i vode, Zagreb, (2008) 152.
10. <http://www.nationalgeographic.com/> (pristup: 5. ožujka 2017.).
11. <http://www.meteo.hr/> (pristup: 2. ožujka 2017.).
12. WMO, World Meteorological Organization, press release number 2/2016, (2016)  
<https://public.wmo.int/en/media/press-release/2015-hottest-year-record> (pristup: 2. ožujka 2017.).
13. Gajić-Čapka M., Zaninović K., Cindrić K., Climate Change Impacts and Adaptation Measures - Observed Climate Change in Croatia, u: Fifth National Communication of the Republic of Croatia under the United Nation Framework Convention on the Climate Change, Ministry of Environmental Protection, Physical Planning and Construction (2010) 137–151.

14. Jiménez, B., Asano T., Water reclamation and reuse around the world, u: Jiménez, B. et al., Water Reuse - An International Survey of current practice, issues and needs, IWA Publishing, London, (2008) 17 i 593–598.
15. Hochstrat, R., Wintgens, T., Melin, T., Jeffrey, P., Assessing the european wastewater reclamation and reuse potential, - a scenario analysis, *Desalination* **188** (2006) 1–8.
16. TYPESA, Updated report on wastewater reuse in the European Union, Report for DG ENV, European Commission, Brussels, 2013.
17. Wintgens, T., Hochstrat, R., eds. 2006. *AQUAREC, Report on integrated water reuse concept*, Deliverable D19.
18. Hochstrat, R., Wintgens, T., Melin, T., Jeffrey, P., Wastewater reclamation and reuse in Europe: A model-based potential estimation, *Water Science and technology: Water Supply* **5** (2005) 67–75.
19. SIWI-IMWI, Water – more nutrition per drop: Towards sustainable food production and consumption patterns in a rapidly changing World, Stockholm International Water Institute (SIWI) and the International, Stockholm, 2006, str. 36.
20. Mekonnen, M.M., Hoekstra, A.Y., A global assessment of the water footprint of farm animal products, *Ecosystems* **15** (2012) 401–415.
21. FAO 2014- FAO, Food Outlook: Biannual report on global food markets , 2014.
22. Steinfeld, H., Gerber, P., Wassenaar, T., Castel, V., Rosales, M., de Haan, C., Livestock's long shadow, FAO, Rome, 2006.
23. Maupin, M.A., Kenny, J.F., Hutson, S.S., Lovelace, J.K., Barber, N.L., Linsey, K.S., Estimated use of water in the United States in 2010: U.S. Geological Survey Circular **1405** (2014) 56.
24. <https://water.usgs.gov/edu/wulv.html> (pristup: 9. ožujka 2017.).
25. Tehničko – tehnološko rješenje postojećeg postrojenja PIK Vrbovec – Mesna industrija d.d. – Rev 2, Zagreb, 2014, str. 6.
26. Zahtjev za utvrđivanje objedinjenih uvjeta zaštite okoliša AGROPROTEINKE d.d. sukladno Uredbi o postupku utvrđivanja objedinjenih uvjeta zaštite okoliša (NN 114/08) – rev 4 , Sažetak za informiranje javnosti, Zagreb, 2014, str. 7.
27. United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, World Urbanization Prospects: The 2014 Revision, Highlights (ST/ESA/SER.A/352) 1.
28. Sindt, G.L., Environmental Issues In The Rendering Industry, u Meeker, D. L., Essential Rendering: All About The Animal By-products Industry, National Renderers Association, National Renderers Association, Virginia, 2006, 245–259.

29. European Environment Agency, Climate change, impacts and vulnerability in Europe 2016, Luxembourg, 2017., str. 195.
30. Bonacci, O., Suše – nekoć i danas, Hrvatske vode, **23** (92) (2015) 133–141.
31. [www.fao.org/](http://www.fao.org/) (pristup 20. travnja 2017.).
32. Meeker, D.L., Hamilton, C.R., An Overview of the Rendering Industry, u Meeker, D. L., Essential Rendering: All About The Animal By-products Industry, National Renderers Association, National Renderers Association, Virginia, 2006, 1–17.
33. Briški, F., Zaštita okoliša, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu i Element d.o.o., Zagreb, 2016., str. 87–103.
34. Obaja, D., Macé, S., Costa, Sans, J.C., Mata-Alvarez, J., Nitrification, denitrification and biological phosphorus removal in piggery wastewater using a sequencing batch reactor, *Bioresource Technology*, **87** (2003) 103–111.
35. Filali-Meknassi, Y., Auriol, M., Tyagi, R.D., Comeau, Y., Surampalli, R.Y., Design strategy for a simultaneous nitrification/denitrification of a slaughterhouse wastewater in a sequencing batch reactor: ASM2d modeling and verification, *Environmental Technology*, **26** (10) (2005), 1081–1100.
36. Filali-Meknassi, Y., Auriol, M., Tyagi, R.D., Comeau, Y., Surampalli, R.Y., Phosphorus co-precipitation in the biological treatment of slaughterhouse wastewater in a sequencing batch reactor, *Practice Periodical of Hazardous Toxic and Radioactive Waste Management*, **9** (3) (2005) 179–192.
37. Lemaire, R., Marcelino, M., Yuan, Z., Achieving the nitrite pathway using aeration phase length control and step-feed in an SBR removing nutrients from abattoir wastewater, *Biotechnology and Bioengineering*, **100** (6) (2008) 1228–1236.
38. Lemaire, R., Yuan, Z., Bernet, N., Marcos, M., Yilmaz, G., Keller, J., A sequencing batch reactor system for high-level biological nitrogen and phosphorus removal from abattoir wastewater, *Biodegradation*, **20** (3) (2009) 339–350.
39. Irvine, D.D., Khan, A., Control And Optimisation of a High Strength Nitrogen Industrial Wastewater Bnr Plant, Pattle Delamore Partners Limited, New Zealand.
40. 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.
41. Greene, A.K., Additive-free Wastewater Treatment Method, *Render*, **4** (2012) 30–32.
42. Bratby, J., Coagulation and Flocculation with an emphasis on water and wastewater treatment, Uplands Press, Croydon, 1980, str. 1–9, 15–21, 56, 61.

43. Shaw, D.J., Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworth–Heinemann, Oxford, 1992., str. 1–44.
44. Arosio, P., Stability and aggregation kinetics of colloidal systems: Application to polymer colloids, proteins and peptides, Doktorski rad, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Zürich, 2011.
45. Vujević, D., Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, Doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2007.
46. Ghernaout, D., Al-Ghonamy, A.I., Boucherit, A., Ghernaout, B., Naceur, M.W., Messaoudene, N.A., Aichouni, M., Mahjoubi, A.A., Elboughdiri, N.A., Brownian Motion and Coagulation Process, American Journal of Environmental Protection, **4** (5-1) (2015) 1–15.
47. Teh, C.Y., Budiman P.M., Shak, K.P.Y., Wu, T.Y., Recent Advancement of Coagulation-Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment, Industrial & Engineering Chemistry Research **55** (2016) 4363–4389.
48. Bouyer, D., Coufort, C., Liné, A., Do-Quang Z., Experimental analysis of floc size distributions in a 1-L jar under different hydrodynamics and physicochemical conditions, Journal of Colloid Interface Science, **292** (2005) 413–428.
49. Bohdziewicz, J., Sroka, E., Lobos, E., Application of the system which combines coagulation, activated sludge and reverse osmosis to the treatment of the wastewater produced by meat industry, Desalination, **144** (2002) 393–398.
50. de Sena R.F., Moreira, R.F.P.M., José, H.J., Comparison of coagulants and coagulation aids for treatment of meat processing wastewater by column flotation, Bioresource Technology, **99** (2008) 8221-8225.
51. Ratnaweera, H., Fettig, J., State of the Art of Online Monitoring and Control of the Coagulation Process, Water, **7** (2015) 6574–6597.
52. Environmental Protection Agency, Water Treatment Manuals – Filtration, Wexford, 1996., str. 13–16.
53. Košutić, K., Membranske tehnologije obrade vode, zbirka nastavnih tekstova, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, str. 18–19, 66–67.
54. Mulder, M., Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1996, str. 1–6.

55. 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.
56. Bohdziewicz, J., Treatment of wastewater from the meat industry applying integrated membrane systems, *Process Biochemistry*, **40** (2005) 1339–1346.
57. Husson, S.M., Wandera, D., Assessment of fouling-resistant membranes for additive-free treatment of high-strength wastewaters, *Desalination* **309** (2013) 222–230.
58. Husson, S.M., Wandera, D., Zhou, J., Mechanisms and control of fouling during ultrafiltration of high strengthwastewater without pretreatment, *Journal of Membrane Science*, **488** (2015) 103–110.
59. Tehničko – tehnološko rješenje postojećeg postrojenja Agroproteinka d.d., Rev 1, (2013), Zagreb, str. 14.  
[http://www.mzoip.hr/doc/tehnicko-tehnolosko\\_rjesenje\\_54.pdf](http://www.mzoip.hr/doc/tehnicko-tehnolosko_rjesenje_54.pdf) (pristup: 2. ožujka 2017.)
60. Cajner, H., Višekriterijsko adaptivno oblikovanje planova pokusa, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2011.
61. APHA/AWWA/WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Washington DC, 1995.
62. Baek, Y., Kang, J., Theato, P., Yoon, J., Measuring hydrophilicity of RO membranes by contact angles via sessile drop and captive bubble method: A comparative study, *Desalination*, **303** (2012) 23–28.
63. <http://www.livescience.com/> (pristup 20. travnja 2017.).
64. Water quality for agriculture, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rim, Italija, 1985 (1994).
65. Guidelines for Water Reuse, Environmental Protection Agency, Washington DC, SAD, 2012, (3-7) – (3-9).
66. Environmental Guidelines, Use of effluent by irrigation, Department of Environment and Conservation, 2004.
67. Wastewater irrigation management plan, Environmental Protection Agency, Adelaide, South Australia, 2009.
68. Seshadri, B., Bolan, N.S., Kunhikrishnan, A., Chowdhury, S., Thangarajan, R., Chuasavathi, T., Environmental Sustainability, Springer, Berlin, 2014, Recycled Water Irrigation in Australia, 39-48.

69. Interpreting Irrigation Water Tests, Penn State Extension (<http://extension.psu.edu/natural-resources/water/agriculture/interpreting-irrigation-water-tests>) (pristup: 9. veljače 2017.).
70. Guide to interpreting irrigation water analysis, Spectrum Analytic, Inc. ([http://www.spectrumanalytic.com/support/library/pdf/guide\\_to\\_interpreting\\_irrigation\\_water\\_analysis.pdf](http://www.spectrumanalytic.com/support/library/pdf/guide_to_interpreting_irrigation_water_analysis.pdf)) (pristup: 9. veljače 2017.).
71. Wopenka, B., Pasteris, J.D., A mineralogical perspective on the apatite in bone, *Material Science and Engineering* **25** (2005) 131–143.
72. Asano T., Pettygrove, G.S., Using reclaimed municipal wastewater for irrigation, *California, Agriculture*, **41** (3) (1987), 15-18.
73. Department of Environment and Conservation New South Wales, Environmental guidelines: Use of effluent by irrigation, Sydney, 2004, str 18–34.
74. Kobya, M., Senturk, E., Bayramoglu, M., Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, **133** (2006) 172–176.
- 75- <http://nptel.ac.in/courses/105104102/Lecture%209.htm> (pristup: 25. ožujka 2017.).
76. <http://www.californiawatertechnologies.com/> (pristup 20. travnja 2017.).
77. Prasobhan, P., Comparison of Al/Fe/Zr Performance on Coagulation, Doktorski rad, Faculty of Environmental Science and Technology, Ås, 2014.
78. World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality, Geneva, 2011, str. 381 i 382.
79. Levitsky, I., Duek, A., Arkhangelsky, E., Pinchev D., Kadoshian, T., Shetrit, H., Naima, R., Gitis, V., Understanding the oxidative cleaning of UF membranes, *Journal of Membrane Science*, **377** (1–2) (2011) 206–213.
80. Liu, F., Hashim, N.A., Liu, Y., Abed, M.R.M., Li, K., Progress in the production and modification of PVDF membranes, *Journal of Membrane Science*, **375** (2011) 1–27.
81. Temelli, F., Akin, O., Probing the hydrophobicity of commercial reverse osmosis membranes produced by interfacial polymerization using contact angle, XPS, FTIR, FE-SEM and AFM, *Desalination*, **278** (2011) 387–396.
82. Persson, K.M., Gekas, V., Trägårdh, G., Study of membrane compaction and its influence on ultrafiltration water permeability, *Journal of Membrane Science*, **100** (1995) 155–162.
83. <http://www.ochemonline.com/> (pristup: 11. travnja 2017.).
84. Cheng, J-H., Chung, T-S., Synthesis of mosaic membranes and application for egg white protein fractionation by partitioned free-flow isoelectric focusing (FFIEF), *Journal of Membrane Science*, **353** (2010) 94-102.



85. Tang, C.Y., Kwon, Y.-N., Leckie, J.O., Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry, *Desalination*, **242** (2009) 149–167.
86. Ang, W.A., Lee, S., Elimelech, M., Chemical and physical aspects of cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes, *Journal of Membrane Science*, **272** (2006) 198–210.
87. Simon, A., Price, W.E., Nghiem, L.D., Influence of formulated chemical cleaning reagents on the surface properties and separation efficiency of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, **432** (2013) 73–82.
88. Field, R.W., Pearce, G.K., Critical, sustainable and threshold fluxes for membrane filtration with water industry applications, *Advances in Colloid and Interface Science*, **164** (1–2) (2011) 38–44.
89. Zheng, X., Khan, M.T., Croué, J.-P., Contribution of effluent organic matter (EfOM) to ultrafiltration (UF) membrane fouling: Isolation, characterization, and fouling effect of EfOM fractions, *Water Research*, **65** (2014) 414–424.
90. Jarusutthirak, C., Amy, G., Role of Soluble Microbial Products (SMP) in Membrane Fouling and Flux Decline, *Environmental Science & Technology*, **40** (2006) 969–974.
91. Jarusutthirak, C., Amy, G., Croué, J.-P., Fouling characteristics of wastewater effluent organic matter (EfOM) isolates on NF and UF membranes, *Desalination*, **145** (2002) 247–255.
92. Leenheer, J.A., Croué, J.-P., Benjamin, M., Korshin, G.V., Hwang, C.J., Bruchet, A., Aiken, G.R., Comprehensive Isolation of Natural Organic Matter from Water for Spectral Characterizations and Reactivity Testing, in: *Natural Organic Matter and Disinfection ByProducts*, American Chemical Society, (2000), str. 68-83.
93. Suwal, S., Doyen, A., Bazinet, L., Characterization of protein, peptide and amino acid fouling on ion-exchange and filtration membranes: Review of current and recently developed methods, *Journal of Membrane Science*, **496** (2015) 267-283.

## 8. SAŽETAK

**Autori:** Maja Farkaš, Nevena Milčić

**Naslov rada:** Oporaba kafilerijske otpadne vode za navodnjavanje hibridnim postupkom koagulacije, pješčane filtracije i ultrafiltracije

Klimatske promjene i sušna razdoblja dovode do velikih problema u poljoprivredi. Potreban je veliki zaokret u smjeru oporabe otpadnih voda čime se ujedno postiže pravilnije upravljanje vodama te očuvanje vodnih resursa.

Središnji cilj ovog rada bila je oporaba kafilerijske otpadne vode (KOV) u svrhu navodnjavanja. Obrada KOV-a provedena je hibridnim postupkom koji se sastojao od sekvencijalnog šaržnog reaktora (SBR), koagulacije, pješčanog filtra i ultrafiltracije (UF). Ocjena prikladnosti vode za navodnjavanje provedena je usporedbom parametara pročišćene vode s graničnim vrijednostima postojećih zakonskih regulativa priznatih svjetskih organizacija (US EPA, FAO).

Tijekom obrade sekundarnog efluenta (SE) ultrafiltracijskim (PW, PU, PT, MW, GM, GK) membranama došlo je do intenzivnog i ireverzibilnog membranskog blokiranja, koje se očitovalo kroz pad fluksa membrana: PW 91,96 %, PU 90,02 %, PT 85,94 %, MW 81,77 %, GM 76,82 % i GK 58,69 %. Organski karakter blokirajućeg sloja potvrđen je FTIR analizom. U svrhu smanjenja blokiranja UF membrana SE je obrađen koagulacijom i pješčanim filtrom. Optimizacija procesa koagulacije provedena je metodom odzivnih površina, a dobiveni optimalni uvjeti bili su  $\gamma(\text{Fe}^{3+}) = 10 \text{ mg L}^{-1}$  pri pH = 5,88. U optimalnim uvjetima vrijednosti mutnoće, TC-a, DOC-a i KPK smanjenje su za 96,26%, 75,01 %, 86,53 % i 75,86 %, a pješčanim filtrom dodatno su smanjeni za 92,31 %, 53,90 %, 47,76 % i 85,62 %. Pri UF-u predobrađenog SE došlo je do znatno manjeg blokiranja membrana, tj. do pada fluksa za sljedeće postotke: PW 43,56%, MW 35,00 %, PU 23,85 %, PT 13,44 %, GM 7,15% i GK 2,57 %.

Hibridnim postupkom obrade (SBR, koagulacija, pješčani filter i PT ultrafiltracijska membrana) zadovoljeni su zakonski uvjeti što omogućava da se obrađena voda visoke kvalitete iskoristi za navodnjavanje poljoprivrednih površina.

**Ključne riječi:** oporaba vode, kafilerijska otpadna voda, koagulacija, pješčana filtracija, ultrafiltracija

## 9. SUMMARY

**Authors:** Maja Farkaš, Nevena Milčić

**Title:** Reuse of rendering plant wastewater for irrigation with hybrid process of coagulation, sand filtration and ultrafiltration

Climate changes and dry seasons have a major negative impact on agriculture. A big reversal towards wastewater recovery is needed, which will lead to a better water management and water preservation.

The main objective of this paper is the recovery of rendering plant wastewater (RPW) for irrigation. The RPW was treated with a hybrid process consisting of a sequential batch reactor (SBR), coagulation, sand filter, and ultrafiltration (UF). The suitability for irrigation was assessed by comparing the parameters of purified water with the existing regulations issued by recognized world organizations (US EPA, FAO).

During the treatment of secondary effluent (SE) with ultrafiltration (PW, PU, PT, MW, GM, GK) membranes, intense and irreversible membrane fouling occurred, which was manifested through membrane flux decline: PW 91.96%, PU 90.02%, PT 85.94%, MW 81.77%, GM 76.82%, and GK 58.69%. The organic character of the fouling layer was confirmed by FTIR analysis. The secondary effluent was treated with coagulation and sand filtration in order to reduce the fouling of UF membrane. The optimization of the coagulation process was carried out using the response surface methodology, which resulted in the following optimal conditions:  $\gamma$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) = 10 mg L<sup>-1</sup> and pH 5.88. At those optimal conditions, the values of turbidity, TC, DOC, and COD were reduced by 96.26%, 75.01%, 86.53% and 75.86%, respectively, while the sand filter further reduced the mentioned parameters by 92.31%, 53.90%, 47.76%, and 85.62%, respectively. During the UF of pretreated SE the fouling was mitigated, i.e. flux declined by: 43.56%, MW 35.00%, PU 23.85%, PT 13.44%, GM 7.15%, and GK 2.57%.

The hybrid process (SBR, coagulation, sand filter, and PT ultrafiltration membrane) met the legal requirements; thus, enabling the use of the obtained high-quality water for irrigation of agricultural surfaces.

**Key words:** water reuse, rendering plant wastewater, coagulation, sand filtration, ultrafiltration

## 10. ŽIVOTOPISI

Maja Farkaš rođena je u Varaždinu 7. veljače 1994. U istom gradu završila je V. OŠ te nastavila s obrazovanjem u II. Gimnaziji Varaždin. 2012. godine upisala je studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, koji je završila 2015. godine obranom završnog rada na temu „Testiranje elektrokemijskih superkondenzatora“ te stekla titulu prvostupnice primijenjene kemije uz pohvalu (*cum laude*). Iste godine u rujnu upisala je diplomski studij Primijenjene kemije, te odabrala modul Specifični materijali i napredne tehnologije, a trenutno je 2. godina istoimenog diplomskog studija. Stručnu praksu odradila je u svibnju 2015. na Zavodu za javno zdravstvo u Varaždinu, a u rujnu iste godine volontirala je na Institutu Ruđer Bošković u laboratoriju za fizikalno – organsku kemiju. Od akademske godine 2014./2015. do danas radi kao demonstratorica na vježbama na Zavodu za fizikalnu kemiju. U listopadu 2016. priključila se studentskoj udruzi eSTUDENT te postala članica Tima za popularizaciju znanosti. Od akademske godine 2013./2014. do 2015./2016. stipendirana je od strane grada Varaždina, a početkom akademske godine 2016./2017. postala je Plivina stipendistica.

Nevena Milčić rođena je 22. ožujka 1992. u Zagrebu. Osnovnoškolsko obrazovanje završila je u OŠ Petar Zrinski, a srednjoškolsko u Klasičnoj gimnaziji u Zagrebu. 2013. godine upisala je studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, koji je završila 2016. godine obranom završnog rada na temu „Utjecaj pH vrijednosti na veličinsku raspodjelu pora RO/NF membrana“ te stekla titulu prvostupnice ekoinženjerstva uz pohvalu (*cum laude*). Iste godine u rujnu upisala je diplomski studij Ekoinženjerstvo. Stručnu praksu odradila je u siječnju 2016. u Plivi. Od akademske godine 2014./2015. do danas radi kao demonstratorica na vježbama na Zavodu za analitičku kemiju, a od akademske godine 2015./2016. do danas na Zavodu za fizikalnu kemiju. U veljači 2017. priključila se Studentskoj sekciji Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa te počela voditi Odbor za projekte u Sekciji.