

UKLANJANJE VISOKOG SADRŽAJA ORGANSKIH I NEORGANSKIH POLUTANATA IZ PODZEMNIH VODA VOJVODINE PRIMENOM NANOFILTRACIJE

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor: dr Bojana Ikonić, docent

Kandidat: mr Miroslav Kukučka

Novi Sad, 2016.

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET**

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska publikacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada (dipl., mag., dokt.): VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	Mr Miroslav Kukučka
Mentor (titula, ime, prezime, zvanje): MN	Dr Bojana Ikonić, docent
Naslov rada: NR	Uklanjanje visokog sadržaja organskih i neorganskih polutanata iz podzemnih voda Vojvodine primenom nanofiltracije
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srpski / engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Republika Srbija
Uže geografsko područje: UGP	Novi Sad, AP Vojvodina
Godina: GO	2016
Izdavač: IZ	Autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1

Fizički opis rada: FO	6 poglavlja, 145 stranica, 82 slike, 61 tabela, 5 priloga, 368 literaturnih navoda
Naučna oblast: NO	Tehnološko inženjerstvo, Hemijsko-tehnološke nauke
Naučna disciplina: ND	Eko-energetsko inženjerstvo
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	Nanofiltracija, prirodne organske materije, gvožđe i mangan, kalcijum i magnezijum, projektovanje, industrijsko postrojenje
UDK	628.161.2:628.112]:543.38(497.113) (043.3)
Čuva se: ČU	Biblioteka Tehnološkog fakulteta
Važna napomena: VN	-
Izvod: IZ	<p>Cilj ovog rada je ispitivanje mogućnosti uklanjanja visokih koncentracija organskih i neorganskih materija iz vodenih rastvora „Cross-Flow“ nanofiltracijom primenom spiralno uvijenih membrana. Mogućnosti separacije NOM-a, amonijum-jona i ukupnog arsena su ispitivane na koncentratima-otpadnim vodama dobijenim iz industrijskih nanofiltracionih uređaja i obuhvaćeni su eksperimentima serije NFCP. Izdvajanje visokih koncentracija jona kalcijuma, magnezijuma, gvožđa i mangana je ispitivano iz prirodnih podzemnih voda i izvedeno je u eksperimentima serije NFWP. Određeni su optimalni fluksevi i transmembranski pritisci, kao i koncentracije doziranja kompleksirajućih supstanci. Dobijeni poluindustrijski rezultati su praktično primenjivi u velikoj skali za pripremu pijaće vode kako iz dubokih, tako i iz plitkih akvifera. Primena prikazanih rezultata u pripremi vode za piće od vode dubokih izdani uz značajne uštede resursa je namenjena prvenstveno lokacijama u Panonskom basenu. Tretman bunarske vode plitkih izdani je pogodan posebno zbog dodatka organskih kompleksirajućih agenasa koji supstituišu uobičajene postupke deferizacije i demanganizacije i na taj način znatno smanjuju kako investicione, tako i eksploatacione troškove postrojenja. Dobijeni rezultati su poslužili kao osnova za izradu idejnog rešenja industrijskog postrojenja za kondicioniranje pijaće vode od bunarske vode duboke izdani iz regiona grada Zrenjanina, kao i izradu idejnog rešenja industrijskog postrojenja za kondicioniranje pijaće vode od</p>

	bunarske vode plitke izdani regiona grada Bačke Palanke za naseljeno mesto Despotovo.
Datum prihvatanja teme od strane Senata: DP	
Datum odbrane: DO	
Članovi komisije: (ime i prezime / titula / zvanje / naziv organizacije / status) KO	<hr/> <p>Dr Zoltan Zavargo, redovni profesor, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, predsednik</p> <hr/> <p>Dr Bojana Ikonić, docent, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, mentor</p> <hr/> <p>Dr Mirjana Vojinović-Miloradov, profesor emeritus, Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, član</p>

KEY WORD DOCUMENTATION

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monographic publication
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	PhD thesis
Author: AU	Miroslav Kukučka
Mentor: MN	Dr Bojana Ikonić, Assistant professor
Title: TI	Organic and inorganic polutants high content removal from Vojvodina groundwater by application of nanofiltration
Language of text: LT	Serbian (Roman)
Language of abstract: LA	Serbian / English
Country of publication: CP	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	Novi Sad, Vojvodina
Publication year: PY	2016
Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1

Physical description: PD	6 chapters / 145 pages / 368 ref. / 61 tables / 82 pictures / 5 appendixes
Scientific field SF	Technological engineering, Chemical-technological sciences
Scientific discipline SD	Eco-energetic engineering
Subject, Key words SKW	Nanofiltration, natural organic matter, iron and manganese, calcium and magnesium, design, industrial scale application
UC	628.161.2:628.112]:543.38(497.113) (043.3)
Holding data: HD	Faculty of Technology library
Note: N	
Abstract: AB	<p>The goal of this thesis was to examine removal possibility of high concentrations of organic and inorganic matter from aquatic solution using "Cross-flow" spiral wound nanofiltration membranes. Natural organic matter, ammonia ions and total arsenic removal was examined using concentrates – waste water obtained from industrial nanofiltration plant and they present NFCP experiment series. Removal of high concentrations of calcium, magnesium, iron and manganese ions was a part of NFWP experiments and was conducted using natural groundwater. Optimal fluxes and transmembrane pressures, as well as complexing substances dosage concentrations were determined. Obtained results in semi industrial scale are practically applicable on the large scale plants for drinking water preparation from deep wells, as well as from shallow aquifers. Application of presented results, concerning drinking water preparation from deep wells with significant savings of water resources, is designed especially for locations in Pannonia basin. Shallow aquifer well water treatment is applicable in practice especially because of addition of organic complexation agents that substitutes conventional deferrization and manganese removal methods ultimately reducing investment and exploitation costs. On the basis of obtained results, industrial plant that produces drinking water from Zrenjanin aquifer deep well was designed. Furthermore, potable water industrial plant was designed that used shallow aquifer well</p>

	water located in Bačka Palanka region, settlement Despotovo.
Accepted on Senate on: AS	
Defended: DE	
Thesis Defend Board: DB	<hr/> <p>Dr Zoltan Zavargo, full professor, University of Novi Sad, Faculty of Technology, president</p> <hr/> <p>Dr Bojana Ikonić, assistant professor, University of Novi Sad, Faculty of Technology, menthor</p> <hr/> <p>Dr Mirjana Vojinović-Miloradov, professor emeritus, University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, member</p>

Sadržaj

1.	UVOD.....	1
2.	TEORIJSKI DEO.....	2
2.1.	Stanje vodosnabdevanja u Vojvodini.....	2
2.1.1.	Osnovne hidrogeološke karakteristike izdani na području Kikinde i Zrenjanina.....	3
2.1.2.	Osnovne hidrogeološke karakteristike izdani na području Despotova, opština Bačka Palanka	4
2.1.3.	Fizičko-hemijske karakteristike ispitivanih podzemnih voda.....	6
2.1.3.1.	Podzemna voda trećeg vodonosnog sloja grada Kikinde.....	6
2.1.3.2.	Podzemna voda drugog vodonosnog sloja grada Kikinde	7
2.1.3.3.	Podzemna voda trećeg vodonosnog sloja grada Zrenjanina	7
2.1.3.4.	Podzemna voda naselja Despotovo	8
2.1.4.	Karakteristike izabranih parametara ispitivanih podzemnih voda	10
2.1.4.1.	Gvožđe i mangan.....	10
2.1.4.2.	Katjoni $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ i činioci tvrdoće vode $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$	11
2.1.4.3.	Afinitet jona gvožđa, mangana, kalcijuma i magnezijuma prema stvaranju kompleksnih jedinjenja sa CA i EDTA.....	12
2.1.4.4.	Amonijak i amonijum jon	14
2.1.4.5.	Prirodne organske materije	16
2.1.4.6.	Arsen	19
2.2.	Tipovi membranskih procesa	20
2.3.	Osnovni principi transporta materije kroz polupropusnu membranu	21
2.4.	Nanofiltracija.....	22
2.4.1.	Karakteristike polimernih kompozitnih asimetričnih membrana sa tankim filmom	23
2.4.2.	Spiralno uvijeni membranski moduli i hidraulička konfiguracija nanofiltracionog sistema	25
2.4.3.	Primena nanofiltracionih procesa.....	29
2.4.4.	Taloženje naslaga na membranama	30
2.4.4.1.	Opadanje fluksa kao posledica rezistencije na membranama.....	32
2.4.4.2.	Stvaranje organskih naslaga na membrani	36
2.4.4.3.	Stvaranje neorganskih naslaga na površini membrane	36
2.4.4.4.	Stvaranje naslaga koloida ili čestičnih materija na membrani.....	38
2.4.4.5.	Stvaranje naslaga biološkog porekla.....	38
2.4.4.6.	Antiskalanti – Sredstva za prevenciju stvaranja naslaga na membranama	39
2.4.5.	Dizajniranje nanofiltracionog membranskog sistema	39

2.5.	Mogućnosti uklanjanja visokih koncentracija organskih materija i ukupnog arsena nanofiltracijom u cilju uštede zaliha vodnih resursa	41
2.6.	Mogućnosti uklanjanja visokih koncentracija $Fe^{2+}(aq)$, $Mn^{2+}(aq)$, $Ca^{2+}(aq)$ i $Mg^{2+}(aq)$ nanofiltracijom.....	43
3.	EKSPERIMENTALNI DEO SA PRIKAZOM I DISKUSIJOM REZULTATA ISTRAŽIVANJA	45
3.1.	Poluindustrijska aplikacija tangencijalne nanofiltracije.....	45
3.1.1.	Konfiguracija nanofiltracionih membrana	46
3.1.2.	Algoritam funkcionisanja PNF	48
3.2.	Metodologija istraživanja.....	49
3.2.1.	Eksperimenti serije NFCP	49
3.2.2.	Eksperimenti serije NFWP.....	50
3.2.3.	Analizirani parametri, fizičko-hemijske metode i aparati korišćeni za analize vodenih rastvora	51
3.3.	Prezentacija eksperimentalnih rezultata	52
3.3.1.	Eksperimentalni rezultati serije NFCP.....	53
3.3.1.1.	Fizičko-hemijski sastav permeata pri različitim hidrauličkim uslovima	53
3.3.1.2.	Fizičko-hemijski sastav koncentrata pod različitim hidrauličkim uslovima.....	55
3.3.1.3.	Diskusija rezultata dobijenih u seriji NFCP	58
3.3.2.	Eksperimenti serije NFWP.....	60
3.3.2.1.	Podserija NFWP NF90-70-90.....	60
3.3.2.2.	Podserija NFWP NF3-90	66
3.3.2.3.	Podserija NFWP NF3-70	71
3.3.2.4.	Promene sadržaja određivanih sastojaka koncentrata u EX3-1 do EX3-21	77
3.3.2.5.	Diskusija rezultata dobijenih u seriji NFWP	81
4.	ZAKLJUČCI	90
5.	LITERATURA	92
6.	PRILOZI	111
	Prilog 6.1. Fotografski prikazi nekorišćenog lista membrane NE90 snimane pomoću SEM.....	112
	Prilog 6.2. SEM mikrografi iskorišćenog lista membrane NE90	114
	Prilog 6.3. Fotografije PNF uređaja	116
	Prilog 6.4. Prikaz hidrauličkih parametara zabeleženih u eksperimentima serije NFCP i NFWP	118
6.4.1.	Zabeleženi hidraulički parametri u eksperimentima NFCP-ZR (EX1) i NFCP-KI (EX2) .	118
6.4.2.	Zabeleženi hidraulički parametri u eksperimentima serije NFWP.....	120
6.4.2.1.	Podserija NFWP NF90-70-90.....	120
6.4.2.2.	Podserija NFWP NF3-90	123
6.4.2.3.	Podserija NFWP NF3-70	126
	Prilog 6.5. Idejno rešenje postrojenja za pripremu pijaće vode velikog kapaciteta	129

Prilog 6.5.1. Idejno rešenje fabrike za pripremu pijaće vode grada Zrenjanina	130
Prilog 6.5.2. Idejno rešenje postrojenja za pripremu pijaće vode u naseljenom mestu Despotovo	137

1. UVOD

Voda kao univerzalni rastvarač sadrži veliki broj rastvorenih hemikalija. Prilikom kretanja i dugogodišnjeg kontakta podzemne vode sa stenama, sedimentima i dubinskim slojevima zemljišta dolazi do rastvaranja različitih supstanci. Iz tih razloga, podzemna voda često sadrži više rastvorenih materija od površinske vode. Pored toga, tlo raspolaže složenim mehanizmom za filtraciju i izdvajanje čestica, rastvorenih materija i gasova koji čine sastav podzemne vode i izazivaju probleme prilikom njenog korišćenja. Slojevi vode ispod površine tla se mogu dodatno zagaditi hemikalijama koje potiču iz industrijske i poljoprivredne proizvodnje, kao i iz domaćinstava. Mikrobiološka kontaminacija podzemnih voda često nastaje u kontaktu podzemne vode sa otpadnim vodama.

Prirodni kontaminanti su prisutni u stenama i sedimentima. U kontaktu podzemne vode sa sedimentima, katjonima soli, kao što je gvožđe i mangan, ili pak nosioci ukupne tvrdoće vode, se rastvaraju i kasnije pronalaze u visokim koncentracijama. Zagađujuće supstance nastale eksploatacijom nafte i naftinih derivata, kao i oni poreklom od odlaganja čvrstog otpada takođe mogu dospeti u podzemnu vodu i kontaminirati akvifer. Pesticidi i veštačka đubriva koji se primenjuju na obradivim površinama se često akumuliraju i migriraju u podzemne slojeve vode.

Najbogatiji resursi pijaće vode na našoj planeti se nalaze ispod površine tla, pri čemu su količine površinskih voda kao izvorišta snabdevanja ljudi zanemarljive. Jedan od najznačajnijih zadataka pri organizaciji snabdevanja stanovništva i industrije pijaćom vodom je da kvalitativno i kvantitativno zaštite sporo obnovljive resurse vode dubokih izdani. Jedan od načina očuvanja i što manjeg smanjenja zaliha podzemnih voda je prečišćavanje i ponovna upotreba otpadnih voda.

Membranska nanofiltracija je jedna od najpogodnijih i sve više apliciranih tehnika u sferi pripreme pijaće i tehnološke vode koja je pokazala izuzetne rezultate u primeni za uklanjanje širokog spektra polutanata i mikropolutanata iz podzemnih voda.

Dodatno, tangencijalna nanofiltraciona tehnologija je izuzetno primenljiva metoda za spašavanje vodenih resursa. Karakteristična osobina izražene retencije organskih materija nanofiltracionih membrana je primenljiva za sekundarni tretman koncentrata iz procesa reversne osmoze i primarne nanofiltracije. Sekundarni nanofiltracioni procesi se mogu uspešno upotrebiti u tretmanu otpadnih efluenata velikog broja fizičko-hemijskih procesa pripreme pijaće vode i prečišćavanja otpadnih voda. Takođe, nanofiltracija je pogodna i kao sekundarni ili tercijarni tretman efluenata nastalih pri mikrobiološkim tretmanima otpadnih voda.

Pored izdvajanja rastvorenih organskih materija, nanofiltraciona tehnologija se aplicira i za uklanjanje rastvorenih metalnih jona, tipičnih sastojaka, posebno plićih, akvifera. Različiti spektar veličina otvora pora omogućava nanofiltracionim membranama da kvantitativno selektuju retenciju određenih metalnih jona što obezbeđuje, na primer, dobijanje vrlo meke i srednje tvrde vode od izrazito tvrde vode. Pored separacije jona kalcijuma i magnezijuma, nanofiltracionom tehnikom je moguće značajno sniziti koncentracije soli rastvorenog gvožđa i mangana. Potencijalne naslage hidroksida jona gvožđa i magana ili pak karbonata i sulfata jona zemnoalkalnih elemenata na listovima i porama membrana mogu se sprečiti tehnološkim metodama predtremana deferizacijom, demanganizacijom ili omekšavanjem. Pored toga, u svakodnevnoj upotrebi su antiskalanti-disperzanti.

Osnovni zadatak i istraživački izazov disertacije je bilo ispitivanje mogućnosti izlučivanja jona metala iz plitkih podzemnih voda stvaranjem kompleksnih jedinjenja koja omogućavaju pospešivanje njihove retencije nanofiltracionim membranama.

Tangencijalna nanofiltracija zasnovana na ideji akceleracije prirodnih procesa filtracije u bliskoj budućnosti će zauzeti primat u aplikaciji savremenih tehnoloških rešenja pripreme pijaće i procesne vode.

2. TEORIJSKI DEO

U ovom delu doktorske disertacije prikazani su principi membranske filtracije – nanofiltracije sa posebnim osvrtom na karakteristike spiralno uvijenih polimernih asimetričnih kompozitnih membranskih modula sa tankim filmom, korišćenih u eksperimentalnom delu rada.

Takođe, obuhvaćeni su i osnovni matematički proračuni koji opisuju funkcionisanje nanofiltracionih modula, kao i literaturni pregled primene nanofiltracije za kondicioniranje vode za piće. Pored toga, opisano je stanje vodosnabdevanja stanovništva u Vojvodini sa posebnim naglasakom na dva tipa podzemnih voda koje se u najvećem broju slučajeva koriste kao pijaća voda. Opisane su karakteristike podzemne vode iz plićih akvifera bogate amonijum-jonom, $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$, ukupnim $\text{As}(\text{aq})$ sa povećanom ukupnom tvrdoćom, kao i podzemne vode iz dubljih akvifera niske ukupne tvrdoće karakteristične po povećanim sadržajima amonijum-jona, $\text{Na}^+(\text{aq})$, ukupnog $\text{As}(\text{aq})$ i prirodnih organskih materija.

Posebno su opisani hemijski afiniteti jona gvožđa, mangana, kalcijuma i magnezijuma prema stvaranju kompleksnih jedinjenja sa limunskom kiselinom (CA) i etilenediamintetrasirćetnom kiselinom (EDTA). Teorijske osnove nastajanja ovih jedinjenja sa koordinatnim kovalentnim vezama su poslužile kao ideja za uklanjanje navedenih jona nanofiltracijom.

2.1. Stanje vodosnabdevanja u Vojvodini

Značaj podzemnih voda u sistemu javnog vodosnabdevanja je ključan, ako se ima u vidu da podzemne vode učestvuju sa oko 75% u ukupnoj količini vode koje se koriste za javno snabdevanje stanovništva u Srbiji [1]. Podzemne vode koje se koriste za vodosnabdevanje stanovništva u Vojvodini se crpe iz arteskkih izdani koje podrazumevaju sve izdani u Vojvodini sa nivoom izdanske vode pod pritiskom, odnosno arteske horizonte sa pijaćom vodom, orijentaciono od 60 m do oko 400 m ispod površine terena. Za vodosnabdevanje stanovništva i industrije Vojvodine pijaćom vodom izuzetno važnu ulogu imaju arteske izdani formirane u vodonosnim sredinama mlađeg pliocena i starijeg kvartara (pleistocena) [2]. Ovaj tip izdani formiran je u peskovima različite granulacije, ređe šljunkovitim peskovima nastalim u jezersko-barskim uslovima, u završnoj fazi egzistencije Panonskog mora. Na prostoru severnog i srednjeg Banata, istočne i srednje Bačke i zapadnog Srema, u geološkom stubu do dubine 400 m, javlja se više vodonosnih slojeva, odvojenih slojevima čiste ili peskovite gline ili glinovitih peskova [2]. Eksploatacija podzemnih voda iz arteskkih i subarteskkih izdani odvija se putem bušenih bunara različitih prečnika i konstrukcija. Njihova dubina najčešće se kreće od 60-160 m, u ređim slučajevima prelazi 200 m. Najdublji bunari u Vojvodini nalaze se u severoistočnom Banatu na potezu od Đale do Srpske Crnje, sa dubinom do 300 m, i u zapadnom Sremu, gde dubina bunara dostiže 400 m. Izdašnost bunara koji kaptiraju arteske i subarteske izdani kreće se najčešće od 10 - 20 L/s, a specifična izdašnost od 2 - 5 L/s/m, zavisno od konstrukcije i tehnologije izrade bunara [2]. Iz arteske izdani snabdeva se stanovništvo u naseljima Despotovo, Kikinda i Zrenjanin.

Prema podacima iz literature procenat fizičko-hemijske neispravnosti vode iz lokalnih vodovoda naselja okruga južna Bačka iznosi 86,7% od 681 uzorka, dok je procenat mikrobiološke neispravnosti 35,3% od 1.072 uzorka. Uzroci fizičko-hemijske neispravnosti su činili amonijum jon, utrošak KMnO_4 , boja, gvožđe, hloridi, nitriti, mangnan i turbiditet dok su aerobne mezofilne bakterije, ukupne koliformne bakterije, fekalne koliformne bakterije i fekalni indikatori bili uzročnici mikrobiološke neispravnosti.

U gradu Kikindi, koji se nalazi na području severnog Banata, kvalitet vode u 100% uzoraka ne zadovoljava kriterijume o fizičko-hemijskoj ispravnosti vode za piće. Uzročnici fizičko-hemijske neispravnosti su boja, povećane koncentracije amonijum jona, utroška KMnO_4 , ukupnog arsena, natrijuma, bikarbonata i ortofosfata. Mikrobiološka neispravnost je zabeležena u 60,6% uzoraka zbog povećanog ukupnog broja aerobnih mezofilnih bakterija, koliformnih bakterija, termotolerantnih koliformnih bakterija, *Pseudomonas sp.* i *Proteus sp.*

Od ukupnog broja iz Zrenjanina, grada u srednjem Banatu, ukupno 100% uzoraka ne zadovoljava fizičko-hemijsku ispravnost zbog boje, povećanih koncentracija amonijum jona, gvožđa, utroška $KMnO_4$ i ukupnog arsena, a zabeležena je i mikrobiološka neispravnost od 15,2%. Uzročnike mikrobiološke neispravnosti čine aerobne mezofilne bakterije, koliformne bakterije i *E. coli*.

2.1.1. Osnovne hidrogeološke karakteristike izdani na području Kikinde i Zrenjanina

Izdani iz koje se snabdeva stanovništvo Kikinde i Zrenjanina se nalazi u peskovito - šljunkovitom hidrogeološkom kompleksu koji pripada gornjem pliocenu¹ i donjem pleistocenu². Neogeni sedimenti predstavljaju sredinu sa kvalitetnom podzemnom vodom koja se eksploatiše za potrebe vodosnabdevanja naselja. Ovaj kompleks mlađih neogenih kolektorskih sredina u pojedinim delovima srednjeg i južnog Banata izbija na površinu terena, dok u severnim delovima tone i nalazi se na većim dubinama, ograničen je na većem prostoru povlatnim i podinskim glinama – izolatorima. Pojedini manji delovi ove izdani su sa slobodnim nivoom, a drugi su pod pritiskom. U pliocenskoj i kvartarnoj³ seriji postoje brojni vodonosni horizonti. Neki od njih imaju veliku debljinu i veliko rasprostranjenje u zemljištu, sa određenim facijalnim promenama u vertikalnom i horizontalnom profilu. Određeni vodonosni horizonti isklinjavaju, neki se raslojavaju, što sve utiče na hidrogeološko stanje u pojedinim delovima basena. U Banatu, sa aspekta dubine zaleganja ovih vodonosnih horizonata, mogu se izdvojiti [4]:

- a) Reon južnog i srednjeg Banata (južno od linije Zrenjanin – Jaša Tomić) sa relativno malom dubinom zaleganja (20 - 100 m)
- b) Reon severnog Banata sa većom dubinom zaleganja vodonosnih horizonata (100 - 300 m dubine)

Vodonosne horizonte južnog i srednjeg Banata izgrađuju rečno - jezerski pleistocenski peskovi, ređe šljunkoviti peskovi i paludinski peskovi, dok u reonu severnog Banata, u severozapadnom delu, vodonosne horizonte čine jezerski peskovi srednjeg i u manjoj meri donjeg pleistocena. S obzirom na veliku dubinu neogenog basena u severoistočnom Banatu, debljina kvartarnih naslaga se procenjuje na preko 250 m.

U vertikalnom smislu, ove izdani se posmatraju u rasponu dubina zaleganja kaptiranih vodonosnih slojeva (20 - 300 m dubine) i ne može se sa sigurnošću odrediti maksimalna dubina zaleganja naslaga u okviru kojih su one formirane. Horizontalno i vertikalno rasprostranjenje vodonosnih horizonata prikazano je na hidrogeološkim profilima datim na slici 2-1. Specifična karakteristika ovih naslaga je stalno smenjivanje peskova, retko šljunkovitih peskova, sa lesoidnim glinama, peskovitim glinama i glinama. Kako vertikalno tako i horizontalno, karakteristično je bočno smenjivanje i isklinjavanje vodonepropusnih naslaga i kolektora. Slojevi peska koji dostižu debljine i preko 30 m (mada najčešće ispod 10 m) čine bazu pojedinih poligenetskih paketa. Preko peskova leže sitnozrniji sedimenti: zaglinjeni peskovi, gline i peskovite gline. Ovi prelazi ka sitnozrnijim sedimentima često su postupni. U južnom delu srednjeg Banata, peskovi donjeg i srednjeg pleistocena su u direktnom kontaktu sa prvom izdani.

Idući ka severu, naslage u okviru kojih su formirane izdani od primarnog značaja za vodosnabdevanje ove oblasti tonu, i najveće dubine zaleganja su u severoistočnom delu Banata. Slojevi se, u pravcu

¹Pliocenska epoha (*pliocen*) je period geološke hronologije od pre 5,3 miliona do pre 1,8 miliona godina. *Pliocen* je druga epoha neogenskog perioda kenozojske ere. *Pliocen* sledi miocensku epohu i prethodi pleistocenskoj epohi.

²Po geološkoj hronologiji, donji *pleistocen* predstavlja epohu od pre 2,6 miliona godina do pre 730.000 godina u kojoj dolazi do razvoja hominida koji upotrebljavaju prva kamena oruđa i oružja.

³*Kvartar* je najmlađa geološka era kenozoika koja je počela završetkom *pliocena* pre oko 1.806 miliona godina i traje i danas. U okviru *kvartara* izdvojene su dve geološke ere: *pleistocen* i *holocen* od pre 10.000 godina, a u okviru *holocena* je izdvojen *antropocen* od pre 5.000 – 7.000 godina koji traje do danas [3] R. Monastersky, Anthropocene: The human age, Nature (2015) 144–147.

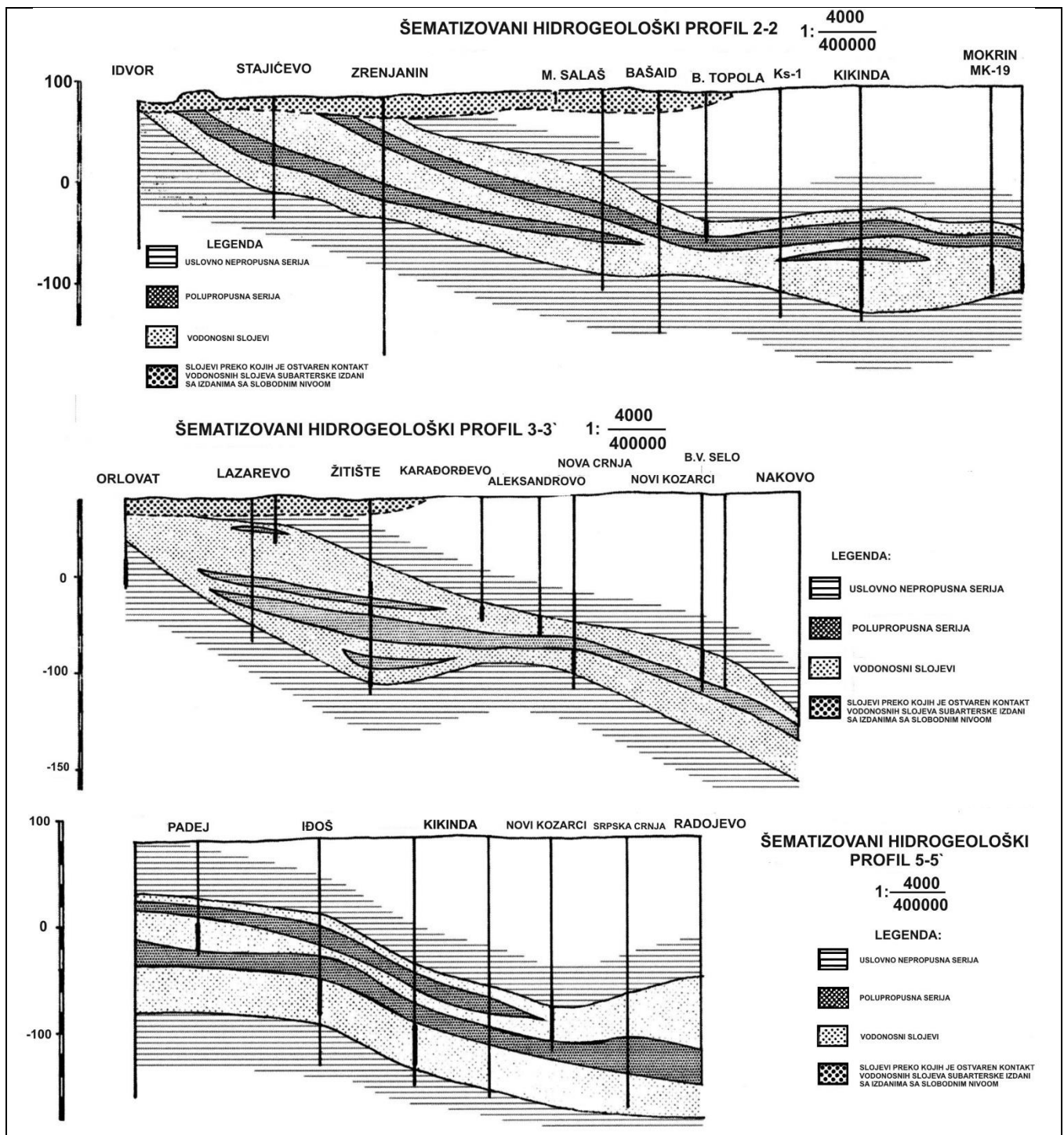
severa, istoka i zapada, protežu i van granica Srbije, dok na jugu dolazi do isklinjavanja vodonosnih slojeva. Glavni vodonosni horizonti severnog Banata predstavljaju, generalno posmatrano, jedinstveni hidrogeološki kompleks.

2.1.2. Osnovne hidrogeološke karakteristike izdani na području Despotova, opština Bačka Palanka

Širi prostor Bačke Palanke predstavljaju tereni sa kotama između 70 - 100 m nadmorske visine (m.n.m.). Na području rečne terase Dunava izdvajaju se dve hipsometrijski različite zone: niža rečna terasa sa kotama od 70 do 80 m i viša rečna terasa sa kotama 80 - 100 m. Geološku građu šire zone Bačke Palanke predstavljaju tvorevine različitih geoloških formacija. Neke od ovih formacija zastupljene su na površini terena dok se druge mogu identifikovati samo bušenjem (zaležu ispod površine terena). Južno od Iloka registrovane su najstarije stene na površini terena predstavljene serpentinima. Od mezozojskih stena na površini terena u ovoj zoni su identifikovani sedimenti trijarske starosti predstavljene krečnjacima i krečnjačkim brečama. Najstariji, paleozojski kristalasti škriljci, zatim dijabazi, trijaski krečnjaci kao i glinci i laporci gornje krede konstatovani su u dubljim delovima terena južne Bačke. Ove tvorevine čine osnovnu podinu- paleoreljef tercijarnim sedimentima čije se taloženje odigralo kasnije. Najstarije tercijarne stene su zastupljene peščarima, konglomeratima, peskovima, laporcima, krečnjacima i glinama. Povlatu ovim tvorevinama predstavljaju istaložene pliocenske naslage. Srednji i gornji pliocen su na širem prostoru južne Bačke predstavljeni slatkovodnim - jezerskim sedimentima, različitim peskovima, šljunkovima, glinama i ugljevitim glinama. Sedimenti jezerske slatkovodne facije donjeg pliocena predstavljeni su peskovima, šljunkovima, peskovitim glinama i glinama. Sedimenti fluvijalno-barske i barske facije izgrađuju srednji pleistocen. Ovi sedimenti predstavljaju fazu zasipanja i isušivanja gornjopaludinskog i donje pleistocenskog jezera. Lesoidne tvorevine na obodu Fruške Gore južno od Dunava, pripadaju gornjem pleistocenu. Za izradu hidrodinamičkog modela, od posebnog značaja je bliže definisanje geološko-hidrogeoloških odnosa formacija gornjeg pliocena (neogena) odnosno donjeg kvartara [5]. Regionalne geološke karakteristike šireg područja Bačke Palanke su interpretirane na bazi namenski sprovedenih istražnih radova za identifikaciju naftnih ležišta. Ovi istražni radovi (strukturno-geološke bušotine, geoelektrična ispitivanja, geoseizmička ispitivanja itd.), nisu posebno bili usmereni na definisanje vodonosnih horizonata, već su u literaturi poslužili za dobijanje generalne slike o starosti slojeva, njihovom regionalnom prostornom položaju, dubini, o granicama horizontalnog rasprostiranja geoloških slojeva (kojima pripadaju kaptirani vodonosni horizonti). Prostorni položaj i osnovne geometrijske karakteristike vodonosnih horizonata značajnih za vodosnabdevanje Bačke Palanke su utvrđeni na osnovu litoloških profila bunara i na osnovu položaja odgovarajućih kaptiranih izdani. Na slici 2-2 prikazan je regionalni litološki profil i šematizovan položaj približnih kontura značajnih vodonosnih slojeva, koji se koriste za vodosnabdevanje Bačke Palanke i okolnih naselja na osnovu kojih je vidljivo da se za potrebe vodosnabdevanja koriste sledeći vodonosni horizonti:

- plitki vodonosni horizont (na profilima označen kao "I izdan")
- duboki vodonosni horizont (na profilima označen kao "II izdan")

Plitki vodonosni horizont čine sedimenti koji izgrađuju površinski sloj terena. Debljina ovog horizonta je promenljiva i nalazi se između 15 - 30 m. Zavisno od debljine površinskog slabije propusnog sloja (povlate), ova izdan zaleže do dubine od preko 20 m od površine terena. Sedimenti koji izgrađuju ovu izdan su aluvijalnog porekla (područje Bačke Palanke pripada aluvijalnoj terasi) i rasprostiru se oko 25 km prema severu od leve obale Dunava.



Slika 2-1. Horizontalno i vertikalno rasprostranjenje vodonosnih slojeva u široj okolini opštine Kikinda i Zrenjanin [4]

Izdan je izgrađena od rečnih i rečno-jezerskih peskovito-šljunkovitih naslaga. Povlatu ove izdani čine peskovi (izdan je u nekim zonama potpuno nezaštićena), peskovite gline, lesoidne sugline i mestimično kopneni les. Duboka izdan (vodonosni horizont) u zoni istražnog područja zaleže na dubinama od 120 do 200 m i izgrađena je od sitnozrnih peskova. Utvrđeno je da slojevi koji čine ovu izdan "tonu" u smeru jug - sever, što predstavlja jedan od najvažnijih podataka prilikom planiranja proširenja postojećeg izvorišta podzemnih voda u Bačkoj Palanci. Raspoloživi podaci, o dubinama na kojima je

ova izdan kaptirana (izgradnjom bunara), ukazuju da se u okviru izdani mogu izdvojiti dva osnovna vodonosna sloja:

- sloj IIa čija debljina varira u intervalu 10 - 20 m, na dubini 112 - 190 m
- sloj IIb nešto veće moćnosti od 15 - 30 m, na dubini 140 - 230 m.

Slojevi IIa i IIb su međusobno "odvojeni" slabije propusnim sedimentima koji su izgrađeni od glinovitih i prašiniastih materijala.

2.1.3. Fizičko-hemijske karakteristike ispitivanih podzemnih voda

U tabelama 2-1, 2-2, 2-3 i 2-4 su prikazani fizičko-hemijski parametri podzemnih voda koje su tretirane na pilot uređajima na kojima su „Cross-Flow“ filtracijom ispitivane separacione karakteristike nanofiltracionih membrana. Parametri kvaliteta podzemnih voda koji premašuju maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) predviđene pravilnikom [6] su u tabelama prikazane crvenom bojom.

2.1.3.1. Podzemna voda trećeg vodonosnog sloja grada Kikinde

Fizičko-hemijska analiza pokazuje da je bunarska voda treće izdani sa područja Kikinde (tabela 2-1) natrijum - bikarbonatnog tipa sa povećanim koncentracijama organskih - huminskih materija, amonijaka, natrijuma, ortofosfata, bora i arsena. Zbog povećane koncentracije huminskih materija koje potiču od geološkog sastava tla bunarska voda je karakteristično žuto obojena. Ukupna tvrdoća vode sa područja Kikinde je manja od 2°dH i sadrži niske koncentracije katkona kalcijuma i magnezijuma, te se stoga ubraja u klasu mekih voda. Podzemna voda ne sadrži organske i neorganske mikropolutante.

Tabela 2-1. Izabrani fizičko-hemijski parametri podzemne vode treće izdani grada Kikinde

Opšti parametri			
Parametar	Jedinica	MDK	Bunarska voda
Boja stalna	°Co-Pt	5	45
pH vrednost	/	6,8 – 8,5	7,9 - 8,3
Elektroprovodljivost (EC)	µS/cm	1.000	705
Bikarbonati (HCO ₃ ⁻)	mg/L	/	687,49
Utrošak KMnO ₄ (COD)	mg/L	8	28,65
Ukupni organski ugljenik (TOC)	mg/L	/	3,52
Amonijum-jon	mg/L	0,1	2,07
Ortofosfati	mg/L	0,15	0,21
Bor ³⁺	mg/L	0,3	0,6
Arsen ukupni (As)	µg/L	10	18,07
Natrijum, Na ⁺ (Na)	mg/L	150	206,9
Ukupna tvrdoća	°dH	/	1,5

2.1.3.2. Podzemna voda drugog vodonosnog sloja grada Kikinde

Fizičko-hemijski sastav vode kikindske druge izdani (tabela 2-2) je karakterističan po niskom sadržaju Na^+ , povećanom sadržaju ukupnog rastvorenog gvožđa i mangana, sadržaju Ca^{2+} i Mg^{2+} koji je ubraja u tvrde vode i blago povećanom sadržaju rastvorenih organskih materija.

Tabela 2-2. Izabrani fizičko-hemijski parametri podzemne vode druge izdani grada Kikinde

Parametar	Jedinica	MDK	Bunarska voda
pH vrednost	/	6,8 – 8,5	7,39
Elektroprovodljivost	$\mu\text{S}/\text{cm}$	1.000	780
Ukupni organski ugljenik	mg/L	/	7,22
Amonijum-jon	mg/L	0,1	3,24
Natrijum, Na^+	mg/L	150	80,67
Gvožđe ukupno	mg/L	0,3	1,79
Mangan, Mn^{2+}	mg/L	0,05	0,332
Ukupna tvrdoća	$^{\circ}\text{dH}$	/	19,77
Kalcijum, Ca^{2+}	mg/L	200	80,08
Magnezijum, Mg^{2+}	mg/L	50	37,11

2.1.3.3. Podzemna voda trećeg vodonosnog sloja grada Zrenjanina

Ukupna tvrdoća zrenjaninske podzemne vode je oko 7 $^{\circ}\text{dH}$ i sa niskim koncentracijama kalcijuma i magnezijuma, i ubraja se u slabo tvrde vode. Podzemna voda je natrijum - bikarbonatnog tipa sa povećanim koncentracijama organskih - huminskih materija, amonijaka, natrijuma, ortofosfata, bora i arsena. Zbog povećane koncentracije huminskih materija koje potiču od geološkog sastava tla voda ima karakterističnu žutu boju. Podzemna voda grada Zrenjanina ne sadrži organske i neorganske mikropolutante. U tabeli 2-3 su prikazani izabrani pokazatelji fizičko-hemijskog sastava podzemne vode grada Zrenjanina.

Tabela 2-3. Izabrani fizičko-hemijski parametri podzemne vode treće izdani grada Zrenjanina

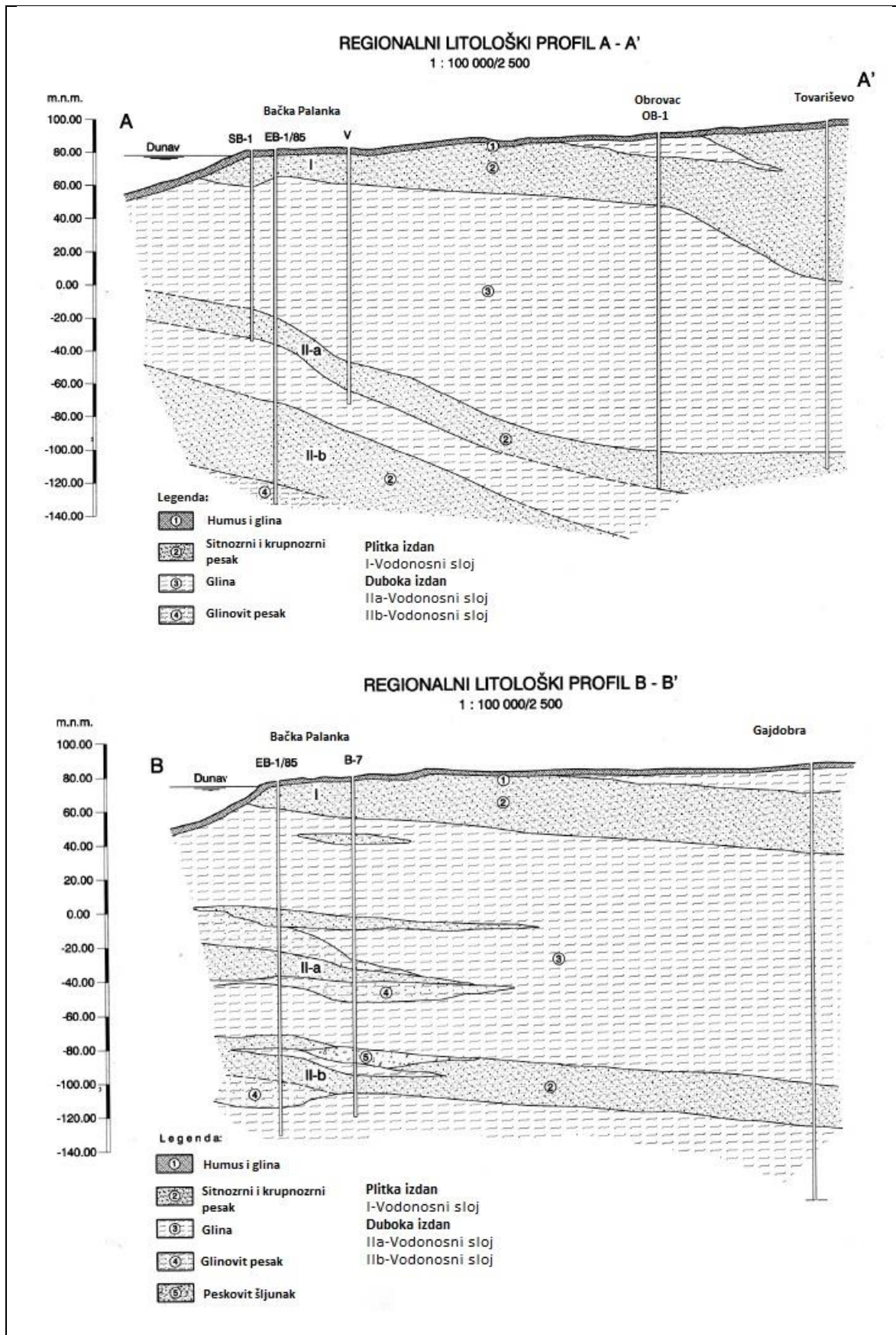
Opšti parametri			
Parametar	Jedinica	MDK	Bunarska voda
Boja stalna	$^{\circ}\text{Co-Pt}$	5	60
pH vrednost	/	6,8 – 8,5	8,15
Elektroprovodljivost	$\mu\text{S}/\text{cm}$	1.000	1.380
Bikarbonati	mg/L	/	920
Utrošak KMnO_4	mg/L	8	35,35
Ukupni organski ugljenik	mg/L	/	4,4
Amonijum-jon	mg/L	0,1	1,07
Ortofosfati	mg/L	0,15	0,38
Arsen ukupni	$\mu\text{g}/\text{L}$	10	174
Bor ³⁺	mg/L	0,3	0,8
Natrijum, Na^+	mg/L	150	291,3
Gvožđe ukupno	mg/L	0,3	0,4
Mangan, Mn^{2+}	mg/L	0,050	0,082
Ukupna tvrdoća	$^{\circ}\text{dH}$	/	7,4

2.1.3.4. Podzemna voda naselja Despotovo

Podzemna voda naselja Despotovo (tabela 2-4) se po fizičko-hemijskom sastavu značajno razlikuje od podzemnih voda Kikinde i Zrenjanina. Ova voda sadrži veoma nisku koncentraciju huminskih materija, ali sadrži velike koncentracije kalcijuma i magnezijuma koji je ubrajaju u grupu izuzetno tvrdih voda. Ukupan sadržaj rastvorenih neorganskih materija u ovoj vodi je značajan ($EC > 1.700 \mu S/cm$) u odnosu na potencijalno stvaranje naslaga kamenca u vodovodnim instalacijama i grejnim telima.

Tabela 2-4. Izabrani fizičko-hemijski parametri podzemne vode naselja Despotovo

Opšti parametri			
Parametar	Jedinica	MDK	Bunarska voda
Boja stalna	°Co-Pt	5	20
pH vrednost	/	6,8 – 8,5	7,25
Elektroprovodljivost	$\mu S/cm$	1.000	1.746
Utrošak $KMnO_4$	mg/L	8	10,23
Ukupni organski ugljenik	mg/L	/	14,5
Amonijum-jon	mg/L	0,1	1,90
Arsen ukupni	$\mu g/L$	10	20
Natrijum, Na^+	mg/L	150	129,48
Kalcijum, Ca^{2+}	mg/L	200	143,48
Magnezijum, Mg^{2+}	mg/L	50	87,70
Gvožđe ukupno	mg/L	0,3	2,07
Mangan, Mn^{2+}	mg/L	0,050	0,461
Ukupna tvrdoća	°dH	/	40,33



Slika 2-2. Litološki profil regiona Bačke Palanke [5]

2.1.4. Karakteristike izabranih parametara ispitivanih podzemnih voda

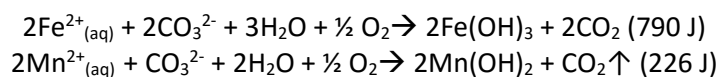
2.1.4.1. Gvožđe i mangan

Gvožđe se u prirodnim vodama nalazi u obliku Fe(II), Fe(III) i organski vezano. Joni gvožđa sa oksidacionim brojem +2 u kontaktu sa vazdušnim kiseonikom se brzo oksiduju i transformišu u oksidaciono stanje +3 kada nastaje Fe(III)-hidroksid, odnosno oksid koji je karakteristične crveno-mrke boje. Najčešće je Fe(II) jon vezan u kompleks sa anjonima huminskih i fulvo kiselina. Kao jedan od najzastupljenijih hemijskih elemenata u zemljinoj kori, gvožđe je najviše prisutno u podzemnim vodama.

Mangan se u prirodnim vodama nalazi u oksidacionom stanju +2, i prilikom oksidacije do Mn(IV)-oksida stvara braon-crne taloge i naslage. Najčešće se mangan nalazi u vodama koje sadrže gvožđe. Postoje retki slučajevi da je mangan u povećanoj koncentraciji bez prisustva gvožđa u istom izvoru. Pored toga što prisustvo gvožđa i mangana u vodi ne izaziva zdravstvene probleme, niske koncentracije ovih elemenata su esencijalne za ljudsko zdravlje. Međutim, visoke koncentracije gvožđa daju vodi neprijatan metalni ukus, iako je ista i dalje bezbedna za piće. Ako se gvožđe nalazi u rastvorima čaja, kafe ili alkoholnih pića, nastaje oštar neprijatan ukus na mastilo, dok povrće skuvano u gvoždevitoj vodi potamni i poprima ružan izgled.

Gvoždevite bakterije se mogu pronaći u zemljištu, podzemnoj vodi i u manjem broju slučajeva u površinskim vodama. Iako su bezopasne za zdravlje, ove bakterije mogu dati vodi karakterističnu boju i ukus, izazvati žute naslage na vešu, kao i zapušiti vodovodne cevi. Gvoždevite bakterije se manifestuju obično kao smeđe, crvene, ili bele lepljive, ljigave tvorevine suspendovane u vodi. Bakterijske kolonije gvoždevitih bakterija se razvijaju i razmnožavaju na metalnim delovima vodovodnog sistema i veoma se lako uočavaju. Ove bakterije mogu inicirati rast drugih bakterija, što može izazvati masovno bakteriološko zagađenje čitave vodovodne mreže [7].

Vode koje sadrže povišene sadržaje gvožđa i mangana nisu preporučljive za tehnološke procese u tekstilnoj industriji (zbog problema prilikom pranja, bojenja i beljenja), u industriji kvasca, u kožarskoj i papirnoj industriji, a i iznad gornjih dozvoljenih granica u prehrambenoj industriji, i kao vode za piće. Osim toga gvožđe i mangan mogu u vodovodnoj mreži izazvati razmnožavanje mikroorganizama tipa *Crenothrix*, *Leptotrix*, *Siderocapsa*, *Thiobacillus*, *Ferrobacillus* i druge koji energiju za replikaciju dobijaju oksidacijom gvožđa, odnosno mangana. Mikroorganizmi oksiduju inkorporirane jone Fe(II) i Mn(II) u oksihidrate viših oksidacionih brojeva pri generišu energiju potrebnu za reprodukciju:



Oslobodenu energiju mikroorganizmi mogu iskoristiti za izgradnju svoje biomase od neorganskog rastvorenog ugljenika iz vode (CO₂), na taj način sužavajući profile cevovoda. Zbog toga je uklanjanje gvožđa (deferizacija) i mangana (demanganizacija) iz vode vrlo važan postupak u tehnologiji vode, jer su gvožđe i mangan nepoželjni kod skoro svih tehnoloških procesa [8].

Gvožđe i mangan se iz vodenih rastvora najčešće uklanjaju procesima biološke filtracije [9], oksidacije i filtracije [10, 11] kao i jonskom izmenom [12], adsorpcijom [13], i kombinacijom oksidacije i ultrafiltracije [14, 15]. Nanofiltracija se takođe može koristiti za uklanjanje ovih konstituenata sirove vode [16, 17]. Visoke koncentracije gvožđa u vodi, već preko 0,5 mg/L, mogu uticati na začepljenje pora membrana reversne osmoze tako da se RO proces može koristiti za uklanjanje nižih koncentracija gvožđa kao što je 0,17 mg/L [18].

2.1.4.2. Katjoni $\text{Na}^+_{(aq)}$ i činioci tvrdoće vode $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Mg}^{2+}_{(aq)}$

Jedinjenja natrijuma su veoma rastvorljiva i nalaze se u većini prirodnih voda sa različitim koncentracijama od manje od 1 mg/L u vodama poreklom od atmosferskih padavina do nekoliko hiljada mg/L u slanim vodama. Ovaj alkalni element je neophodan za nesmetano odvijanje metaboličkih procesa u ljudskom organizmu, prenos nervnih impulsa, regulaciju tečnosti i kontrakciju i opuštanje mišića [19]. U slučaju kada je koncentracija Na^+ u telu povišena postoji rizik od pojave hipertenzije, srčanih oboljenja i cerebrovaskularnog insulta [20]. Natrijum se u ljudski organizam unosi najviše putem kuhinjske soli, a prekomerno unošenje NaCl izaziva povećanje sadržaja jona natrijuma u krvotoku što dovodi do zadržavanja vode, povećanja zapremine krvi i sužavanja arteriola.

Prosečna koncentracija natrijuma u podzemnoj vodi kikinjskog akvifera iznosi 206,9 mg/L što je posledica prirodnih procesa jonske izmene koji se odigravaju u zemljinoj kori između jona Ca^{2+} i Mg^{2+} , koji su osnovni nosioci tvrdoće vode, i zeolita koji otpuštaju Na^+ jone. Usled razmene jona, ukupna tvrdoća vode opada sa dubinom zemljine kore. Eksperimentalno je potvrđeno na lokalitetu Kikinde, određivanjem ukupne tvrdoće u tri akvifera, da se ukupna tvrdoća smanjuje sa dubinom ispitivanih bunara [21], i to:

- Voda sa dubine 5 m – tvrdoća vode - ~ 50 °dH,
- Voda sa dubine 50 m - tvrdoća vode - ~ 23 °dH,
- Voda sa dubine 180 – 220 m - tvrdoća vode - $\sim 1-2$ °dH.

Natrijum se iz vodenog rastvora može ukloniti procesima jonske izmene [22], hidrolize [23], nanofiltracije i reversne osmoze [24, 25].

Tvrdoća kao karakteristika prirodnih voda je složeni parametar koji sadrži sumu rastvorenih dvovalentnih jona. Glavni joni nosioci tvrdoće vode u prirodnim slatkim vodama su kalcijum(II) i magnezijum(II). Povremeno i Fe(II) ili Mn(II) joni mogu doprineti vrednosti tvrdoće ali su oni u značajno nižim koncentracijama u prirodnim vodama i njihovo učešće je minorno [26]. Površinske i podzemne vode najčešće sadrže do 100 mg Ca/L i do 30 mg Mg/L [27]. Na veličinu tvrdoće prirodnih voda bitno utiče prisustvo krečnjaka i dolomita u lokalnom geološkom sistemu [28].

Tvrdoća vode predstavlja zbir sadržaja rastvorenih kalcijumovih i magnezijumovih soli, te se na osnovu sadržaja soli kalcijuma i magnezijuma mogu razlikovati tvrđe ili mekše vode. Za poređenje vode sa različitim količinama Ca i Mg soli usvojeno je više vrsta jedinica za tvrdoću vode. Osim SI jedinice koja je mol/L, tvrdoća vode se često izražava i kao ppm CaCO_3 , mmol/L, meqv/l, engleski stepen (°e), francuski stepen (°TH) i nemački stepen (°dH).

Ukupnu tvrdoću vode čine sve kalcijumove i magnezijumove soli, bikarbonati, karbonati, sulfati, hloridi, nitrati ili silikati. Ukupna tvrdoća određuje se titracijom sa EDTA uz indikator Eriochrom crno-T.

Stepen tvrdoće vode je klasifikovan u mg/L, odnosno ppm, od strane *Ministarstva unutrašnjih poslova S.A.D.* (eng. *Department of Interior*) i *Udruženja za kvalitet vode* (eng. *Water Quality Association*) a tvrdoća vode može biti izražena kao: Meka 0-17,1; Slabo tvrda 17,1-60; Umereno tvrda 60-120; Tvrda 120-180 i Veoma tvrda >180 [29].

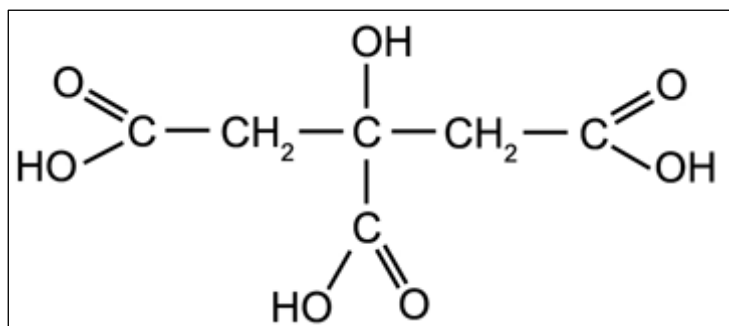
Empirijski je usvojena podela tvrdoće vode izražena u °dH koja se može prikazati kao: Meka do 3; Umereno meka 3-6; Slabo tvrda 6-12; Umereno tvrda 12-18; Tvrda 18-25 i Izrazito tvrda više od 25.

Postoji više različitih tehnoloških pristupa koji se koriste u cilju snižavanja vrednosti tvrdoće vode od kojih su najviše zastupljeni elektrokoagulacija [30], elektrodejonizacija [31], jonska izmena [12, 32] procesi nanofiltracije [33, 34], kapacitativna dejonizacija [35] i nanomaterijali [36].

2.1.4.3. Afinitet jona gvožđa, mangana, kalcijuma i magnezijuma prema stvaranju kompleksnih jedinjenja sa CA i EDTA

Helatni agensi se u velikim količinama koriste u industrijskim primenama koje uključuju rastvore metalnih jona. Značajne količine kompleksnih jedinjenja metala dospevaju u prirodne akvatične sisteme preko industrijskih aktivnosti i ispuštanja otpadnih voda. Amonijak, alkanolamini i organske kiseline kao oksalna i EDTA se široko koriste u galvanskim procesima u cilju poboljšanja homogenosti nanošenja metala. Zbog izraženog efekta oduzimanja ili razdvajanja metalnih jona sa čvrstih površina helatni agensi se široko koriste kao sastavni deo rastvora za čišćenje metalnih površina. Helatni agensi su sastavna komponenta mnogih sredstava za čišćenje, posebno alkalnih, koji se koriste u galvanskim kupatilima i proizvodima nastalih preradom metala. Uloga helata je da poboljšaju sposobnost sredstva za čišćenje za rastvaranje ili uklanjanje korozije, kamenca ili drugih površinskih naslaga sa površine metala. Posebno je raširena primena helatnih agenasa za uklanjanje naslaga metalnih oksida sa površina za prenos toplote u kotlovima i nuklearnim reaktorima i uklanjanje toksičnih metala iz kontaminiranog zemljišta. Helatni agensi koji se najviše koriste u industrijskim primenama su EDTA i nitrilotrisirčetna kiselina. Ostali najkorišćeniji helati su hidroksietilendiamintetrasirčetna kiselina i dietilentriaminpentasirčetna kiselina. Ova jedinjenja formiraju komplekse sa većinom metala. Odlično rastvorljivi metalni helati nastaju u širokom opsegu pH vrednosti i ekstremno su stabilni. Visoke vrednosti konstanti stabilnosti metalnih helata pokazuju da je teško raskinuti nastalu koordinativnu vezu i ukloniti metalne jone iz kompleksa [37].

Limunska kiselina je izrazito prisutna kao prirodni proizvod koji čini 5% mase limunovog soka, kao i 0,3% mase kostiju i zuba [38]. Na slici 2-3 je prikazana strukturna formula limunske kiseline koja sadrži četiri funkcionalne grupe podložne jonizaciji. Negativni logaritmi konstanti disocijacije tri karboksilne grupe i jedne hidroksilne grupe CA iznose pK_1 3,13; pK_2 4,76; pK_3 6,40 i $pK_4 \sim 11$, respektivno [38]. Ekvivalentna masa CA iznosi 64 g/mol [39].



Slika 2-3. Strukturna formula limunske kiseline

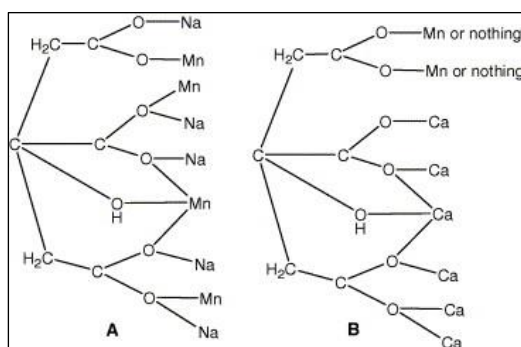
Osnovne hemijske osobine CA i sposobnost stvaranja helata sa jonima gvožđa pokazuju da Fe(III) citrati imaju značajnu ulogu u metabolizmu biljnih i životinjskih organizama [40]. Kao sastavna komponenta tečnosti biljnih korena CA rastvara i depolimerizuje Fe(III) hidroksid iz zemljišta i mobilise jone gvožđa do ćelijskih membrana korena [41]. Nastali citrati prenose Fe(III) jone od korena do listova biljke [42]. Citrati gvožđa su prisutni u krvnoj plazmi ($\sim 0,1$ mM) i najvažnija su komponenta onog Fe(III) koji nije vezan za transportni protein gvožđa - transferin [43], a takođe su konstituenti citoplazmatičnog matriksa male molarne mase – cistosola [44].

Fe(II) kompleksi se ponašaju kao mono elektronski redukujući činioci a Fe(III) kompleksi kao mono elektronski oksidujući agensi. Pored toga, kompleksi gvožđa mogu reagovati sa molekularnim kiseonikom ili njegovim redukovanim oblicima pri čemu nastaju visoko reaktivna visoko valentna gvožđe-okso jedinjenja [45].

Prisustvo Fe(II) i redukujućeg agensa je neophodno za aktivaciju *Krebsovog* ciklusa enzima akonitaze. Trokomponentni kompleks enzim-Fe(II)-citrat je definisan kao aktivna grupa akonitaze pri čemu jon Fe(II) iz gvožđe-sumpornog klastera proširuje svoj koordinacioni broj sa četiri do šest tokom formiranja helatnog prstena sa citratom [46].

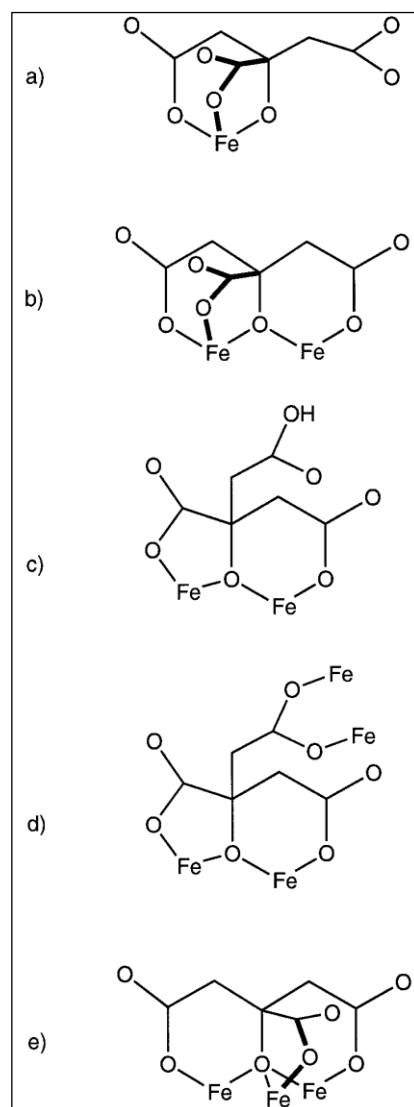
Diskretne karakteristike jedinjenja Fe(III) citrata (*cit*) su strukturno definisane [47] kao dva dinuklearna kompleksa $(Fe_2(cit)_2(H_2O))_2$ i $Fe_2((citH)_3)_3$. Postoje različita tumačenja ovih kompleksa, i to da su u ovim kompleksnim jedinjenjima citratni ligandi potpuno deprotonozovani, kao i da svaki citratni ligand vezuje dva jona Fe(III) i sadrži nekoordinisanu protonizovanu karboksilnu grupu. Postoji pet Fe(III) citratnih kompleksa, prikazanih na slici 2-4, koji strukturno prikazuju pet različitih načina koordinacije citratnog liganda.

Iako postoje stotine različitih metal citratnih kompleksa različite arhitekture povezivanja liganda i metala u prostoru [48-52], kompleksi citrata i mangana su malobrojni [53]. Najpoznatiji mangan(II) citratni kompleksi u obliku polimera su $((Mn-(H_2O)_6)(Mn(C_6H_5O_7)(H_2O))_2 \cdot 2H_2O)_n$ [54] i $(Mn-(C_6H_6O_7)(H_2O))_n$ [55]. Međutim, pored navedenih homo metalnih kompleksa mangana i CA u vodenim rastvorima su izraženi hetero metalni kompleksi u kojima pored navedenih činioaca učestvuje najčešće amonijum jon i joni kalcijuma i natrijuma [56, 57]. Na slici 2-5 su prikazani modaliteti koordinacije jona mangana i kalcijuma limunskom kiselinom.



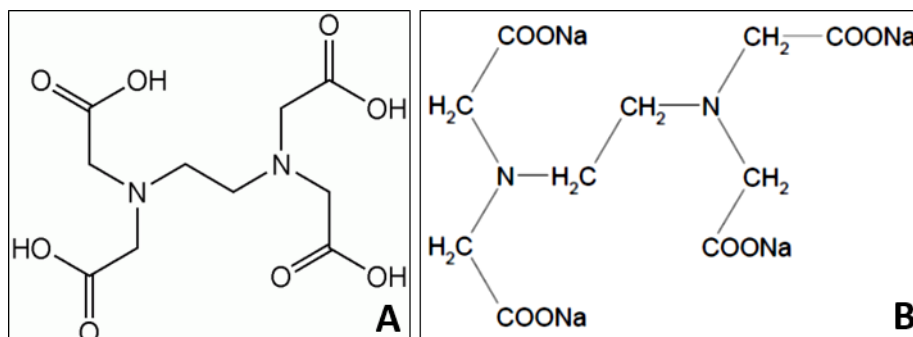
Slika 2-5. Modaliteti koordinacije citrata u kompleksima sa jonima mangana i kalcijuma; (A) Devet metalnih jona je povezano sa svih sedam kiseoničnih donora citrata; (B) Šest jona kalcijuma je povezano sa hidrosilnom i dve karboksilne grupe ostavljajući jednu karboksilnu grupu slobodnu ili sa mogućnošću vezivanja dva jona mangana (Preuzeto iz [57])

Joni kalcijuma i magnezijuma su podložni stvaranju kompleksnih jedinjenja u prirodnoj sredini, prvenstveno sa karboksilnim grupama *NOM* kao ligandima, dok učešće fenolnih grupa *NOM* nije izraženo [58]. Postulirano je da Ca^{2+} stvara jaču koordinatnu vezu sa negativno naelektrisanim karboksilnim grupama *NOM* nego Mg^{2+} [59]. Novija istraživanja geohemije Mg izotopa pokazuju frakcionaciju među tim izotopima i nova shvatanja o interakcijama Mg sa *NOM* [60].



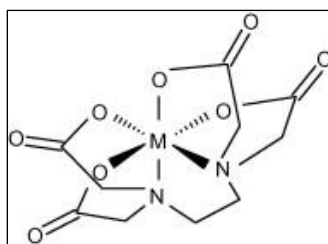
Slika 2-4. Modaliteti koordinacije Fe(III) jona citratnim ligandom (Preuzeto iz [38])

Poli amino karboksilna etilendiamintetrasirćetna kiselina i njena so tetranatrijum-etilendiamintetraacetat (Na_4EDTA) su sintetički helatni agensi koji se široko koriste u industrijskim procesima [61]. Kapacitet kompleksiranja ovih jedinjenja dozvoljava stvaranje helata sa jonima Ca, Mg i teških metala koji imaju nepovoljan uticaj na industrijske procese. Strukturane formule $EDTA$ i Na_4EDTA su prikazane na slici 2-6A i 2-6B, respektivno.



Slika 2-6. Strukturane formule (A) $EDTA$ i (B) Na_4EDTA

Industrijske grane koje najčešće upotrebljavaju $EDTA$ i Na_4EDTA su proizvodnja kućnih i industrijskih detergenata, kozmetika, hrana i pića, galvanizacija, polimeri i guma, celuloza i papir, tekstilna i foto industrija. Pored toga Na_4EDTA se koristi i u medicinske svrhe kod helato terapije [62, 63]. Na slici 2-7 je prikazana hemijska struktura helatnog kompleksa $EDTA$ sa metalom.



Slika 2-7. Opšta hemijska struktura metalnog helata sa $EDTA$ (Preuzeto iz [62])

$EDTA$ i njena tetranatrijumova so su heksadentatni ligandi koji koordinativnom vezom usvajaju metalne jone u kompleksno jedinjenje rastvorljivo u vodi pri čemu se znatno smanjuju aktivnosti kompleksiranih metalnih jona [64, 65].

$EDTA$ i Na_4EDTA odlično kompleksiraju jone mangana [66, 67], jone gvožđa uz intenziviranje oksidacije $Fe(II)$ do $Fe(III)$ [68], kao i jone kalcijuma i magnezijuma [69, 70].

2.1.4.4. Amonijak i amonijum jon

Amonijačni azot je prisutan u različitim koncentracijama u većini površinskih i podzemnih vodozahvata. Kao proizvod mikrobiološke aktivnosti amonijak u prirodnim vodama ukazuje na sanitarno zagađenje. Amonijak se u prirodnim vodenim sredinama brzo oksiduje pomoću bakterija do nitrita i nitrata u procesu nitrifikacije koji zahteva prisustvo rastvorenog kiseonika. Amonijak je izvor azota, odnosno nutrijent za alge i druge oblike biljnog sveta.

Amonijum jon je jedan od najvažnijih jona u vodenim rastvorima a biosfera sadrži obilje klastera amonijum jona i vode [71]. *Pei* sa saradnicima je dokazao da amonijum jon i voda mogu izgraditi klasterne opšte formule $NH_4^+(H_2O)_n$ za $n=1-10$ [72].

Količina azotnih jedinjenja u površinskim vodama je jako promenljiva i iznosi u proseku oko 0,25 mg/L. Amonijum jon i amonijak u površinskim vodama potiču iz različitih izvora. Predominantni izvori zavise od prirodnog okruženja vodenog sliva. Takođe, na poreklo i koncentracije ovih supstanci značajno utiče hidrološka situacija uključujući zapreminu i raspored padavina. Vrlo je teško razdvojiti uticaje prirodnog okruženja i hidrologije, što izuzetno komplikuje praktično praćenje i uticaj na promene u vodenom sistemu. Od najveće važnosti je dostići potencijal da se značajno smanji transport ovih azotnih jedinjenja u površinsku vodu, uvažavajući konkretne specifičnosti.

Mogući izvori amonijum jona i amonijaka su đubriva primenjena na poljoprivrednim površinama, septičke jame, kanalizacione vode, atmosferske padavine, animalna zagađenja, erodirano tlo i sedimenti, amonijak iz vazduha, depoziti vodenih organizama, prirodno đubrivo, ostaci razgradnje akvatičnih organizama, organska materija u vodi i mnogi drugi. Izvori zagađenja se razlikuju u zavisnosti od specifičnosti i karakteristika prirodne i urbanizovane okoline. Takođe, veoma bitan faktor su i promene u intenzitetu i vrstama zagađenja tokom različitih godišnjih doba.

Tako tokom zimskog perioda primena veštačkih đubriva na obradivom zemljištu povećava rizik od zagađenja vodotoka, s obzirom da primenjeno biljno hranivo sporo reaguje sa smrznutim zemljištem. Rizik je još veći ukoliko započne da se brzo topi snežni pokrivač. U proleće kada su kiše intenzivnije, đubrivo nedostaje adekvatno vreme da izreaguje sa zemljištem. Posebno je interesantno da sneg brzo absorbuje amonijak u prilično visokim koncentracijama. U svakom slučaju, veoma je važno da se ljudske aktivnosti usklade sa potencijalom amonijaka i amonijum jona da dospeju u površinske vodotoke, kako bi se zaštitila živa bića u vodi i ljudske zajednice koje koriste površinske vode kao izvorišta pijaće vode [73].

Morska voda sadrži rastvorena neorganska jedinjenja azota u koncentraciji od oko 0,5 mg N/L. Količina azota je najmanja u površinskom delu mora i iznosi oko 0,1 µg/L. U zavisnosti od osobina vode i karakteristika okruženja mogu se detektovati različita neorganska azotna jedinjenja. U aerobnim vodama azot je najvećim delom prisutan kao N_2 i NO_3^- , ali se u zavisnosti od uslova okoline takođe mogu pronaći i N_2O , NH_3 , NH_4^+ , HNO_2 , NO_2^- ili HNO_3 .

Voda u priobalnim područjima uglavnom sadrže elementarni azot u gasovitom obliku (N_2), što i nije neobično s obzirom da vazduh sadrži ~78% azota. Priobalne vode dolaze u kontakt sa vazduhom zbog prisustva vodenih struja, talasa i male dubine.

Amonijum jon, nitrati i nitriti imaju važnu ulogu u biohemijskim procesima pri čemu su i neka organska jedinjenja azota u vodi od izuzetnog značaja.

Podzemna voda se može podeliti u zavisnosti od dubine na tri regiona, 0-18, 18-80 i > 80m [74]. U prvoj izdani je najčešće prisutan amonijum jon kao posledica aktivnosti čoveka i kao rezidua animalnog porekla. Prisustvo amonijum jona u drugoj izdani se može protumačiti, pored istih uzročnika kao u prvoj izdani, i rezultatom dinamičke ravnoteže između materijala konstituenata geološkog sloja i podzemne vode. Na dubinama većim od 80 m se može pronaći jedino amonijum jon geološkog porekla. Konverzija amonijum jona do nitrata se odigrava prvenstveno putem učesća mikroorganizama koji nastanjuju tlo [75]. Prvi stepen nitrifikacije je oksidacija NH_4^+ jona pomoću bakterije soja *Nitrosomonas* koje konvertuju amonijum jon do NO_2^- . Drugi bakterijski soj *Nitrobacter* je odgovoran za oksidaciju nitrita do NO_3^- . Ovaj drugi stepen nitrifikacije je izuzetno važan pošto su nitriti toksični i kao takvi nepoželjni u izvorištu pijaće vode.

Zahvaljujući svojoj velikoj rastvorljivosti, nitrati lako dospevaju u podzemnu vodu. Određivanje nitrata u podzemnoj vodi je veoma važno sa aspekta njenog kondicioniranja za piće. Nitrati lako interferiraju sa kiseonikom iz krvi usled čega može doći do dijagnostikovanja metemoglobinemije ili sindroma *Blue – Baby* [76]. Ukoliko se podzemna voda uliva u potok ili reku, nitrati iz podzemne vode mogu doprineti eutrofikaciji, procesu koji favorizuje rast posebno plavo-zelenih populacija algi. Efekat eutrofikacije je nestanak akvatičnog života zbog enormno smanjene količine rastvorenog kiseonika. Iako nitrati nisu direktno toksični za ribe kao što je amonijak, pomaganjem procesa eutrofikacije izazivaju indirektno štetne efekte.

U prirodi se odvija i suprotan proces nitrifikaciji, odnosno denitrifikacija. Proces denitrifikacije je redukcija nitrata u inertni gas azot koji se odvija učesćem bakterijskih sojeva *Pseudomonas* i

Clostridium u anaerobnim uslovima [75]. U procesu denitrifikacije nitrati su elektron akceptori na mestu kiseonika u procesu disanja. Navedene fakultativno anaerobne bakterije mogu živeti takođe i u aerobnim uslovima što je jedan od važnijih činilaca zatvaranja ciklusa kruženja azota u prirodi.

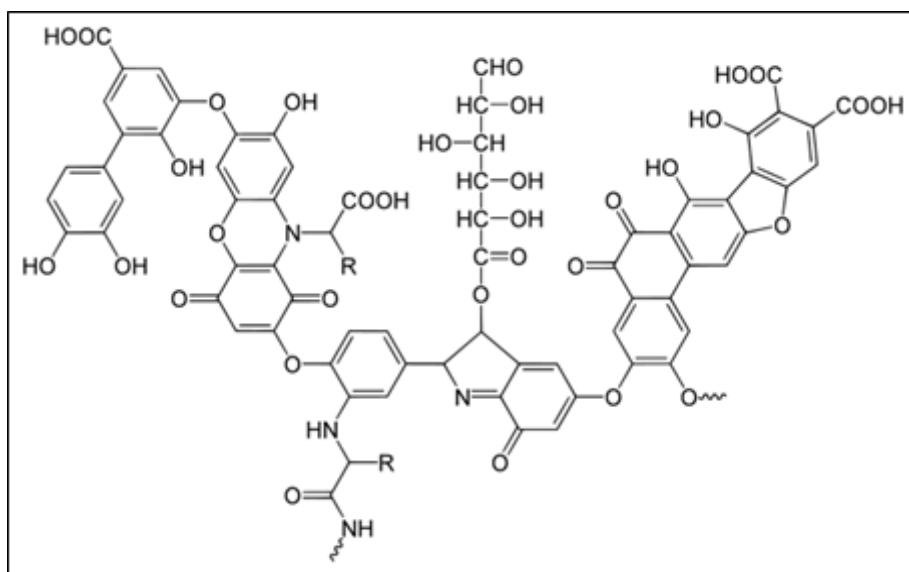
Amonijak se iz prirodnih voda može ukloniti procesima biološke aeracije [77], adsorpcije na aktivnom uglju [78], adsorpcijom i jonskom izmenom na prirodnim [79, 80] i veštačkim zeolitima [81]. Pored navedenih procesa za uklanjanje amonijaka se uspešno koriste membranske tehnologije kao što su membranska destilacija [82], nanofiltracija i reversna osmoza [83-85].

2.1.4.5. Prirodne organske materije

Prirodna organska materija (eng. *Natural Organic Matter*) (*NOM*) je pronađena u svim površinskim i podzemnim vodama, kao i u vodama tla. Tokom proteklih decenija, izveštaji naučnih istraživanja širom sveta pokazuju neprestano povećanje boje i sadržaja *NOM* površinskih voda, što ima štetan uticaj na procese pripreme vode za piće. Prisustvo *NOM* u vodi za piće je nepoželjno iz nekoliko praktičnih i higijenskih razloga. Za otklanjanje *NOM* su predložene različite tehnologije, sa različitim stepenom uspeha. Osobine i količine *NOM*, veoma značajno utiču na efikasnost procesa. Sa ciljem da se poboljšaju i optimizuju procesi pripreme pijaće vode, važna je karakterizacija i kvantifikacija *NOM* u različitim tehnološkim procesima i njihovim fazama. Takođe je važno biti sposoban shvatiti i predvideti reaktivnost *NOM* ili njihovih frakcija u različitim fazama tretmana vode. Metode upotrebljavane u karakterizaciji *NOM* uključuju adsorpciju na smolama, tečnu hromatografiju, nuklearnu magnetnu rezonancu (*NMR*) i fluorescentnu spektroskopiju. Količina *NOM* u vodi se može predvideti određivanjem različitih parametara koji uključuju UV-VIS, TOC, i specifične ultravioletne absorpcije (eng. *Specific Ultraviolet Absorption*). U skorije vreme su razvijene metode pomoću kojih se strukture *NOM* mogu preciznije odrediti, kao što su piroliza u sprezi sa gasnom hromatografijom i masenom spektrometrijom (eng. *Pyrolysis Gas Chromatography - Mass Spectrometry*), multidimenzionalna *NMR* tehnika, i Fourier transformisana jonsko ciklotronska rezonantna masena spektrometrija (eng. *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry* [86].

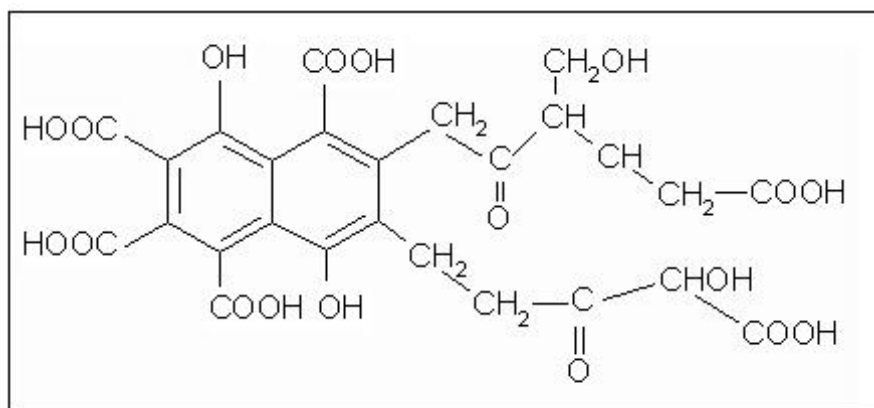
Rastvorene organske materije koje se nalaze u podzemnim i površinskim vodama su najčešće prirodne organske materije. Karakteristično žuto obojene podzemne vode sadrže *NOM* od kojih i potiče njihova boja. Sadržaj *NOM* je značajno povećan u severo-istočnom delu Srbije, naročito u regionima gradova Kikinda [87, 88] i Zrenjanin [89, 90] gde permanganatni broj iznosi oko 6 mgO₂/L i oko 8 mgO₂/L, respektivno). Takođe i podzemne vode istočnog dela Hrvatske sadrže povećane količine *NOM* [91]. Obično su *NOM* huminske supstance koje potiču od geološkog sastava tla u kome se nalazi izvorište podzemne vode [92]. Molekuli *NOM* imaju supramolekulsku strukturu koja je nastala spajanjem manjih molekula nastalih biološkom razgradnjom organske materije kao što je prikazao *Stevenson* [93]. Huminske materije poseduju veoma stabilnu strukturu o čemu svedoči i činjenica da su prisutne u zemljinoj kori hiljadama godina [93, 94]. Na slici 2-8 je prikazan primer strukture tipične huminske kiseline koja je osnova kompozicije huminskih materija. *Piccolo* i *Stevenson* su prikazali da huminske kiseline imaju afinitet interakcije sa metalnim jonima iz zemljišta pri čemu stvaraju metal-organske komplekse različite stabilnosti i karakteristika [95], a *Yan* i saradnici su utvrdili da jake interakcije između Mg²⁺ i *NOM* odvijaju preko zamene protona u aktivnim fenolnim i karboksilnim grupama [96]. Prisustvo prirodnih organskih materija u podzemnoj vodi je iniciralo razvoj i primenu različitih metoda za njihovo uklanjanje [97], posebno sa aspekta neophodne dezinfekcije pijaće vode. Naime, *NOM* su dokazani prekursori stvaranja trihalometana (eng. *Trihalomethanes*) (*THM*) posebno u reakciji sa hlornim preparatima [98].

Ukupan sadržaj humina u površinskim i podzemnim vodama pored huminskih kiselina (eng. *Humic Acids*) (*HA*) čine i fulvo kiseline.



Slika 2-8. Huminska kiselina sadrži karboksilne, hidroksilne i karbonil grupe, kao funkcionalne grupe njenih sastavnih komponenti molekula hinona, fenola, katehola i šećera u njenom sastavu [93]

Fulvo kiseline (eng. *Fulvic Acids*) (FA) su makromolekularni polimeri sa strukturom i karakteristikama koje su posledica njihovog porekla i procesa humifikacije. Fulvo kiseline, slično huminskim kiselinama se prirodno nalaze u vodi, zemljištu i tresetu. Nastale su hemijskom i mikrobiološkom degradacijom biljaka, poznatom kao humifikacija. Postoje mišljenja da se fulvo kiseline formiraju posle konstitucije huminskih kiselina. Fulvo kiseline su bogatije kiseonikom i siromašnije ugljenikom od huminskih kiselina. Slično huminskim kiselinama, fulvo kiseline sadrže više reaktivnih funkcionalnih grupa, uključujući karboksilne, hidroksilne, fenolne, hinonske i semihinonske grupe [99]. Molarna masa fulvo kiselina je manja od molarne mase huminskih kiselina. Fulvo kiseline sadrže više gradivnih grupa strukturno sličnih ugljenim hidratima, poreklom od polisaharida. Slika 2-9 pokazuje model strukturu FA, prikazujući brojne funkcionalne grupe. Pri određivanju TOC-a u podzemnoj vodi, huminske i fulvo kiseline čine resurse ukupnog rastvorenog ugljenika (eng. *Total Carbon*) (C_T). U ranijim israživanjima [100] je utvrđeno da postoje labilne (nestabilne) i ne labilne komponente prirodnih organskih materija. Koristeći činjenicu da su labilne NOM osetljive prema hipermanganu, moguće je odrediti njihov udeo standardnom metodom kao COD. Udeo labilnog organskog ugljenika se označava kao C_L . Sadržaj ne labilnog organskog ugljenika (C_{NL}) se izračunava kao razlika između C_T i C_L .



Slika 2-9. Model strukturne formule fulvo kiseline

Anderson i Schoenau su pokazali da je frakcija FA u značajnoj zavisnosti sa sadržajem C_L , kao i da ne zavisi od C_{NL} [101]. Nestabilne komponente organske materije se sastoje od ćelijskih biopolimera kao što su ugljeni hidrati, amino kiseline, peptidi, amino šećeri i masti. Huminska frakcija HA sadrži manje navedenih komponenti i zbog toga je biološki i hemijski otpornija. Jezgro huminskih kiselina sadrži snažno kondenzovane aromatične strukture okružene bočnim lancima alifatičnih komponenti. Frakcije fulvo kiselina se sastoje najviše od ugljenih hidrata, mikrobioloških metabolita i „mlađih“ materijala koji nisu značajno povezani mineralnom frakcijom. Navedeno objašnjava jaku korelaciju između C_L i FA, koja ne postoji sa HA.

Izražena relacija između C_{NL} i HA pokazuje da se C_{NL} sastoji od frakcije organskog ugljenika koji je stabilizovan zahvaljujući hemijskim ili fizičkim asocijacijama sa mineralnim matriksom. Podzemne vode koje sadrže FA su obojene karakterističnom žutom bojom. U tabeli 2-5 je prikazan maseni udeo pojedinih gradivnih elemenata FA i HA.

Tabela 2-5. Maseni udeli elemenata u huminskim i fulvo kiselinama

Element	Huminska kiselina (%)	Fulvo kiselina (%)
C	50 - 60	40 - 50
H	4 - 6	4 - 6
O	30 - 35	44 - 45
N	2 - 6	1 - 3
S	0 - 2	0 - 2

Zahvaljujući svojoj kompleksnoj strukturi molekuli humina mogu za sebe vezati neorganska i organska mikro onečišćenja kao što su metali pri čemu nastaju kompleksi metala i huminskih materija. Nastali kompleksi imaju vrlo važnu ulogu pri migraciji metalnih jona. Relativna stabilnost humusnih kompleksa opada po sledećem redosledu: Fe^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} i Mg^{2+} .

U vodama koje sadrže huminske materije (HA i FA) se pri dezinfekciji vode hlorom stvaraju lako isparljivi halogenovani ugljovodonici trihalometani. Na taj način nastaju hlorovana organska jedinjenja. THM imaju opštu formulu CHX_3 , gde je X = Cl, Br i/ili J, a najčešće određivani THM su nabrojani u tabeli 2-6.

Tabela 2-6. Predstavnici trihalometana

Formula	Naziv
$CHCl_3$	Trihlormetan (hloroform)
$CHCl_2Br$	Dihlorobrommetan
$CHClBr_2$	Hloridibrommetan
$CHBr_3$	Tribrommetan (bromoform)
$CHBr_2J$	Dibromjodmetan
$CHBrJ_2$	Bromdijodmetan
CHJ_3	Trijodmetan (jodoform)
$CHClJ_2$	Hloridijodmetan
$CHCl_2J$	Dihlorojodmetan
$CHClBrJ$	Hlorbromjodmetan

Mnogobrojne epidemiološke studije ukazuju na signifikantnu međuzavisnost između hlorisane vode, sadržaja huminskih materija i učestalosti oboljenja od raka. Priroda i koncentracija THM su funkcija stepena hlorisanja, kao i tipa i količine organskih materija u vodi. Maksimalno dozvoljena količina za ukupne trihalometane je različita u raznim državama i nalazi se u granicama od 50 – 100 $\mu\text{g/L}$. Trihalometani u manjoj meri nastaju pri dezinfekciji vode hlor dioksidom, ultraljubičastim zracima i

ozonom. Hlor, hloramini, hlor-dioksid i ozon se široko koriste kao dezinficijensi pijaće vode. Korišćenje ovih dezinficijenasa omogućava veliki uspeh u eliminaciji štetnih mikroorganizama i akutnih bolesti koje se prenose vodom. U procesu dezinfekcije navedene hemikalije mogu reagovati sa *NOM*, bromidima i jodidima u sirovoj vodi, što za posledicu ima stvaranje nuzproizvoda dezinfekcije (eng. *disinfection by-products*) (*DBP*). Otkako je *Rook* prvi u vodi dokazao prisustvo *THM* i *DBP*, mnogi proizvodi dezinfekcije pijaće vode su identifikovani u realnim ili simuliranim pijaćim vodama [102]. *DBP* sačinjavaju trihalometani, halosirćetne kiseline, haloacetonitrili, halo ketoni, cijanogeni halidi, hloropikrin, hloral hidrat, N-nitrosodimetilamin, bromati i hloriti [103]. Prirodne organske materije se iz vode mogu ukloniti konvencionalnim metodama kao što su koagulacija/flokulacija [104], oksidacija [105] i procesi jonske izmene na jonoizmenjivačkim masama [106]. Pored navedenih tehnologija se za izdvajanje *NOM* upotrebljava nanofiltracija [107, 108] i u maloj meri reversna osmoza [109].

2.1.4.6. Arsen

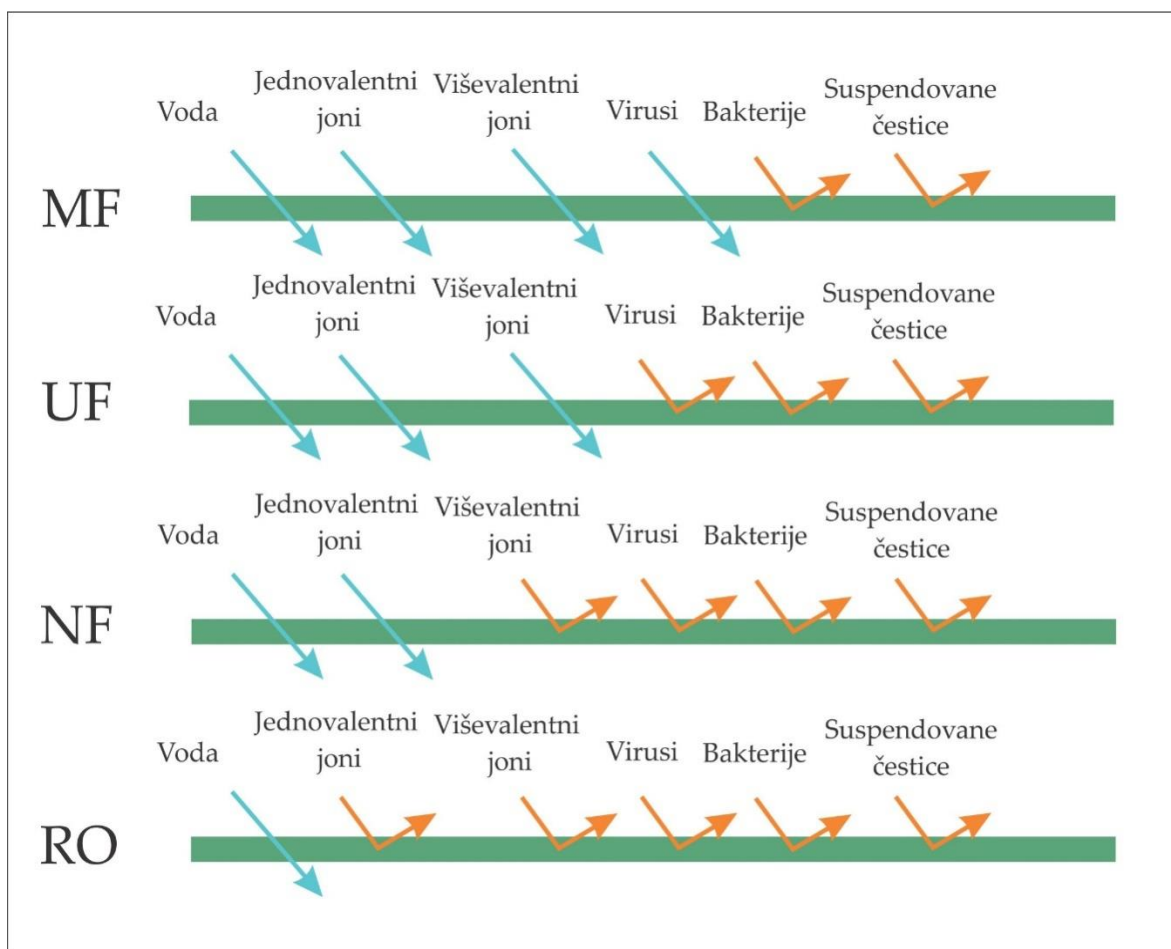
Arsen je veoma toksičan metaloid koji se u prirodi nalazi u više oksidacionih stanja (-3, 0, 3 i 5). U prirodnim vodama arsen je prisutan u neorganskom obliku oksidacionih stanja trovalentnog arsenita As(III) i petovalentnog arsenata As(V) [110]. pH vrednost i redoks potencijal vode utiču na to u kojem oksidacionom stepenu arsen dominira u prirodnim vodama. Pri pH vrednostima manjim od 6,9 dominira $H_2AsO_4^-$, dok pri višim pH vrednostima prevladava $HAsO_4^{2-}$. U jako kiselj sredini pod oksidacionim uslovima dominantan je H_3AsO_4 , a u alkalnom okruženju AsO_4^{3-} . Pod redukcionim uslovima pri pH vrednostima vode manjim od 9,2 dominantan je neutralni arsenit H_3AsO_3 [111]. Arsen je sastavna komponenta mnogih ruda, pa se najčešće kao posledica rastvaranja tih ruda pojavljuje u podzemnim vodama. Takođe, arsen se nalazi u zemljištu, vodi i vazduhu. Pored prirodnog porekla arsena u podzemnim vodama postoje i veštački izvori antropogenog porekla. Naime, mnogi insekticidi i fungicidi, sredstva za zaštitu drveta, hemikalije u proizvodnji poluprovodnika, aditivi za razne legure i stakla sadrže jedinjenja arsena [112]. Godišnje se proizvodi preko 100.000 t arsena, pri čemu najveći deo predstavlja nuzproizvode pri topljenju metala kao što su bakar i olovo. Sagorevanje uglja sa visokim sadržajem arsena, korišćenje pesticida na bazi arsena i proizvodnja metala vrše distribuciju arsena po čitavoj životnoj sredini. Poznato je da dugotrajno izlaganje ljudskog organizma jedinjenjima arsena u malim dozama ili pak kratkotrajno izlaganje velikim koncentracijama izaziva oboljenja na koži, ozbiljna oštećenja unutrašnjih respiratornih i digestivnih organa, krvotoka i nervnog sistema. Takođe je dokazano da je arsen kancerogen sa povećanim rizikom prema bešici, bubrezima, koži i plućima. Čovek je izložen arsenovim jedinjenjima korišćenjem kontaminirane vode i hrane ili inhalacijom vazduha u kojem je prisutan arsen. Poseban rizik za ljude je konzumiranje kontaminirane hrane iz mora, iako je u njoj zastupljen manje toksični organski arsen. Najveći rizik za čoveka predstavlja unošenje vode kontaminirane arsenom. Unošenje velike količine neorganskog arsena je ekstremno toksično i može biti fatalno. Nekancerogeni efekti unošenja arsena uključuju rane na koži, endemsko periferno vaskularno oboljenje koje dovodi do gangrene *Melampus morbo*, poznate na engleskom jeziku kao „*Blackfoot Disease*“ [113], kardiovaskularne i neurološke bolesti i moguće štetne efekte na reproduktivni sistem. Najnovija istraživanja pokazuju da arsen izaziva endokrine poremećaje blokiranjem steroida koji regulišu veliki broj biohemijskih procesa. Kroz istoriju arsen se često koristio kao otrov. Tako mnogi istoričari veruju da je 54 godine pre nove ere *Agripina* koristila arsen trioksid da otruje imperatora *Klaudija* kako bi omogućila njenom sinu *Neronu* da preuzme tron rimskog carstva [114]. Trovanjem arsenovim jedinjenjima su obavijena mnoga misteriozna ubistva s obzirom da se jednostavna nabavlja kao otrov za pacove ili kao insekticid. U elementarnom obliku arsen je metalno sivi material metalnog izgleda. Kombinacijom sa ugljenikom i vodonikom nastaju arsenova organska jedinjenja. Organski arsen je generalno manje toksičan od neorganskog arsena. Hromovani bakar arsenat (eng. *Chromated copper arsenate*) (CCA) je komponenta pesticida i ima rasprostranjenu primenu u zaštiti drveta. Od 2004. godine EPA je zabranila upotrebu CCA u proizvodnji nameštaja.

Kontaminacija izvorišta i sistema za snabdevanje pijaćom vodom je globalni problem. Područja u svetu koja su posebno zabrinjavajuća po sadržaju arsena su: Bangladeš [115, 116], Indija [117, 118], Srbija [119, 120], Hrvatska [121, 122], Mađarska [123, 124], Čile [125], Argentina [126, 127], Taiwan [128, 129], Gana [130], Meksiko [131, 132], Novi Zeland [133, 134] i USA [135, 136]. *Kukučka* i grupa autora su pokazali da je arsen u koncentraciji od 265,8 µg/L prisutan u regionu severoistočne Srbije [137]. Prisustvo povišenih koncentracija arsena u prirodnim hidrološkim sistemima se smatra najtežom ekološkom krizom u savremenom svetu. Njegovo značajno prisustvo u vodi za piće u više od 30 zemalja širom sveta, i sa pogođenom populacijom od više od 100 miliona, smatra se najvećim masovnim trovanjem u ljudskoj istoriji. EU je direktivom iz 1998. godine [138] preporučila da MDK za arsen bude 10 µg/L, kao i dinamiku uvođenja novog standarda za svoje države članice.

Soli aluminijuma i gvožđa su dobri koagulanti za uklanjanje velikih koncentracija arsena (mg/L) iz vode [139, 140] kao i manjih koncentracija (µg/L) [141-143]. Procesom jonske [144, 145], adsorpcije [146-148] izmene je takođe moguće ukloniti As. Od membranskih procesa uspešno se koriste nanofiltracija i reversna osmoza [18, 149-152].

2.2. Tipovi membranskih procesa

Postoji četiri osnovna tipa membranskih procesa čiji proces filtracije zavisi od primenjenog pritiska, koji se najčešće koriste za kondicioniranje vode za piće. To su mikrofiltracija (*MF*), ultrafiltracija (*UF*), nanofiltracija (*NF*) i reversna osmoza (*RO*) (slika 2-10). *MF* i *UF* procesi se odvijaju na mikroporoznim membranama i koriste se za uklanjanje suspendovanih čestica veličine od 0,1 – 10 µm, i koloidnih čestica, virusa i bakterija većih od 0,01 µm, respektivno. Ovi procesi funkcionišu na principu filtracije kroz sito, a efikasnost uklanjanja materija zavisi isključivo od veličine čestica. *MF* i *UF* procesima se ne mogu ukloniti joni i druge rastvorene materije, mada su razvijene membrane za ultrafiltraciju koje uspešno uklanjaju organske molekule velike molarne mase, ali takve membrane nisu u komercijalnoj upotrebi kod pripreme vode za piće. *MF* i *UF* membrane mogu biti proizvedene od velikog broja polimernih materijala od kojih se najčešće koriste polietarsulfon, poliviniliden fluorid i polipropilen. Najčešće primenjene ultrafiltracione membrane za tretman vode su membrane sa šupljim vlaknima [153] i tubularne membrane [154]. U zavisnosti od zahtevanog kvaliteta filtrirane vode mikrofiltracija i ultrafiltracija se mogu instalirati samostalno ili kao predtretmani u procesima nanofiltracije [155, 156] i reversne osmoze [157, 158]. Nanofiltracija je proces kojim se uklanjaju rastvorene supstance veličine od 1 do 2 nm, dok se reversnom osmozom uklanjaju rastvorene supstance veličine 0,1-1,0 nm. Nanofiltracija i reversna osmoza su tehnologije koje primenom polupropusne membrane vrše separaciju rastvorenih supstanci, zasnovanu na principu difuzije. Iako *NF* i *RO* membrane takođe mogu delimično da uklanjaju suspendovane materije, njihove pore su podložne začepljanju, te se ove membrane nikad ne koriste bez odgovarajućeg predtretmana, a sama procedura filtracije zavisi od parametara kvaliteta ulazne vode. Izlaganjem ulazne vode pritisku koji je veći od prirodnog osmotskog pritiska, voda prolazi kroz molekularnu strukturu membranskog zida, dok rastvorene materije većinom ostaju na površini membrane. Količina energije koja u slučaju nanofiltracionih procesa i procesa reversne osmoze predstavlja hidraulički pritisak koji je potreban da bi se ostvarilo kretanje vode preko i kroz membranu zavisi od debljine membrane, materijala od kog je sačinjena membrana i od osmotskog pritiska. Osmoski pritisak je pritisak na membrani koji nastaje kretanjem vode iz rastvora sa nižom koncentracijom rastvorenih soli kroz polupropusnu membranu ka koncentrovanijem rastvoru, odnosno rastvoru sa višom koncentracijom rastvorenih soli. Iz tog razloga je za savladavanje fizičkog otpora na membrani i osmotskog pritiska potreban hidraulički pritisak [159]. Princip separacije neželjenih supstanci iz influenta - ulazne vode kod nanofiltracionog procesa i procesa reversna osmoza je potpuno isti, a razlika se iskazuje u veličini pora *NF* i *RO* membrana.



Slika 2-10. Raznolikost uklanjanja suspendovanih i dispergovanih čestica membranskim procesima MF, UF, NF i RO

2.3. Osnovni principi transporta materije kroz polupropusnu membranu

Proces difuzije se može definisati kao transport materije predstavljen makroskopskim kretanjem komponenti sistema, kao posledica postojanja gradijenta hemijskog potencijala. Hemijski gradijent predstavlja razliku u koncentraciji dva rastvora, odnosno može biti definisan kao prostorna promena hemijskog potencijala. Osnovni zakon koji definiše difuziju je *Fikov* zakon prema kome je fluks neke komponente (broj molekula koji prolaze kroz jedinicu površine u jedinici vremena) u pravcu x-ose, proporcionalan gradijentu brojčane gustine, dN/dx :

$$J_x = -D \frac{dN}{dx} \quad (1)$$

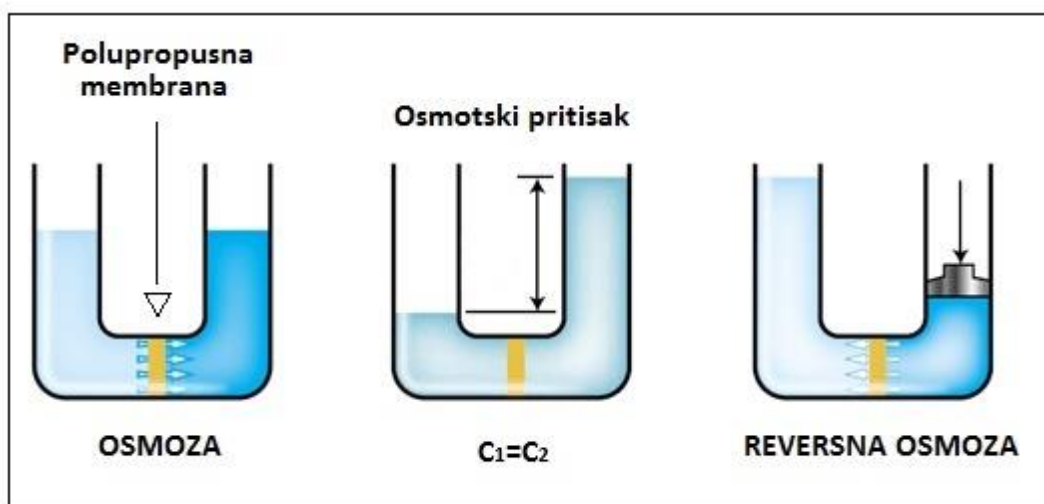
Kako se transport koji je kvantitativno izražen fluksom, odvija u smeru opadajuće koncentracije odnosno negativnog gradijenta koncentracije, u jednačini 1 se uočava negativan predznak. Koficijent difuzije, koji predstavlja fluks materije pri jediničnom gradijentu koncentracije, predstavlja konstantu proporcionalnosti. Difuzija se može objasniti ako se posmatraju dva fluida, pri istim uslovima pritiska i temperature, koja su razdvojena preprekom, gde svaki fluid sadrži komponente *a* i *b* u različitim koncentracijama ($c_{a1} \neq c_{a2}$ i $c_{b1} \neq c_{b2}$). Kada se ukloni prepreka, dva fluida su u kontaktu i usled haotičnog kretanja komponenata sistema dolazi do smanjivanja gradijenta koncentracije u sistemu. Spontano

mešanje komponenata, usled kojeg dolazi do smanjenja razlike u koncentracijama, se naziva difuzija. Spontana difuzija se odvija sve dok u sistemu ne dođe do dinamičke ravnoteže.

Osmoza je koligativna osobina rastvora koja se može objasniti ukoliko se posmatraju dva rastvora koja sadrže različite koncentracije rastvorenih supstanci, a koji su razdvojeni polupropusnom membranom. Osmoza predstavlja difuziju rastvarača iz razblaženijeg u koncentrovaniji rastvor kroz polupropusnu membranu. Proces osmoze se može objasniti na sledeći način. Posmatraju se dva fluida gde R_1 predstavlja čistu vodu (sa koncentracijom rastvorenih supstanci $C_1=0$) i vodeni rastvor R_2 , koncentracije rastvorka C_2 , koji su razdvojeni polupropusnom membranom koja je selektivna samo prema molekulima vode. Usled gradijenta koncentracije, voda iz R_1 će prolaziti kroz membranu ka rastvoru R_2 . Kako je odnos koncentracija $C_1 < C_2$, rastvarač iz rastvora R_1 će se kretati kroz polupropusnu membranu u smeru $R_1 \rightarrow R_2$, sve dok se ne izjednače koncentracije rastvorka u oba rastvora ($C_1=C_2$). Nivo tečnosti rastvora R_2 će tada biti viši od nivoa tečnosti R_1 . U rastvoru R_2 se usled prodiranja rastvarača javlja hidrostatički pritisak koji se suprotstavlja sili difuzije i koji može biti toliki da zaustavi osmozu. Minimalni pritisak koji može da zaustavi osmozu se naziva osmotski pritisak (π) i proporcionalan je koncentraciji rastvorka i (c_i , (mg/L)) i apsolutnoj temperaturi (T , (K)) i predstavljen je Van't Hoff - ovom jednačinom gde R_g predstavlja univerzalnu gasnu konstantu (J/(K·mol)).

$$\pi = c_i \cdot R_g \cdot T \quad (2)$$

Reversna osmoza je proces koji je suprotan procesu osmoze i predstavlja pojavu prelaska rastvarača iz rastvora u čist rastvarač pod dejstvom pritiska. Na slici 2-11 je predstavljen proces reversne osmoze.



Slika 2-11. Uporedni prikaz procesa osmoze i reversne osmoze

2.4. Nanofiltracija

Prema *Iupak*-ovoj definiciji, nanofiltracija je proces kojim se pod dejstvom pritiska uklanjaju rastvorene materije manje od 2 nm [160]. Membranski proces nanofiltracije se odvija po principu reversne osmoze na membranama koje imaju veličinu pora od 0,6 – 5 nm, odnosno mogu iz influenta ukloniti rastvorene supstance veličine 500 – 2000 kDa. Specifična struktura nanofiltracionih membrana omogućava uspešno uklanjanje različitih polutanata iz vode, posebno rastvorenih organskih materija i neorganskih dvovalentnih i polivalentnih soli pomoću: 1. difuzije kroz membranu, 2. konvekcije i 3. repulzije (Donanovo izuzimanje, eng. *Donnan exclusion*). Difuzija i konvekcija anjona

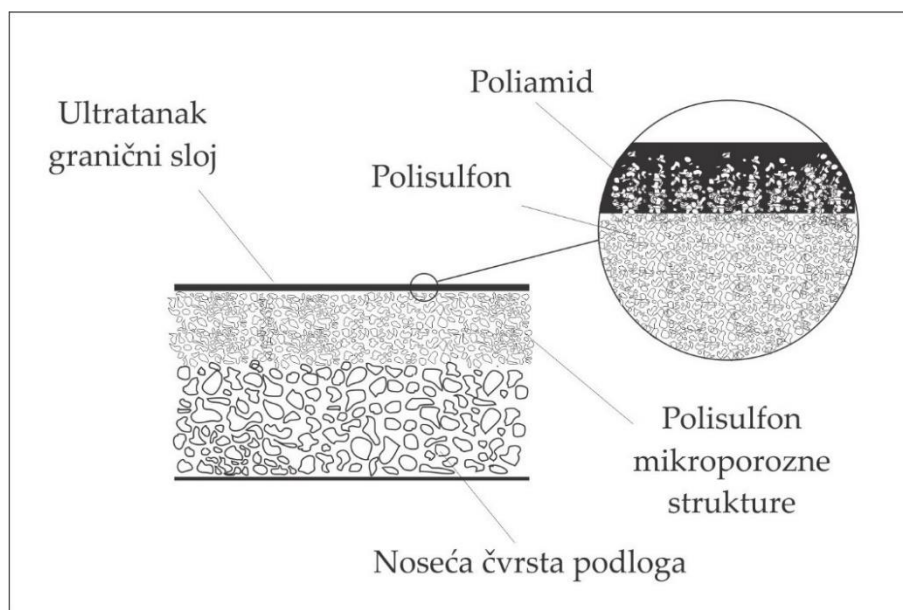
kroz membranu zavise od primenjenog pritiska, dok je Donanovo izuzimanje među anjonima u rastvoru veće u slučaju kada su polivalentni anjoni dominantniji u influentu [161, 162].

Proces reversne osmoze kojim se uklanja i do 99% rastvorenih supstanci iz vode je razvijen u drugoj polovini 20-ih godina prošlog veka, a razvojem anizotropnih asimetričnih membrana od celuloznog acetata počinje komercijalna upotreba procesa reversne osmoze [163]. Prvu membranu za reversnu osmozu, koja se koristila za proizvodnju pijaće vode iz morske vode, su razvili *Loeb* i *Sourirajan* na *Univerzitetu Kalifornija* u *Los Angelesu*, početkom 1960-ih godina [164]. Membrana je imala veliku debljinu i sastojala se od celuloznog acetata, a pritisak potreban za proces filtracije je iznosio približno 70 bara. U današnjim procesima reversne osmoze pritisci se kreću od 6- 8 bar uz primenu specijalnih RO membrana dizajniranih za rad na malim pritiscima - *low pressure RO membranes* [165], preko srednjih pritisaka od 12 – 15bar [166] koji se primenjuju za desalinizaciju slankaste vode [167] do visokih pritisaka od 80-120 bar koliko iznose pritisci na postrojenjima za desalinizaciju morske vode [168] i tretman otpadnih voda sa deponije [169]. Membranski proces reversne osmoze se komercijalno odvija na spiralno uvijenim membranama sa prečnicima pora od 10^{-4} - 10^{-3} μm na navedenim pritiscima, u zavisnosti od tipa influenta i projektovanog kvaliteta efluenta – proizvedene vode. Kasnije, 70-ih godina prošlog veka javila se potreba da se od različitih tipova prirodnih voda proizvede pijaća voda koja bi sadržala od 50-90% ukupno rastvorenih materija (eng. *total dissolved solids*) (TDS)u odnosu na influent. Takođe, bilo je potrebno da se takav membranski proces zbog uštede električne energije ne odvija na visokim pritiscima. U skladu sa zahtevima tržišta su razvijene, dizajnirane i proizvedene membrane koje su imale pore za red veličine veće od pora RO membrana. Membrane koje funkcionišu na principu reversne osmoze su zbog manjeg procenta uklanjanja TDS nego RO membrane izdvojene u posebnu kategoriju nanofiltracionih membrana. Proizvedene nanofiltracione membrane su imale veličinu pora između ultrafiltracionih i RO membrana, odnosno imale su karakteristike uskih (eng. *tight*) UF membrana ili širokih (eng. *loose*) RO membrana. To je značilo da je radni fluks membrana bio visok pri radu na mnogo nižim pritiscima od onih primenjivanih kod RO procesa [163, 170]. Polovinom 1980-ih godina uveden je termin „nanofiltracija“ koji je označavao proces kojim se selektivno uklanjaju soli iz vode. Pojam „nanofiltracija“ je nastao zbog selektivnosti membrana prema nenaelektrisanim supstancama veličine približno 1 nm [171]. 1976. godine, firma „*Basic Technologies, Inc.*“ na *Floridi* je začela i promovisala ideju o upotrebi membranskog procesa za omekšavanje vode. Ideja se zasnivala na tome da se upotrebe RO membrane koje rade na niskom pritisku i time zamene konvencionalan proces omekšavanja vode [170]. Hidraulički pritisak koji je potreban za odvijanje NF procesa danas je između 6-12 bar, a veličina pora NF membrane je oko 10^{-2} μm .

2.4.1. Karakteristike polimernih kompozitnih asimetričnih membrana sa tankim filmom

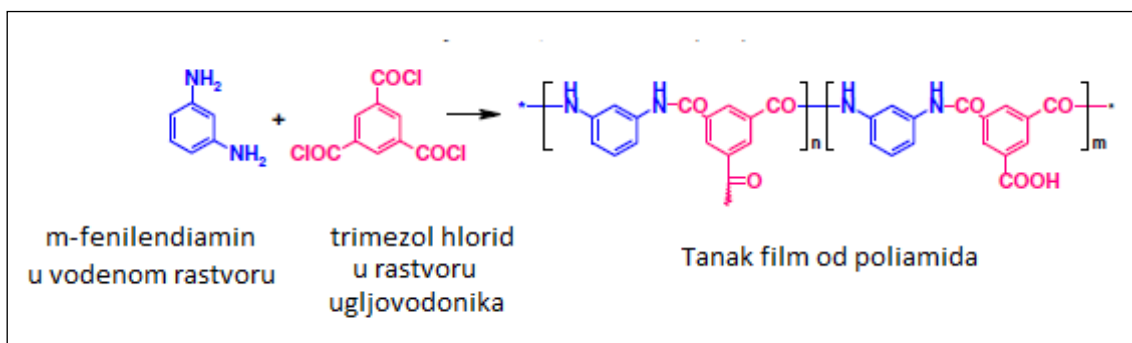
Polimerne membrane se u odnosu na građu mogu podeliti na izotropne i anizotropne [172]. U izotropne membrane spadaju membrane od neporoznog gustog materijala, mikroporozne membrane i membrane sa električnim nabojem, dok se u anizotropne membrane ubrajaju integrisane asimetrične membrane, kompozitne membrane i tečne membrane sa polimernim nosačem [173].

Kompozitne membrane sa tankim filmom se sastoje od dva ili više polimernih materijala i imaju tanak polimerni površinski sloj ispod kojeg se nalazi potporni sloj koji može biti mono ili višeslojan (slika 2-12). Struktura potpornih slojeva se razlikuje od strukture površinskog sloja. Porozna potporna podloga predstavlja nosač, dok tanki površinski sloj ima prevashodno selektivnu funkciju. Veoma tanak porozni površinski sloj (debljina $\leq 0,1$ μm) je zaslužan za veliku permeabilnost koju ovaj tip membrana poseduje. Površinski sloj predstavlja mrežu aromatičnog poliamida (slika 2-13) [174], a potporni sloj je sačinjen od polimera koji mogu biti polisulfon ili aril-alkil polietarurea [175, 176].



Slika 2-12. Šematski prikaz unutrašnje strukture kompozitne membrane sa tankim filmom [159]

Razvoj kompozitnih membrana sa tankim filmom je počeo naglo sa pronalaskom koncepta interfacijalne polimerizacije koji je prvi predstavio *Morgan* [177]. Membrane reverzne osmoze i nanofiltracije proizvedene procesom interfacijalne polimerizacije sadržale su ultra tanak selektivni sloj koji je bio pogodan za separaciju velikog broja polutanata iz podzemne i otpadne vode. Tokom ranog razvoja kompozitnih membrana, *Morgan* je bio prvi naučnik koji je predložio proces interfacijalne polikondenzacije za stvaranje tankog polimernog filma na supstratu. Ovaj pristup nije pronašao industrijsku primenu sve dok *Cadotte* i grupa naučnika nisu otkrili da je optimizacijom uslova formiranja sloja moguće procesom interfacijalnog povezivanja piperazina sa mešavinom trimezol hlorida/izoptalil hlorida proizvesti kompozitne membrane visokog fluksa. Pored visokog fluksa ove membrane su posedovale velike selektivne mogućnosti prema vodenim sulfatnim jonima, ali niske selektivne moći prema vodenim hloridnim jonima. Ovaj doprinos načinu proizvodnje membrana se smatra jednim od najvažnijih u istoriji razvoja membranskih tehnologija [174]. Koristeći metodu interfacijalne polimerizacije mnoge kompanije su razvile različite tipove kompozitnih membrana sa tankim filmom, čime je ovaj tip membrana počeo da se koristi u industriji. Kako se noseća podloga proizvodi odvojeno od površinskog selektivnog sloja moguće je proizvesti membrane sa tačno specificiranom selektivnošću prema određenoj grupi jona. Međutim kako samo površinski sloj utiče na permeabilnost membrane i mogućnost stvaranja naslaga, ne postoji veliki broj istraživanja niti poboljšanja nosećeg sloja. Kompozitne membrane sa polimernim filmom se trenutno u svetu najviše koriste za procese nanofiltracije i reverzne osmoze.



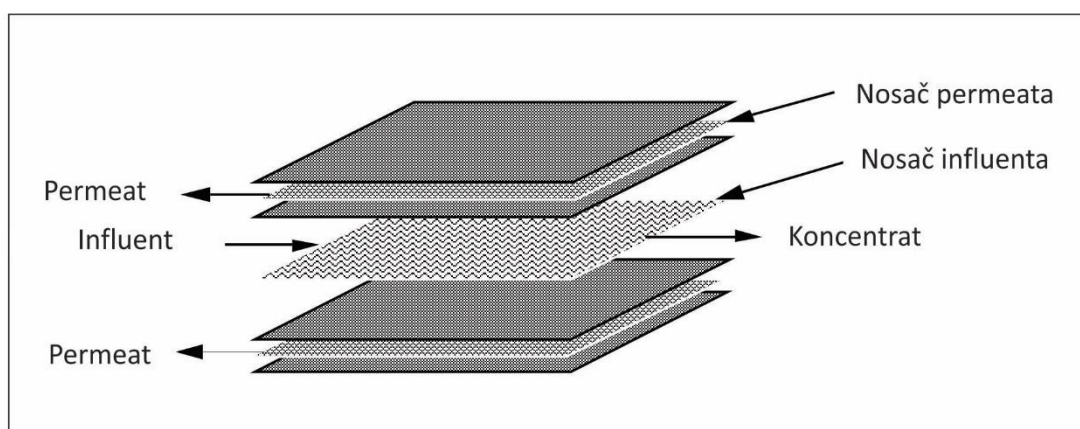
Slika 2-13. Hemijska struktura poliamida

2.4.2. Spiralno uvijeni membranski moduli i hidraulička konfiguracija nanofiltracionog sistema

Pod pojmom membranski modul podrazumeva se membranski element, odnosno specifična membranska površina koja ima separacione funkcije i služi za proizvodnju permeata - prečišćene vode i koncentrata (retentata) - otpadne vode. Membranski modul se postavlja u membransko kućište čiji oblik i karakteristike zavise od tipa membranskog modula, odnosno od njegove funkcije. U zavisnosti od tipa membranskog procesa i vrste tečnog ili gasovitog medijuma koji je potrebno filtrirati membranski moduli se mogu podeliti u pet osnovnih grupa.

- Pločasti moduli
- Spiralno uvijeni moduli
- Tubularni moduli
- Kapilarni moduli
- Membranski moduli sa šupljim vlaknima

Za procese nanofiltracije se komercijano najviše koriste spiralno uvijeni membranski moduli. Spiralno uvijeni membranski moduli predstavljaju varijaciju pločastih modula koje je prvobitno predložio Stern [178] prilikom projektovanja prvog postrojenja za izdvajanje helijuma iz prirodnog gasa. Izgled pločaste membrane je dat na slici 2-14 gde je prikazano da se između dve granične ploče postavljaju list membrane, nosač influenta i nosač permeata.



Slika 2-14. Šematski prikaz slojeva pločaste membrane

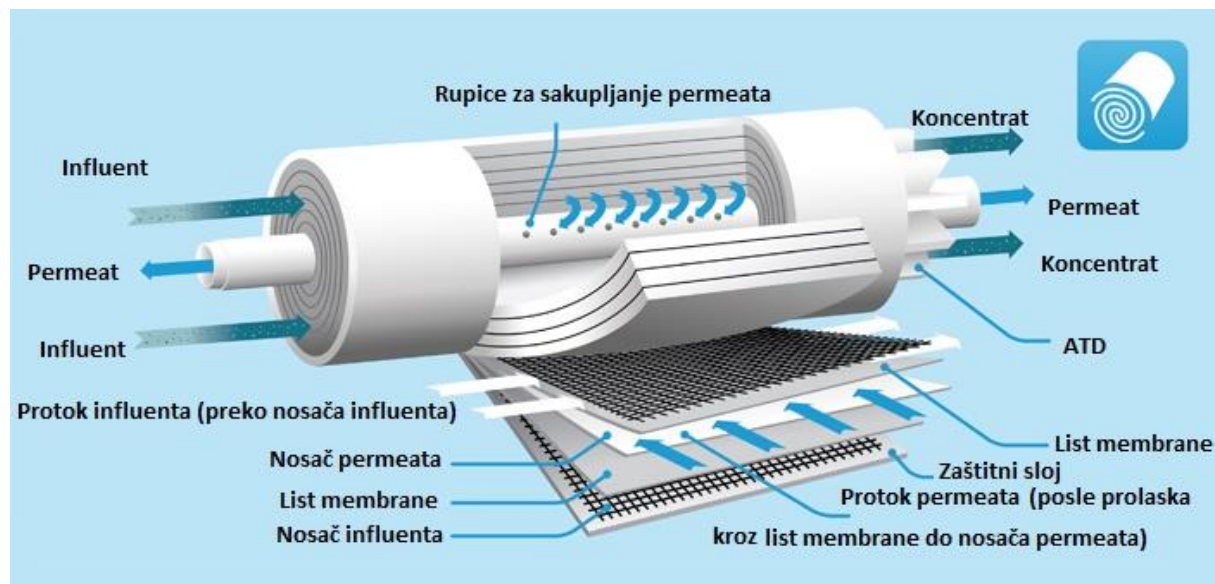
Spiralno uvijena membrana predstavlja pločastu membranu koja je spiralno uvijena oko centralne perforirane cevi. Jedna membranska ploča se sastoji od dva membranska lista koji su postavljeni tako da su poledine listova okrenute jedna ka drugoj, a razdvojene su nosačem permeata. Slojevi ploče su zalepljeni duž tri ivice, a četvrta, nezalepljena strana je pričvršćena na centralnu cev.

Centralna cev, odnosno cev za sakupljanje permeata, se nalazi u centru membranskog elementa oko koje su uvijeni listovi membrane, nosač permeata i nosač influenta. Cev ima perforiranu strukturu koja obezbeđuje ulivanje permeata u prostor cevi. Cev za sakupljanje permeata obezbeđuje čvrstinu i rezistenciju membrane prema mehaničkim uticajima okoline [179].

Nosač permeata je pozicioniran između poledina membranskih listova, a namenjen je za sakupljanje i odvođenje permeata do centralne cevi [180]. Nosač permeata se proizvodi od materijala koji podnose visoke pritiske, s obzirom na to da tok koncentrata pod pritiskom iznosi oko 90% ulaznog pritiska influenta.

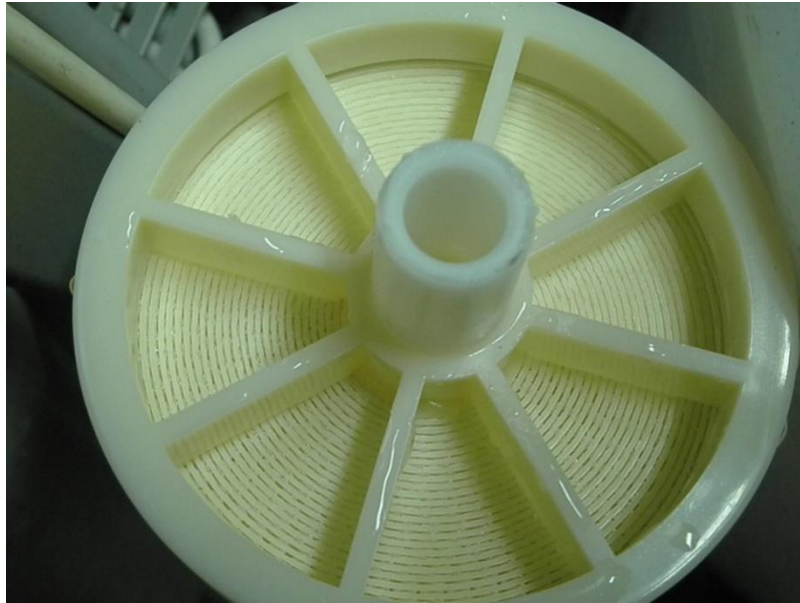
Spiralno uvijeni membranski moduli funkcionišu po principu tangencijalne - *Cross-Flow (CF)* filtracije. CF filtraciju karakteriše kretanje influenta preko površine filtera tangencijalno na njegovu površinu, čime se ostvaruje kontinualan protok kroz membranu. Ovim kretanjem se uklanja deo čestica koje se

nagomilavaju na površini membrane, čime se produžava operativno vreme i vek trajanja membrane. Kod CF procesa influent ulazi paralelno sa centralnom cevi u kanale nosača influenta postavljene na kraju spiralno uvijenog elementa. Ulazna voda protiče kroz nosače, a veća zapremina vode se propušta kroz slojeve membrane i odvodi do nosača permeata. Permeat se u nosaču kreće spiralnom putanjom oko membranskog elementa do centralne cevi. Rastvorene supstance u preostaloj manjoj zapremini vode koje ne mogu da prođu kroz pore polupropusne membrane protiču preko površine membrane, dok koncentrat koji sadrži veliku količinu rastvorenih materija izlazi iz membranskog elementa paralelno sa centralnom cevi na suprotnoj strani od ulaska influenta u membranu (slika 2-15).

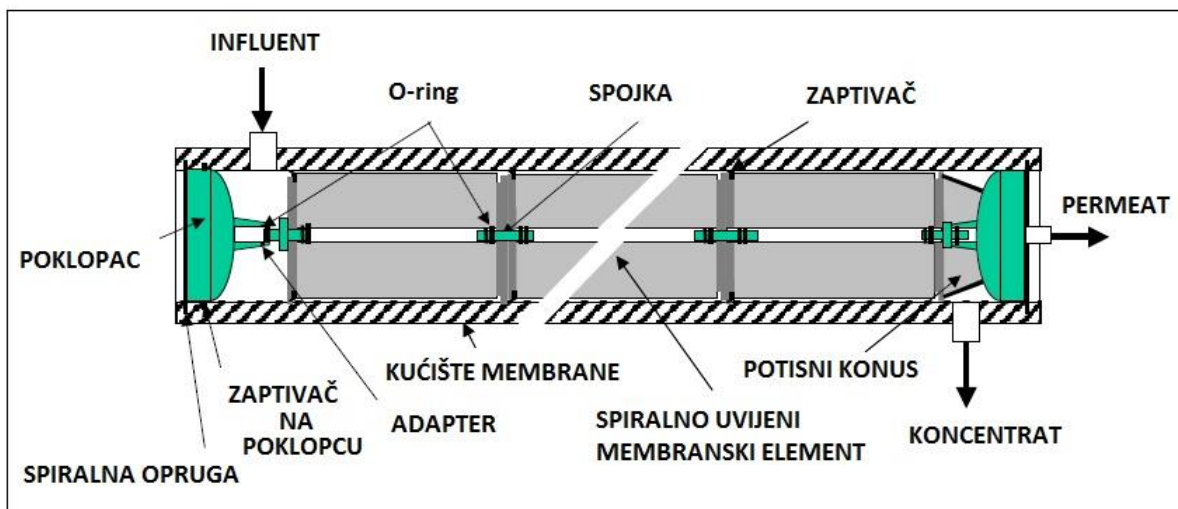


Slika 2-15. Delovi spiralno uvijenog membranskog elementa

Na čeonim stranama svake membrane ugrađen je polimerni dodatak koji štiti membranu od odmotavanja i širenja poznat pod nazivom eng. *anti-telescoping device* (ATD) (slika 2-16) koji ravnomerno distribuira vodu i sprečava deformaciju listova membrana pod uticajem pritiska. Na ATD-u se nalazi gumeni zaptivač koji obezbeđuje zaptivanje dodirne površine membrane i kućišta. Pad pritiska nastaje u kućištu membrane kretanjem permeata prema centralnoj cevi. Spiralno uvijene membrane malog kapaciteta se sastoje od jednog lista membrane obavijenog oko centralne cevi dok membrane većeg kapaciteta sadrže višestruke namotaje. U slučaju jednog velikog namotaja, u zavisnosti od prečnika, put do centralne cevi bi bio dug i do nekoliko metara, što bi rezultovalo velikim padom pritiska u kanalu za sakupljanje permeata. Korišćenjem kratkih višestrukih namotaja pad pritiska se održava na prihvatljivom nivou [181]. Spiralno uvijene membrane odlikuje velika specifična površina iskazana kao površina listova membrane po zapremini membranskog elementa, a koja je kod ovog tipa modula ekonomski veoma isplativa.



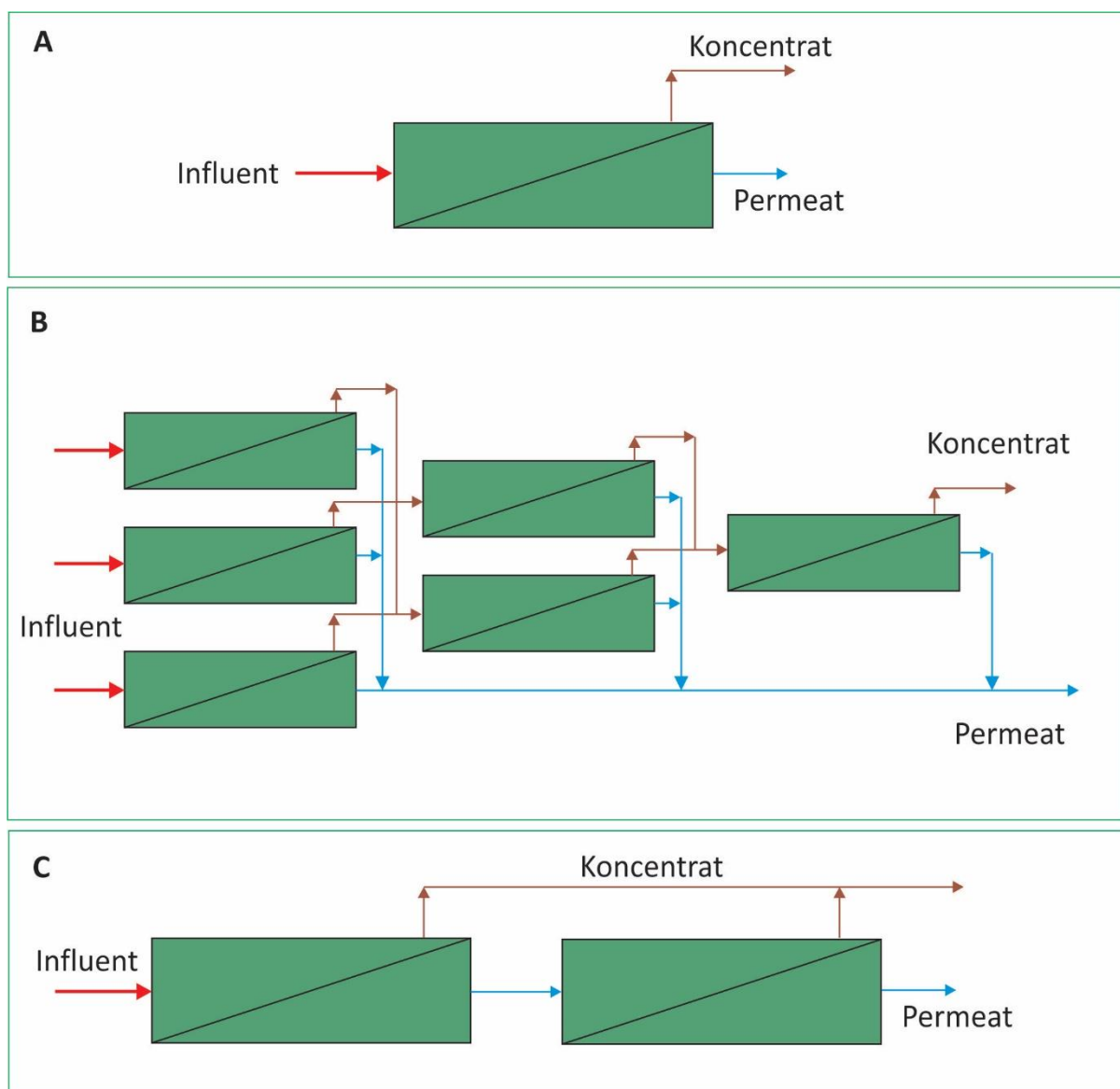
Slika 2-16. Fotografski prikaz ATD-a i spiralnog izgleda nanofiltracionog membranskog elementa



Slika 2-17. Izgled spiralno uvijenih membrana u kućištu [182]

U jedno kućište se obično postavlja od 1 - 6 membrana u serijskoj vezi. Na slici 2-17 prikazana je šema membranskog kućišta sa spiralno uvijenim membranskim elementima. Moduli unutar kućišta se instaliraju u seriji tako da koncentrat iz prvog elementa predstavlja ulaznu vodu za sledeći membranski element. Zaptivač, koji se nalazi sa spoljašnje strane membranskog elementa, ne dozvoljava influentu da se meša sa koncentratom i da protiče oko membranskog elementa. Iskoristivost membranskih sistema se procentualno izražava pomoću „iskorišćenja membrane“ (eng. *membrane recovery*) (R) i definiše se kao protok ulazne vode koji se konvertuje u protok permeata (jednačina za izračunavanje iskorišćenja membrane data je u poglavlju 2.5.5. ove doktorske disertacije). Iskorišćenje membranskog sistema u velikoj meri zavisi od broja membranskih modula i hidrauličke konfiguracije sistema, te tako iskorišćenje kod *NF* membranskih sistema sa jednom membranom obično iznosi oko 20%, dok kod uređaja sa 6 i više membrana iskorišćenje može biti i više od 80%. Postoji nekoliko mogućnosti dizajniranja nanofiltracionog uređaja. Kućišta membrana se obično, u većim industrijskim sistemima, postavljaju paralelno čineći jedan stepen filtracije. Povećanje ukupnog iskorišćenja membrana je moguće postavljanjem kućišta membrana u višestepeni raspored tako da koncentrat iz prvog stepena predstavlja influent za drugi stepen filtracije. U slučajevima, koji zahtevaju veliko iskorišćenje

membrana, instalira se i treći stepen filtracije. Kod višestepene filtracije deo influenta se konvertuje u permeat dok preostali deo ide na dalju filtraciju na drugom, odnosno trećem stepenu. Broj membrana koji se instalira u drugom stepenu bi uvek trebalo da je duplo manji nego u prvom stepenu kako bi se ostvarili optimalni hidraulički uslovi za odvijanje *NF* procesa [182]. Pored dvostepene i trostepene hidrauličke konfiguracije postoji i dvostruka hidraulička konfiguracija. Ukoliko je potrebo proizvesti permeat sa veoma niskim sadržajem rastvorenih supstanci, nanofiltracione membrane se mogu povezati tako da permeat iz prvog stepena predstavlja influent za drugi stepen filtracije. Na slici 2-18 su šematski predstavljeni opisani tipovi hidrauličkih konfiguracija nanofiltracionog sistema.



Slika 2-18. Pojedini tipovi hidrauličkih konfiguracija nanofiltracionog sistema
A) jednostepena; B) trostepena; C) dvostruka

2.4.3. Primena nanofiltracionih procesa

Nanofiltracija je proces koji poseduje odlične mogućnosti uklanjanja neželjenih supstanci iz vode i može da proizvodi veliku količinu čiste vode u toku rada. *NF* proces je u poslednje vreme razvijan tako da membrane imaju duži životni vek, a cena membrana i količina energije koja je potrebna za odvijanje procesa su značajno smanjeni [183]. Postoje mnogobrojni literaturni podaci o korišćenju *NF* membrana u tretmanu podzemne, površinske i otpadne vode. Pored korišćenja nanofiltracije za uklanjanje dvovalentnih soli i organskih jedinjenja male molarne mase, novijim istraživanjima *NF* membrane se koriste za uklanjanje arsena, perzistentnih organskih polutanata, hormona i aktivnih supstanci namenjenih farmaciji [184].

U zavisnosti od tipa influenta, kao i od zahteva konkretnog projekta, *NF* se može koristiti za separaciju velikog broja organskih i neorganskih supstanci kao što je prikazano u tabeli 2-7.

Tabela 2-7. Primena nanofiltracije za uklanjanje pojedinih supstanci iz podzemne, površinske i otpadne vode

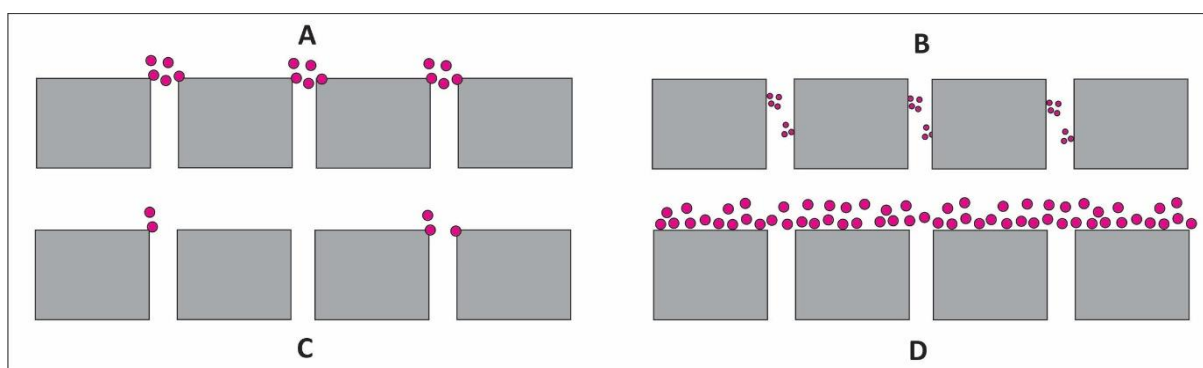
Tip vode	Primena	Referenca
Podzemna voda		
	Arsen	[149, 150, 161, 185-188]
	Pesticidi	[189-195]
	Činioci tvrdoće vode	[196-199]
	Fluoridi	[107, 200, 201]
	Radioaktivne materije (radijum, $Ra^{2+}_{226, 228}$, uranijum, kao uranil katjon, UO_2^{2+} , ili karbonatni kompleks, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ i $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, i radon, Rn_{222})	[202, 203]
	Teški metali	[204-207]
	Bromati	[208, 209]
	Huminske materije	[210-213]
	Nitrati	[214-217]
	Aktivne supstance namenjene farmaciji	[218]
Površinska voda		
	Arsen	[187, 219]
	Teški metali	[220]
	Činioci tvrdoće vode	[221]
	Aktivne supstance namenjene farmaciji	[222-224]
	Pesticidi i herbicidi	[193, 195, 225-227]
	Organske materije	[228]
Otpadna voda		
	Arsen	[219, 229]
	Organske materije	[230-232]
	Teški metali	[152, 233-237]
	Proteini iz efluenta mlekarar	[232, 238-241]
	Aktivne supstance namenjene farmaciji	[242-245]
	Boja	[246, 247]

2.4.4. Taloženje naslaga na membranama

Smanjenje fluksa permeata i drugih karakterističnih performansi membrane usled nagomilavanja suspendovanih ili rastvorenih supstanci na površini membrane, na ulaznom delu pora i unutar pora membrane predstavlja zaprljanost membrana (eng. *membrane fouling*) (MFO) [248]. Na slici 2-19 su šematski prikazani tipovi zaprljanosti membrana. MFO membrana se takođe može opisati kao nepovratno opadanje fluksa koje se jedino može ukloniti hemijskim pranjem membrana [249]. Opadanje fluksa usled MFO membrana se razlikuje od smanjenja fluksa do kog dolazi zbog sastava rastvora koji se filtrira ili zbog koncentracione polarizacije kod kojih se fluks može korigovati pranjem membrana čistom vodom. MFO membrana predstavlja značajan faktor kod dimenzionisanja nanofiltracionog sistema, jer utiče na povećanje troškova održavanja preko utroška hemikalija za pranje membrana, a pored toga značajno utiče na životni vek membrana. Važno je na vreme, odmah posle početka rada nanofiltracionog uređaja uočiti pojavu MFO membrana kao i tip zaprljanosti. Do stvaranja taloga na membrani dolazi usled [250, 251]:

- Taloženje supstanci koje se u rastvoru nalaze u višku
- Stvaranja naslaga dispergovanih čestica ili koloidnih materija
- Hemijskih reakcija rastvora u membranskom graničnom sloju (formiranje gvožđe hidroksida od rastvorenog gvožđa)
- Hemijskih reakcija rastvora sa polimernim membranskim materijalom
- Adsorpcije komponenti male molarne mase na membranskom polimernom materijalu
- Formiranja gela poreklom od makromolekularnih supstanci na površini membrane
- Stvaranja bakterijskih kolonija, odnosno biofilma na površini membrane

Stvaranje naslaga na nanofiltracionim membranama je karakteristično za svaki tip membrane, mada je poznato da su membrane sa užim porama manje podložne zaprljanosti [252]. Mogućnost stvaranja naslaga je veća ukoliko supstanca koja uzrokuje zaprljanost može da prođe kroz pore membrane. Na stvaranje naslaga takođe utiče naelektrisanje membrane i supstance koja je uzročnik zaprljanosti pa je tako poželjno da površina membrane i supstanca imaju isto naelektrisanje kako bi se stvaralo odbijanje i time sprečilo stvaranje naslaga. Međutim, hidrofobne interakcije između čestice odgovorne za zaprljanost i membrane mogu da prevaziđu elektrostatičko odbijanje [253]. Na MFO membrane, pored navedenih karakteristika membrane, uticaj imaju i operativni parametri sistema kao i hidraulička konfiguracija.



Slika 2-19. MFO mehanizmi: (A) potpuno začepljenje pora; (B) začepljenje unutrašnjosti pora; (C) delimično začepljenje pora; (D) formiranje sloja pogače

Faktori koji utiču na zaprljanost membrana su veoma povezani, odnosno, iako postoji podela čestica usled čijeg nagomilavanja dolazi do stvaranja naslaga na membranama obično nikad zaprljanost ne potiče samo od jednog tipa supstance [254]. U zavisnosti od vrste čestica koje se nagomilavaju na membrani, postoji nekoliko tipova naslaga na membrani (slika 2-20):

1. Organske naslage na membrani nastaju usled adsorpcije molekula i makromolekula na membranskoj površini, stvaranja monosloja formiranjem gela na površini membrane, kao i stvaranja gustog sloja organskih koloidnih materija.
2. Neorganske naslage kamenca na površini membrane (eng. *scaling*) (SC), nastaju u membranskom procesu uvek kada je jonski proizvod teško rastvorljivih soli u struji koncentrata veći od ravnotežnog proizvoda rastvorljivosti. Kada jonska koncentracija poraste joni započinju grupisanje u blizini membranske površine kao prvi začetci (eng. *proto-nuclei*) od najviše 1.000 atoma. Proto-nuclei rastu sa porastom koncentracije a joni započinju izgrađivati pravilno oblikovanu celinu taloga. U poslednjoj fazi formiraju se kristali soli koji nastavljaju da povećavaju aglomeraciju sve dok je dotični limit rastvorljivosti premašen [255]. Neorganska jedinjenja koja stvaraju naslage na membranama su soli karbonata i sulfata, fosfatne soli dvovalentnih katjona, hidroksidi metala, sulfidi i silikati.
3. Naslage koloida ili čestica na membrani su posledica taloženja koloidnih i suspendovanih materija neorganskog porekla (glina, silikati, talozi soli i oksidi metala), organskog porekla (agregati prirodnih i sintetičkih organskih materija) i biološkog porekla (bakterije, virusi, lipopolisaharidi i proteini) na površini membrane.
4. Biološke naslage nastaju nagomilavanjem mikroorganizama [256], odnosno bakterija i u manjoj meri gljivičnih mikroorganizama [257]. Biološki MFO se razlikuje od ostalih tipova MFO jer se na površini membrane razvijaju kolonije mikroorganizama, uz njihov intenzivan rast što dovodi do stvaranja biofilma na membrani.

U Prilogu 6.1 su prikazane fotografije lista neiskorišćene membrane snimljene skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM). SEM fotografije lista membrane koja je bila izložena influentu sa visokim sadržajem organskih materija je prikazana u Prilogu 6.2.



Slika 2-20. Tipovi naslaga na membranama u odnosu na vrstu čestice: (A) organske naslage; (B) neorganske naslage; (C) naslage koloida; (D) biofilm

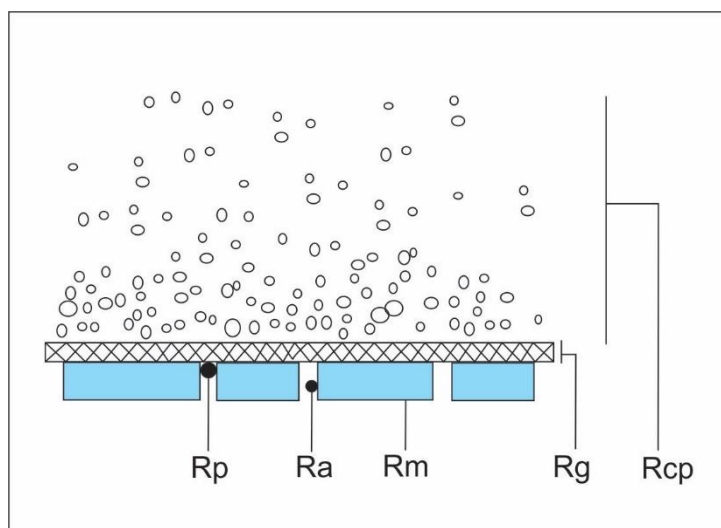
2.4.4.1. Opadanje fluksa kao posledica rezistencije na membranama

Opadanje fluksa permeata je smanjenje permeacije kroz membrane u funkciji vremena i karakteriše ga nekoliko fenomena. Generalno, opadanje fluksa je izazvano smanjenjem pogonske sile procesa (eng. *driving force*) (DF) i/ili porastom rezistencije na membranama. Volumetrijski membranski fluks (J_v) je definisan sledećom formulom:

$$J_v = \frac{DF}{\eta \cdot R_T} \quad (3)$$

gde su η -viskozitet (Pa·s), DF je izražen kao razlika fizičkih veličina na ulasku i izlasku iz membrane, i to pritisaka ΔP (bar), koncentracija ΔC (mol/L) ili temperature ΔT (K), R_T je ukupna rezistencija membrane u m^{-1} prikazana u jednačini 4.

Rezistencije koje se mogu uočiti tokom filtracionog procesa su šematski prikazane na slici 2-21.



Slika 2-21. *Moguće rezistencije po osnovu transporta solventa*

Rezistencija R_m je svojstvena otpornost same membrane i uvek je prisutna tokom filtracije. Ova vrednost se može izračunati iz fluksa čiste vode. Rezistencije koje su rezultat filtracionog procesa su: R_p (blokiranje pora rastvorkom), R_a (adsorpcija rastvorka na zidovima pora membrane), R_g (formiranje sloja gela na gornjem delu membrane) i R_{cp} (koncentraciona polarizacija).

R_p kao rezultat blokiranja pora zavisi od dimenzija čestica i strukture membrane. Ovaj fenomen je često prisutan kod simetričnih membrana i ponekad se naziva duboka filtracija (eng. *depth-filtration*). Adsorpcija rastvorka na zidovima pora ili na gornjem delu membrane rezultuje rezistencijom R_a i zavisi od interakcija između membrane i rastvorka. Adsorpcija proteina na membrani je jedan od više poznatih tipova MFO koji su posledica adsorpcionih pojava. Biološki MFO (eng. *biofouling*) takođe pripada kategoriji otpornosti R_a . Velika razlika između adsorpcije proteina i biološkog MFO je u vremenskom periodu nastajanja depozita. Efekti adsorpcije proteina se mere u satima, dok se efekti biološkog MFO mere danima i nedeljama.

Uticaj koncentracione polarizacije koja se ostvaruje preko R_{cp} i rezistencije sloja gela ispoljene preko R_g će se razmatrati u poglavljima 2.4.4.1.1 i 2.4.4.1.2.

Za procese filtracije vođene pogonskom silom volumetrijski fluks membrane J_v se može prikazati izrazom 4:

$$J_v = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\eta \cdot (R_a + R_m + R_p + R_{cp} + R_g)} \quad (4)$$

gde je $R_a + R_m + R_p + R_{cp} + R_g = R_T$

Mada izraz 4 teorijski nudi mogućnost izračunavanja egzaktne vrednosti svake od rezistencija, praktično je to neizvodljivo. Rezultati izračunavanja na osnovu izraza 4 mogu poslužiti samo za bolje razumevanje fenomena uključenih u opadanje fluksa kao rezultata povećanih rezistencija [258].

2.4.4.1.1. Koncentraciona polarizacija

Koncentraciona polarizacija u membranskoj tehnologiji označava pojavu gradijenta koncentracije na površini membrane koja nastaje usled selektivnog transporta određenih vrsta supstanci kroz membranu pod uticajem pritiska. Razlog nastanka koncentracione polarizacije je osobina membrane da određene vrste čestica propušta većim afinitetom. Čestice koje su zadržane na površini membrane

se koncentrišu na ulaznoj (eng. *feed*) strani membrane dok se koncentracija supstanci koje se transportuju kroz membranu smanjuje. Sloj zadržanih supstanci stvara dodatni otpor protoku permeata i direktno zavisi od ukupnog broja supstanci u ovom sloju kao i od njihove prostorne raspodele [259]. Koncentraciona polarizacija je fenomen koji se pojavljuje u svakom membranskom procesu. Pojavljivanje gradijenta koncentracije je šematski prikazan na slici 2-22. Na slici 2-22A se uočava koncentracioni profil u blizini i unutar samog zida membrane kada je sistem u ravnoteži (C_0) što se u praksi dešava jedino ako je u pitanju ultra čista voda gde nema pojave gradijenta koncentracije. U slučaju da je membrana permeabilna prema nekoj supstanci, fluks te supstance (J_m), unutar membrane je veći nego u rastvoru (J_s). Veći fluks unutar membranskog zida izaziva opadanje koncentracije supstance na delu membranskog zida prema influentu (C_m) i povećanje koncentracije supstance na delu membranskog zida sa strane permeata (C_m'), (slika 2-22B), odnosno koncentracija supstanci u influentu opada, a raste u permeatu. Zbog koncentracionih gradijenata stvaraju se dodatni difuzioni fluksevi, koji doprinose povećanju ukupnih flukseva rastvora i smanjenju fluksa unutar zida membrane. Kao rezultat se javlja izjednačavanje flukseva $J_s = J_m$. Što je upotrebljena veća spoljašnja sila (pritisak), manje su vrednosti C_m .

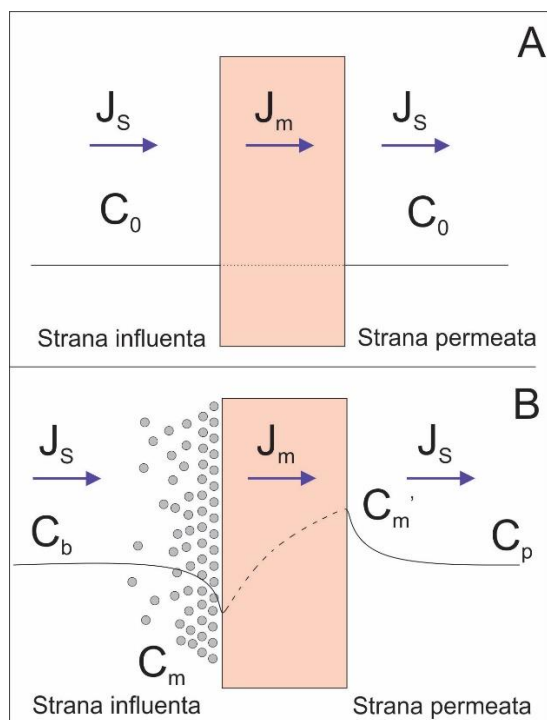
Usled procesa filtracije koncentracija zadržanog rastvorka u blizini površine membrane raste što se može prikazati sledećom jednačinom:

$$\frac{C_m}{C_b} = \frac{\exp(J_v / k_m)}{RE + (1 - RE) \cdot \exp(J_v / k_m)} \quad (5)$$

U gornjoj jednačini C_m je koncentracija zadržanog rastvorka na površini membrane, C_b je koncentracija rastvorka u neposrednoj blizini membrane, k_m je koeficijent prenosa mase rastvorka a RE je zadržavanje (eng. *retention*) dela rastvorka [260].

Koncentraciona polarizacija zavisi od brojnih faktora kao što su:

1. Filtracioni fluks
Ukoliko je fluks veći, rastvorci su više usmereni u pravcu pora što može rezultovati blokiranjem pora i/ili stvaranjem sloja pogače na gornjem delu membrana. Ova pojava se može sprečiti regulisanjem fluksa dovoljno niskim da se spreči stvaranje depozita. Ovaj koncept se naziva kritični fluks [261]. Nivo kritičnog fluksa zavisi, između ostalog, od unakrsno protočne brzine, tipa membrane, tipa rastvorka i povećane koncentracije rastvorka na membrani. U praksi je moguće ostvariti male vrednosti flukseva značajnim povećanjem površine membrane;
2. Koeficijent prenosa mase u blizini površine membrane
Ovaj koeficijent zavisi od unakrsno protočne brzine i od tipa rastvorka. Unakrsno protočna brzina je jedan od najznačajnijih parametara koji upravlja koncentracionom polarizacijom. Kretanjem fluida koeficijent prenosa mase u blizini površine membrane se povećava što rezultuje opadanjem koncentracije rastvorka u blizini površine membrane (eng. *bulk concentration*), na taj način smanjujući efekat koncentracione polarizacije. Načini za povećanje koeficijenta prenosa mase su upotreba aksijalnih i transferzalnih *Cross-Flow* membrana. Tip rastvorka je takođe veoma važan. Makromolekuli i soli se ne ponašaju podjednako u rastvoru što posledično rezultuje drugačijim koeficijentima masenog transfera;
3. Retencija rastvorka
Ukoliko je retencija rastvorka veća onda je koncentraciona polarizacija više izražena.
4. Koncentracija rastvorka;
Viša koncentracija rastvorka u blizini membrane dovodi do povećane koncentracije rastvorka na površini membrane.



Slika 2-22. Pojava gradijenta koncentracije (A) Sistem sa ultra čistom vodom bez rastvorka; (B) sistem sa realnim rastvorom soli i/ili organske materije

Koncentraciona polarizacija značajno pogoršava performanse membranskih separacionih procesa zato što razlika osnotskog pritiska zavisi od razlike koncentracija supstanci duž membrane, što predstavlja značajan faktor prilikom određivanja operativnog pritiska samog procesa filtracije [262].

2.4.4.1.2. Stvaranje sloja gela

Rezistencija sloja gela čija je posledica R_g nastaje tokom filtracije makromolekula. Pri određenoj koncentraciji rastvoraka, mešavina rastvoraka i rastvarača se nadalje ne ponaša kao rastvor. Pojednostavljeni mehanizam dešavanja na površini membrane je sledeći:

$$\text{porast } C_m \rightarrow \text{porast } \eta \rightarrow \text{opadanje } k_m \rightarrow \text{značajan porast } C_m \rightarrow \dots$$

Jednom nastali sloj gela se ne može ukloniti jednostavno smanjenjem C_b već je često potrebno primeniti posebne tehnike čišćenja.

Postoji tanka nit između procesa filtracije u oblasti koncentracione polarizacije i formiranja sloja gela. Često lagani poremećaj procesa može biti uzrok formiranja ireverzibilnog sloja gela na gornjem delu membrane ili još gore parcijalnog blokiranja kompletnih ulaznih kanala. Fenomen nastanka sloja gela se uočava u roku od nekoliko časova pri čemu se favorizuje smanjenje fluksa koje ima za posledicu rezistentnost R_g .

2.4.4.1.3. Određivanje potencijala MFO

Jedna od najčešće korišćenih empirijskih metoda za određivanje potencijala MFO sirove vode se naziva indeks gustine mulja (eng. *Silt density index*) (SDI). Određivanje SDI je zasnovano na prolasku vode kroz filter sa otvorima pora od $0,45 \mu\text{m}$ pri konstantnom pritisku od $2,07 \text{ bar}$ pri čemu se meri vreme začepljenja filtera [263]. SDI se izračunava preko vremena filtracije. Test metoda se koristi kao indikator količine čestičnih materija u vodi i primenljiva je za relativno niske turbiditete vode ($<1 \text{ NTU}$)

kao što su bunarska i filtrirana voda ili uzorci efluenata. Mada ova metoda nije najprecizniji način za određivanje potencijala *MFO*, ipak se često koristi od strane proizvođača membrana za određivanje perioda garancije za njihove membrane.

2.4.4.2. Stvaranje organskih naslaga na membrani

Stvaranje organskih naslaga na membrani u velikoj meri zavisi od tipa organskog polutanta i hemijske karakterizacije molekula kao i njihovog afiniteta prema materijalu od kog je sačinjena membrana. Organski *MFO* predstavlja nepovratno opadanje fluksa usled nagomilavanja ili adsorpcije rastvorenog ili koloidnog organskog materijala. Može nastati usled adsorpcije na molekularnom nivou ili u monosloju, formiranja gela na površini membrane, stvaranja naslaga ili formiranjem sloja pogače na površini membrane, nagomilavanja organskog materijala unutar pora membrane usled čega dolazi do sužavanja pora ili pak potpunog začepjavanja membranskih pora. Organsko začepljenje pora membrane može biti veoma agresivno, tako da ga nije moguće ukloniti ni intezivnim hemijskim pranjem [264].

Organska zaprljanost, pored to ga što može izazvati stvaranje naslaga opisanim procesima i uticati na smanjenje fluksa, može služiti kao nutrijent mikroorganizmima i uticati na pojavu taloženja biološkog materijala. Takođe, organske materije se mogu adsorbovati na koloidne materije i stabilizovati ih, što ih čini težim za uklanjanje u predtretmanu. Tačnije, koloidne materije u prirodi imaju negativno naelektrisanu površinu zbog adsorbovanog sloja prirodnim organskih materija što dovodi do njihove stabilizacije [265, 266], a stepen stabilnosti zavisi od količine adsorbovane organske materije. Kako se u literaturi organske materije često nazivaju i koloidnim materijama, ova dva tipa zaprljanosti membrana se obično pojavljuju zajedno.

Istraživanja uloge hemijskih i fizičkih interakcija pri nastajanju taloga *NOM*-a na *NF* membranama je pokazalo da se *MFO* povećava sa povećanom koncentracijom elektrolita, smanjenjem pH vrednosti i dodatkom dvovalentnih katjona (Ca^{2+}). Dvovalentni katjoni specifično reaguju sa huminskim karboksilnim funkcionalnim grupama i tako značajno redukuju naelektrisanje huminskih materija i međusobnu elektrostatičku repulziju huminskih makromolekula. Redukovano odbijanje između lanaca *NOM*-a rezultuje povećanim naslagama na površini *NF* membrane i formiranjem gusto pakovanog sloja taloga. Pored toga pokazano je da brzina taloženja *NOM*-a bitno raste sa povećanjem početne brzine permeacije. Takođe, brzina *MFO* zavisi od interakcije između naslaga usled permeacije i elektrostatičke dvoslojne repulzije, čime zaprljanost *NF* membrana uključuje kuplovanje fizičkih i hemijskih reakcija. Dodatkom jakog helatnog agensa *EDTA* u ulaznu vodu značajno se smanjuje *MFO* nastao od prirodnih organskih materija uklanjanjem slobodnih i kompleksiranih *NOM*-om kalcijumovih jona. Tretman *NOM*-om zaprljanih membrana rastvorom *EDTA* anačajno poboljšava efikasnost čišćenja pora narušavanjem sloja taloga preko razmene liganada između *EDTA* i kompleksa *NOM*-a sa kalcijumom [267].

2.4.4.3. Stvaranje neorganskih naslaga na površini membrane

Značajan uticaj na operativne parametre nanofiltracionog sistema izaziva stvaranje neorganskih naslaga na membranama koje nastaju usled povećane koncentracije jedne ili više vrsta jedinjenja iznad nivoa rastvorljivosti i njihovog taloženja na površini membrane [268]. Iz tog razloga je veoma važno da *NF* sistem bude operativan pri takvoj vrednosti iskorišćenja sistema koji je niži od „kritične vrednosti“, osim u slučaju kada je u sistem uvedena hemikalija za sprečavanja pojave naslaga kamenca – antiskalant.

Stvaranje neorganskih naslaga na membranama, takođe poznato i kao stvaranje naslaga usled taloženja, se javlja u membranskom procesu kada god proizvod koncentracije jona u struji koncentrata premašuje ravnotežni proizvod rastvorljivosti. Termin *SC* membrane se upotrebljava kada je nataloženi sloj u obliku tvrdog kamenca. Nagomilavanjem neorganskih naslaga dolazi do smanjenja fluksa permeata i do smanjenja životnog veka membrana. Ovaj problem se obično pogoršava prilikom

povećanja vrednosti R , čime se povećava koncentracija soli u koncentratu što dovodi do prezasićenja određenih neorganskih komponenti, posebno u oblasti koja je blizu membranske površine. Kako je teško ukloniti neorganske naslage sa membrane, one mogu izazvati i fizičko oštećenje membranske površine i nepovratno začepljavanje pora membrane.

Metoda kojom se određuje SC potencijal ili potencijal korozivnosti je baziran na nivou saturacije kalcijum karbonata i naziva se *Lendžlijer-ov index zasićenja* (eng. *Langlier Saturation Index*) (LSI). LSI je veoma važan za kotlovsku vodu ili pak za pijaću vodu prilikom određivanja potencijalne korozivnosti prečišćene vode. Voda je korozivna ili ima tendenciju taloženja kalcijum karbonata, ukoliko je $LSI < 0$ ili veći od nule, respektivno. Vrednost LSI se izračunava oduzimanjem izračunate pH vrednosti saturacije kalcijum karbonata od aktuelne pH vrednosti ulazne vode. Rastvorljivost kalcijum karbonata se smanjuje sa porastom temperature, povećanjem pH , povećanjem koncentracije $Ca(II)$ jona i povećanim alkalitetom. LSI vrednost se može smanjiti snižavanjem pH vrednosti uvođenjem kiseline u ulaznu vodu. Preporučena vrednost LSI u koncentratu "Cross-Flow" filtracije je $-0,2$, što pokazuje da je pH koncentrata $0,2$ pH jedinice ispod tačke saturacije kalcijum karbonata [269].

Neorganska jedinjenja koja mogu stvarati naslage na membranama su karbonati, sulfati i fosfati dvovalentnih katjona, hidroksidi metala, sulfidi i silikati. Najčešći činioci neorganskih naslaga su $CaCO_3$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, silikati, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$ i hidroksidi gvožđa (III) i aluminijuma (III) [268].

Tipični izvori začepljenja pora hidroksidima trovalentnog gvožđa su [270]:

1. Anoksični akviferi koji sadrže rastvoreno dvovalentno gvožđe i/ili mangan;
2. Flokule hidroksida oksidovanog gvožđa i/ili mangana iz sirove vode;
3. Prirodna organska materija koja sadrži komplekse gvožđa;
4. Flokule hidroksida nastale u koagulacionim procesima;
5. Proizvodi korozije nastali od cevovoda sirove vode
6. Silikati koji sadrže gvožđe

Anoksične prirodne vode obično sadrže Fe^{2+} i Mn^{2+} . Ukoliko u vodi sadržaj rastvorenog kiseonika poraste više od 5 mg/L ili se voda hloriše, Fe^{2+} joni se konvertuju do Fe^{3+} oksidacionog stepena koji formira teško rastvorne koloidne čestice hidroksida koje mogu izazvati MFO na NF membranama.

Začepljenost pora gvoždevim jedinjenjima je češća nego manganovim zbog oksidacije jona gvožđa koja se uočava na nižim pH vrednostima kakve su najčešće u prirodnim vodama. Iz navedenih razloga potrebno je sačuvati anoksične uslove prirodne vode i tako sprečiti oksidacione procese. Izlaganje vode vazduhu ili bilo kojem drugom oksidacionom sredstvu tokom kompletnog membranskog procesa mora biti sprečeno. Niska pH vrednost je pogodna za usporavanje oksidacije Fe^{2+} jona.

Pri uslovima $pH < 6$ i sadržaju kiseonika < 0.5 mg/L membranskim procesima je moguće tretirati vodu sa sadržajem gvožđa i do 4 mg/L [270].

Ukoliko se realizuje anoksični proces potrebno je kontrolisati sledeće:

1. Ostatak kiseonika u sirovoj vodi;
2. Reakciju gvožđa sa silicijumom koja formira nerastvorne silikate;
3. Oksidaciju gvožđe redukujućim bakterijama koja dovodi do ubrzanja rasta biofilma i depozita hidroksida $Fe(III)$;

Prilikom projektovanja nanofiltracionog sistema je veoma važno dobro proučiti ulazne parametre sistema koji se odnose na potencijalno stvaranje neorganskih naslaga. Na osnovu tih podataka je zatim moguće odrediti odgovarajuću vrednost iskorišćenja sistema kao i najbolji metod za sprečavanje

neorganskog taloženja. Parametri koji utiču na neorgansko taloženje su koncentracija soli u koncentratu, temperatura, brzina proticanja fluida, pH i vreme. Takođe, značajnu ulogu imaju i materijal i tip membrane.

2.4.4.4. Stvaranje naslaga koloida ili čestičnih materija na membrani

Izraz, koloidno ili čestično taloženje se odnosi na smanjenje fluksa, odnosno efikasnosti uklanjanja soli nastalo zbog akumulacije koloidnih i čestičnih materija na površini membrane. Koloidi se mogu definisati kao fine suspendovane čestice veličine od približno 1nm do 1 μm [248] i nalaze se u prirodnim [271], industrijskim i otpadnim vodama [272]. Najčešće koloidne materije koje stvaraju naslage na membranama su neorganska jedinjenja (glina, SiO_2 , talozi soli i oksidi metala), organska jedinjenja (prirodne i sintetičke organske materije), i kolonije bioloških organizama (bakterije i drugi mikroorganizmi, virusi, lipopolisaharidi i proteini). Prema literaturnim navodima upravo je koloidno začepljavanje ono koje predstavlja najveći negativan uticaj na membranu i koje nastaje od silicijum dioksida, organskih jedinjenja oksida metala (posebno gvožđa i mangana) i mikroorganizama [205, 243, 273-276].

Konvencionalnim predtretmanima obično nije moguće ukloniti sitnije koloidne materije. Mikrofiltracija i ultrafiltracija koje su uobičajeni predtretmani NF procesa u većini slučajeva služe kao dobro sredstvo za uklanjanje koloida [155, 277, 278]. Povećane koncentracije jona koji ne mogu da prođu kroz pore membrane, a koje se nalaze u blizini površine membrane elektrostatički reaguju sa površinom membrane, čime se povećava mogućnost agregacije rastvorenih (organskih) materija u čestice koloidnih dimenzija. Značaj interakcije čestica-membrana i čestica-čestica tokom koloidnog taloženja se odvija pod uticajem zadržavanja soli i koncentracione polarizacije na hemiju rastvora u blizini membranske površine. Elektrokinetičke osobine koloida i membrane su u velikoj zavisnosti od pH vrednosti, jonske sile i prisustva viševalentnih jona [279]. Zbog toga je prilikom projektovanja NF uređaja važno odrediti fizičko-hemijske karakteristike koloidnih materija i njihovu koncentraciju u influentu, na osnovu čega je moguće dizajnirati i najpogodniji predtretman.

2.4.4.5. Stvaranje naslaga biološkog porekla

Stvaranje naslaga biološkog porekla se može okarakterisati kao bilo koje taloženje koje potiče od biološki aktivnih organizama. Mikroorganizmi koji u najvećoj meri čine biološke naslage su bakterije [280], virusi [281] i u manjoj meri gljive [282]. Osnovna razlika između biološkog *MFO* i ostalih tipova stvaranja naslaga na membrani je ta što su procesi taloženja organskih i neorganskih materija na površini membrane pasivni procesi dok biološki *MFO* predstavlja dinamički proces rasta kolonija mikroorganizama usled čega na površini membrane dolazi do pojave biofilma.

Populacija mikroorganizama u biofilmu je obično višeslojna. Kolonije aerobnih mikroorganizama se nalaze na površini biofilma i u porama membrane. Pošto mikroorganizmi koriste veliku količinu kiseonika, rast aerobnih kolonija je ograničen na svega 100-200 μm u dubinu od površine biofilma. Dublji slojevi unutar biofilma su nastanjeni anaerobnim mikroorganizmima kao što su denitrifikatori, reduktanti sulfata i metanogeni [283]. Glukokaliks, zaštitni omotač ćelija određenih mikroorganizama ima funkciju imobilizujućeg agenta koji učvršćuje poziciju mikroorganizama zbog čega ih je veoma teško ukloniti sa membrane. Tako nastaju velike kolonije koje su u stanju da razgrade kompleksnu organsku materiju gde svaki pripadnik kolonije služi kao katalizator tokom procesa degradacije. Glukokaliks takođe ima funkciju sudačera ili adsorbera nutrijenata koji se u vodi nalaze u veoma maloj koncentraciji, pa je tako rast biofilma izvestan i u okolini sa veoma niskom koncentracijom nutrijenata kao što je ultračista voda.

Kada se ćelije pričvrste za membranu, njihov rast može da se odvija konverzijom organske materije i nutrijenata koji se nalaze u tečnoj fazi (u influentu) u ćelijsku masu i vanćelijski materijal. Mikroorganizmi imaju različite mehanizme rasta kao što su proizvodnja i oslobađanje tkz. ćerka ćelija [284], udaljavanje ćerka ćelija od bazičnih ćelija [285] i kreiranje kolonija mikroorganizama koji se drže

na okupu pomoću glikokaliksa. Vremenom mikro kolonije mikroorganizama prekriju celu površinu membrane, zatim rastu i privlače nove vrste bakterija koje prave svoje kolonije unutar biofilma. Vrste gljiva koje su izolovane sa površine membrana su *Acremonium*, *Candida*, *Cladosporium*, *Rhodotorula*, *Trichoderma*, *Penicillium*, *Phialophora*, *Fusarium*, *Geotrichum*, *Mucorales* i druge, dok su neke od izdvojenih vrsta bakterija iz biofilma *Acinetobacter*, *Arthrobacter*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Flavobacterium*, *Micrococcus*, *Micromonospora*, *Staphylococcus*, *Chromobacterium*, *Moraxella*, *Alcaligenes*, *Mycobacterium*, *Lactobacillus*, i druge [286, 287].

2.4.4.6. Antiskalanti – Sredstva za prevenciju stvaranja naslaga na membranama

Antiskalanti su hemikalije koje obezbeđuju da organske, neorganske, koloidne i biološke materije ostanu u rastvoru i ne stvaraju čvrste oblike koji stvaraju naslage na površini membrana. Hemija i efikasnost antiskalanata je složena oblast, često obavijena velom industrijskih tajni. Selekcija antiskalanta je veoma važna da bi se uspešno sproveda preventiva stvaranja precipitata na membranama. Antiskalanti funkcionišu na jednom ili više sledećih principa [255]:

1. Efekat kvantitativnog limita (eng. *threshold effect*): Substehiometrijske količine antiskalanta predupređuju precipitaciju supstanci koje su premašile njihovu granicu rastvorljivosti;
2. Efekat kristalne distorzije (eng. *crystal distortion effect*): Izazivanje interferencije normalnom rastu kristala pri čemu nastaje neregularna kristalna struktura sa malim potencijalom stvaranja naslaga;
3. Efekat raspršivanja (eng. *dispersancy effect*): Naelektrisanje površine kristala koje izaziva njihovo međusobno odbijanje i sprečavanja stvaranja aglomerata

Poliakrilati, fosfonati i u manjem opsegu heksametafosfati se koriste za sprečavanje nastajanja različitih naslaga. Najčešći komercijalni antiskalanti su intelektualno zaštićene formulacije koje sadrže mešavinu navedenih hemikalija, kao i druge površinski aktivne materije i hemijske agense. Iz ovih razloga ravnotežne konstante za većinu komercijalnih antiskalanata nisu raspoložive i očekivani kvalitet prečišćene vode se ne može predvideti sve dok se njeno korišćenje ne verifikuje [288].

2.4.5. Dizajniranje nanofiltracionog membranskog sistema

Najvažniji hidraulički parametri preko kojih se prati funkcionisanje nanofiltracionog sistema su fluks permeata, iskorišćenje membrane, protok i transmembranski pritisak (*TMP*). Fluks permeata se može definisati kao protok permeata po jedinici površine membrane i prikazan je u jednačini 6 gde su: J – fluks (L/h·m²), Q_p – protok permeata (L/h) i A_m – površina membrane (m²).

$$J = \frac{Q_p}{A_m} \quad (6)$$

Osmotski pritisak za neorganske supstance koji zavisi od koncentracije rastvorka (i) i temperature vode izračunava se pomoću izraza 7.

$$\pi = \sum \frac{R_g \cdot t \cdot c_i \cdot z_i}{M_i} \quad (7)$$

Gde su:

t – temperatura vode (°C),

c_i – koncentracija soli i (g/L),

z_i – oksidacioni broj jona i ,

M_i – molarna masa hemijskog jedinjenja i (g/mol).

Prilikom izračunavanja osmotskog pritiska u obzir se uzimaju joni različitih z_i koji se u većim koncentracijama nalaze u vodi. Tokom odvijanja procesa nanofiltracije, određena koncentracija soli se zadržava na membrani i nastaje razlika u koncentraciji soli duž membrane. Na delu površine membrane gde protiče koncentrat, koncentracija soli je mnogo veća nego na nosaču permeata, gde je skoro zanemarljiva. Razlika osmotskog pritiska duž membrane izračunava se kako je prikazano u jednačini 8 ($\pi_{membrana}$ – osmotski pritisak na površini membrane (bar), $\pi_{permeat}$ – osmotski pritisak permeata (bar)).

$$\Delta\pi = \pi_{membrana} - \pi_{permeat} \quad (8)$$

Brzina proticanja fluida kroz membranu v (m/h) je direktno proporcionalna protoku permeata (m^3/h) i izračunava se na sledeći način.

$$v = \frac{Q_p}{A_m} \quad (9)$$

Gradijent pritiska, odnosno sila koja je potrebna za odvijanje membranske filtracije, se naziva transmembranski pritisak. TMP se može definisati preko razlike srednje vrednosti zbira pritisaka influenta (p_f) i koncentrata (p_c) i pritiska permeata (p_p) (eng. *backpressure*), najčešće izraženih u (bar).

$$TMP = \frac{p_f + p_c}{2} - p_p \quad (10)$$

Uzimajući u obzir vrednosti TMP i $\Delta\pi$, izraz za fluks može biti predstavljen i jednačinom 11 gde su J – fluks (m/s), K_w – propustljivost vode kroz membranu (m), μ – apsolutna viskoznost (bar·s). Propustljivost vode kroz membranu zavisi od veličine pora membrane, poroznosti i debljine membrane. K_w je konstantna tokom vremena i pokazatelj je taloženja naslaga na membrani.

$$J = \frac{K_w}{\mu} (TMP - \Delta\pi) \quad (11)$$

Ukupni protok vode koja ulazi u membranski sistem se izračunava prema jednačini 12 gde je protok koncentrata Q_c , protok recirkulata Q_r i protok influenta Q_f , najčešće iskazani u L/h.

$$Q_f = Q_p + Q_c + Q_r \quad (12)$$

Protok ulazne sirove vode (Q_i) je jednak zbiru protoka Q_p i Q_c jedino u slučaju kada se koncentrat ne odvodi na sekundarnu filtraciju recirkulacionim protokom Q_r . U praktičnim uslovima eksploatacije NF sistema, Q_r je uvek veći od nule, a protok koji predstavlja zbir Q_i i Q_r se naziva protok influenta, tako da se može definisati empirijska jednačina (13). Ukupni protok vode koji izlazi iz nanofiltracionog sistema definisan kao Q_o , jednak je zbiru Q_p i Q_c .

$$Q_f > Q_p + Q_c \quad (13)$$

Iskorišćenje membrane se iskazuje procentualno kao protok ulazne vode koji se konvertuje u protok permeata (jednačina 14) i izražava u procentima. Efikasnost uklanjanja fizičko-hemijskih veličina (ξ) zavisi od C_p – koncentracije rastvorka u permeatu (mg/L) i C_f – koncentracije rastvorka u influentu (mg/L) (jednačina 15).

$$R = \frac{Q_p}{Q_f} \cdot 100\% \quad (14)$$

$$\xi = 1 - \frac{C_p}{C_f} \cdot 100\% \quad (15)$$

Koncentracija merenih parametara u koncentratu C_c (mg/L) se izračunava kao što je prikazano u jednačini 16, dok se koncentracioni faktor (FC), odnos koncentracija komponenti u koncentratu i influentu) izračunava prema izrazu 17 [289].

$$C_c = \frac{(Q_f C_f) - (Q_p C_p)}{Q_c} \quad (16)$$

$$FC = \frac{C_c}{C_f} = \frac{Q_f}{Q_c} \left[1 - R \frac{C_p}{C_f} \right] \quad (17)$$

Prinos koncentrata (Y_c) predstavlja procenat ulaznog protoka koji se kovertuje u protok koncentrata (jednačina 18).

$$Y_c = \frac{Q_c}{Q_f} \cdot 100\% \quad (18)$$

2.5. Mogućnosti uklanjanja visokih koncentracija organskih materija i ukupnog arsena nanofiltracijom u cilju uštede zaliha vodnih resursa

Povišene koncentracija *NOM*-a se mogu nalaziti u prirodnim vodama namenjenim piću. U studiji [290] je pokazano da je u prirodnim vodama na *Labradoru* rastvorena organska materija (*DOC*) prisutna u koncentracijama od 2,3 do 13,5 mg/L [290], u vodama *Norveške NOM* je viši od 4 mg/L [291] a podzemne vode srednjeg *Banata* sadrže *DOC* oko 9,85 mg/L [292]. U reci „*The White River*“, *Idiana*, sadržaj *DOC* dostiže od 2,15 do 11,90 mg/L [293]. Plitki i duboki bunari u *Finskoj* sadrže *DOC* u koncentracijama od 10,90 i 11,78 mg/L [294]. Visoki sadržaji *DOC* su takođe prisutni u otpadnim vodama nastalim u tehnološkim procesima uklanjanja organskih materija [295]. Komunalne otpadne vode sadrže *TOC* u intervalu od 33,4 do 51 mg/L [296].

Arsen se u prirodnim vodama obično nalazi u koncentracijama od 1-2 µg/L [297], međutim, ipak je moguće izdvojiti nekoliko zemalja u kojima koncentracija arsena u velikoj meri premašuje preporučenu koncentraciju *Svetske zdravstvene organizacije* u vodi za piće od 10 µg/L. U jugoistočnoj *Aziji* rađena su istraživanja o sadržaju *As* u podzemnim bunarima koja pokazuju da je u *Bangladešu* u 45% ispitivanih uzoraka koncentracija arsena iznosila >50 µg/L, a da je vrednost *As* od >1.000 µg/L zabeležena u 2% ispitivanih uzoraka [298, 299]. Koncentracija arsena u pijaćoj vodi u *Kini*, *SAD*-u i na *Tajvanu* [300] iznosi i do 4.400, 3.100 i 3.000 µg/L, respektivno, dok su u *Indiji* i *Čileu* zabeležene koncentracije koje su dostizale i do 800 µg/L. Međutim, sadržaj arsena u podzemnim vodama u *Argentini* je najveći u svetu i iznosi i do 7.550 µg/L. [301]

Uddin i saradnici su pokazali da se nanofiltracijom može uspešno redukovati visoki sadržaj prvenstveno petovalentnog arsena u koncentracijama od 100 do 1.000 µg/L [302]. Specijalno integrisani nanofiltracioni membranski hibridni sistem je razvijen za kontinualno uklanjanje ukupnog arsena u koncentraciji od 180 µg/L iz podzemne vode uz prethodnu oksidaciju trovalentnog do petovalentnog *As* [303]. *Fogarassy* i grupa autora su nanofiltracijom tretirali retentate posle nanofiltracije i reversne osmoze bunarske vode koji su sadržali ~ 500 µg/L ukupnog arsena, kao i model rastvora koji su sadržali 500 µg/L i 1.200 µg/L arsena [304] i uz dodatak krečnog mleka dobili permeat sa manje od 10 µgAs/L.

Nanofiltraciona separacija As(III) i As(V) iz vodenih model rastvora u koncentracijama od 118 µg/L do 985 µg/L i 120 µg/L do 1.026 µg/L, respektivno, je efikasnija na višim pritiscima i u baznijim sredinama [305].

U prisustvu HA od 10 mgTOC/L efikasnost uklanjanja ukupnog arsena nanofiltracijom je bila oko 100%, dok je u prisustvu HA od 2 mgTOC/L efikasnost iznosila 80% [306].

Nanofiltracija je posebno pogodna za uklanjanje arsena i NOM iz prirodnih voda različitih tipova kao proces za pripremu pijaće vode [87, 149]. Arseniti i arsenati se mogu ukloniti nanofiltracijom usled razdvajanja po veličini (eng. *size exclusion*) [307], slično kao kod reversne osmoze, i to u opsegu molarnih masa od 200 do 2.000 Da. Uklanjanje naelektrisanih čestica, posebno anjona, elektrostatičkom repulzijom je tipično za NF membrane [308]. Uklanjanje petovalentnog arsena je značajno veće nego As³⁺, 95% i 20-50%, respektivno [309, 310]. *Saitua* sa saradnicima [161] je našao da nanofiltracione membrane uklanjaju više od 95% petovalentnog arsena kako iz prirodnih, tako i iz veštačkih rastvora podzemnih voda. Takođe je zaključeno da je uklanjanje arsena iz sintetičkog rastvora efikasnije za niže koncentracije As [187].

Arsen se može većom efikasnošću ukloniti iz vode ako je prisutan u organskom obliku. Nađeno je da arsen prisutan u vodi bogatoj prirodnim organskim materijama ima sposobnost građenja kompleksnih jedinjenja sa anjonima NOM-a kao ligandima [311]. Asocijacija arsena iz podzemne vode sa NOM je potvrdila veliki afinitet organskog ugljenika preko izražene korelacije posebno sa As(V) [312]. NOM iz prirodnih voda značajno utiče na redukciju i kompleksiranje jedinjenja arsena kao posledica aktivnog redoks ponašanja prema arsenu [313].

Grupa autora [314] je ispitivala uticaj jonske sile i koncentracije NOM na uklanjanje As(V) nanofiltracijom pod različitim TMP korišćenjem četiri tipa NF membrama. Rezultati su pokazali da na efikasnost uklanjanja arsena utiču transmembranski pritisci, prisustvo NOM i koncentracija ostalih jona. Step en uklanjanja arsena zavisi od koncentracije organske materije zato što su fluksevi permeata manji ukoliko je sadržaj huminskih materija veći [185].

Tretman koncentrata nastalog nanofiltracionim procesom filtracije podzemnih voda iz regiona *Kikinde* i *Zrenjanina* sekundarnom nanofiltracijom je pokazao da se velikom efikasnošću mogu ukloniti visoke koncentracije prvenstveno NOM-a i ukupnog arsena [85].

Smanjenje raspoloživih prirodnih izvora pijaće vode u odnosu na porast oskudice i potreba za čistom pijaćom vodom je značajna tema i istovremeno misija na polju primene separacionih procesa pod povišenim pritiskom. Cilj tretmana otpadnih koncentrata membranskim procesima je prvenstveno zaštita resursa pijaće vode. Prvi zahtevi za kvalitetom recirkulisane vode su ozbiljno definisani kao deo svemirskog programa [315].

Desalinizacija podzemne vode nanofiltracijom proizvodi značajne količine koncentrata koji je moguće povratiti na nivo kvaliteta pijaće vode. I pored toga, uz velike napore za omogućavanjem ponovnog korišćenja vode, veoma je važno sačuvati što više je moguće zaliha prirodne pijaće vode.

Na žalost, ispuštanje NF koncentrata je veliki problem zbog njegovog kvaliteta i količine. Iako se osobine NF membrana poboljšavaju svakodnevno u smislu materijala, otpornosti i veličine iskorišćenosti [316-318], pitanje pražnjenja koncentrata u prirodu je još uvek prisutno. Takođe, ogroman porast potreba za vodom vodi ka razvoju novih tehnologija za reciklažu otpadnih koncentrata.

Prerada koncentrata iz membranskih procesa izdvojenih tokom desalinizacije morske ili slatke vode je bio veliki izazov u više prethodnih istraživanja. *Bagastyo* sa grupom autora je fracionisao organsku materiju uklonjenu iz koncentrata reversne osmoze [319]. Tretman koncentrata iz desalinizacije vode je uspešno primenjen preko uklanjanja arsena iz koncentrata reversne osmoze u prisustvu organske materije adsorpcijom na Fe(III) baziranim adsorbentima [320]. Takođe, koncentrat iz reversne osmoze koji je sadržao arsen je tretiran elektrodejonizacionim uređajem posle adsorpcije na hidratisanom Fe(III) oksidu kao predtretmanu [321]. Postoje brojne studije posvećene tretmanu vode iz postrojenja za preradu otpadnih voda [322-325]. Dobijeni permeati su često pogodni za

navodnjavanje poljoprivrednog zemljišta [326]. Takođe, ispitivana je direktna prerada kanalizacione vode korišćenjem keramičkih membrana [327].

2.6. Mogućnosti uklanjanja visokih koncentracija $Fe^{2+}(aq)$, $Mn^{2+}(aq)$, $Ca^{2+}(aq)$ i $Mg^{2+}(aq)$ nanofiltracijom

Gvožđe može biti prisutno u podzemnim vodama u koncentracijama manjim od 1 mg/L kao i u koncentracijama > 1 mg/L koje se nazivaju „makro“ koncentracije [12]. U oblasti *Kvebek, Kanada* koncentracije gvožđa i mangana u podzemnoj vodi iznose od 7 do 15 mg/L i 1,8 do 2 mg/L, respektivno [328]. Podzemna voda u području jugoistočne *Azije* je godinama tema mnogih naučnih istraživanja zbog veoma povišenih koncentracija arsena, gvožđa i mangana. Koncentracija mangana u podzemnim vodama dostiže i do 3,1 mg/L, što je zabeleženo ispitivanjem podzemnih bunara u *Kambodži* [329] dok sadržaj *Fe* u podzemnim vodama *Vijetnama* doseže koncentraciju i do 48 mg/L [330].

Tvrdoća vode izaziva mnoge praktične probleme kao što su onemogućavanje pranja, prvenstveno tekstilnih materijala, , formiranje kalijum karbonata i magnezijum hidroksida, posebno u cevovodima tople vode [331-333]. Tradicionalno procesi za omekšavanje vode uključuju krečno mleko i jonoizmenjivačke procese. Membranski procesi su postali alternative navedenim postupcima. Nanofiltracioni procesi sa naelektrisanim membranama se mogu koristiti u te svrhe [334, 335].

Elazhar sa saradnicima je poredio performansi dve vrste komercijalnih nanofiltracionih membrane za uklanjanje tvrdoće iz sintetičkih podzemnih voda u opsegu pritisaka od 6 do 40 bara. Testirano je više konfiguracija kao što su jednostruka i dvostruka filtracija sa jednim tipom membrane i kombinacijom dva tipa membrana. Dobijeno je uklanjanje ukupne tvrdoće od 76 do 82%, Ca^{2+} od 75 do 99% i Mg^{2+} od 42 do 51% [336]. Na *NF* pilot uređaju kapaciteta 60 m³/d postignuto je uklanjanje tvrdoće vode od 88,7%, kao i redukcija elektroprovodljivosti od 87,6%. Utvrđen je empirijski niz uklanjanja elemenata *NF* membranama: $Na^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+}$ [337].

Gorenflo i saradnici su ispitivali nanofiltraciju predtretirane podzemne vode sa povišenim sadržajem *NOM* (Ca^{2+} : 115 mg/L; Mg^{2+} : 12 mg/L; *DOC* = 2.9 mg/L) pri čemu je postignuto uklanjanje *NOM* od 98% dok je efikasnost uklanjanja Ca^{2+} i Mg^{2+} bila >74% i >86%, respektivno [199]. Nanofiltracijom razblažene morske vode uklanja se 96-98% ukupne tvrdoće, 79-89% elektroprovodljivosti i 79-89% ukupnih rastvorenih materija [338]. Za slučajeve koji zahtevaju visok procenat izdvajanja tvrdoće neophodno je sprečiti zaprljanost *NF* membrana i voditi proces na niskoj pH vrednosti, najbolje pri pH=6 ili manjoj. Pod takvim uslovima *NF* process je ekonomski izvodljiv u poređenju sa konvencionalnim procesima omekšavanja [339].

Poznato je da se helati metala uspešno separiraju membranskom filtracijom. Veoma su razvijene membranske tehnologije kojima se razdvajaju metali od korespodentnih helatnih liganada u koordinativnim jedinjenjima nastalim u procesu tretmana otpadnih voda [340]. *Juang* i *Huang* su ispitivali model transfera mase ekstrakcije $Cu(II)$ jona iz rastvora koji je sadržavao ekvimolarnu koncentraciju *EDTA* filtracijom na mikroporoznoj membrani sa šupljim vlaknima [341]. Razdvajanje fosfatnih anjona od katjona Cd i Cu je uspešno izvedeno membranama u fabrici veštačkih đubriva [342]. *Chitry* sa saradnicima su nanofiltracijom uspešno koncentrovali *EDTA* komplekse gadolinijuma(III) i lantana(III) [343]

Ispitivanje uklanjanja mangana i *HA* nanofiltracionim membranama je pokazalo retenciju mangana od 45 do 96% u zavisnosti od pH vrednosti uz istovremeno uklanjanje *HA* od 80%. Efikasnost uklanjanja mangana je najveća pri pH vrednostima od 10 do 12. Model kompleksacije je pokazao stvaranje kompleksa *Mn* sa huminskim materijama iznad pH=7 [344].

Zhou sa saradnicima je našao da je kombinovani *UF-NF* proces pogodan za uklanjanje rastvorenih organskih polutanata iz reke *Huangpu, Kina*. Ultrafiltracijom su se odlično uklanjali turbiditet, gvožđe, mangan i *NOM* velike molarne mase. *NF* proces je uspešno separirao *NOM* malih molarne masa i neorganske soli. Ovim kombinovanim procesom su tretirani sadržaji jona mangana do 0,72 mg/L i

gvožđa do 5,5 mg/L. U efluentima *UF* i *NF* procesa je određeno 0,01 do 0,1 mg Mn/L i 0,001 do 0,07 mg Mn/L, kao i 0,01 do 0,12 mg Fe/L i 0,01 do 0,03 mg Fe/L, respektivno [345].

Nanofiltracijom izvorske vode uspešno su tretirane relativno niski sadržaji gvožđa (0,09-0,26 mg/L) i mangana (0,05-0,1 mg/L) u prisustvu NOM u sadržaju od 2-34 mg TOC/L [346].

Leal i saradnici su našli da je za uklanjanje gvožđa i mangana neophodan predtretman vode konvencionalnim procesima oksidacije, koagulacije, flokulacije i sedimentacije koji prethodio ultrafiltraciji i nanofiltraciji. Tokom istraživanja je uspešno uklonjeno rastvoreno gvožđe do manje od 0,001 mg/L, dok je kompletan sistem imao veoma mali učinak uklanjanja mangana od svega 50% [347].

Bastos sa grupom autora je nanofiltracijom uspešno uklanjao uran, mangan i aluminijum iz zakišljenih otpadnih voda rudnika u *Brazilu*. Polazna koncentracija rastvorenog mangana od 115 mg/L je u permeatu bila smanjena za 98% [348].

Kwang-Ho Choo i saradnici su utvrdili da se značajno povećava efikasnost uklanjanja mangana iz simulirane podzemne vode ultrafiltracionim membranama posle dodatka poliakrilnih polimera (*PAP*) različitih molarnih masa kao helatnih agenasa. Interakcija Mn^{2+} sa karboksilnim grupama *PAP* nije pod uticajem strukture *PAP* već njene molarne mase. Tvrdoca ima veliki uticaj na uklanjanje mangana zbog kompeticije Ca^{2+} i Mn^{2+} jona za formiranjem metal-*PAP*-helata [349].

3. EKSPERIMENTALNI DEO SA PRIKAZOM I DISKUSIJOM REZULTATA ISTRAŽIVANJA

Praktična istraživanja tokom izrade rada su bila fokusirana na ispitivanje mogućnosti uklanjanja visokih koncentracija organskih i neorganskih materija iz vodenih rastvora „Cross-Flow“ nanofiltracijom na spiralno uvijenim membranama ugrađenim u nanofiltracioni ispitni pilot uređaj (PNF). Mogućnosti separacije NOM-a, amonijum-jona i ukupnog arsena su ispitivane na koncentratima otpadnim vodama dobijenim iz industrijskih nanofiltracionih uređaja i obuhvaćeni su eksperimentima serije NFCP. Izdvajanje visokih koncentracija jona kalcijuma, magnezijuma, gvožđa i mangana je ispitivano iz prirodnih podzemnih voda i izvedeno je u eksperimentima serije NFWP.

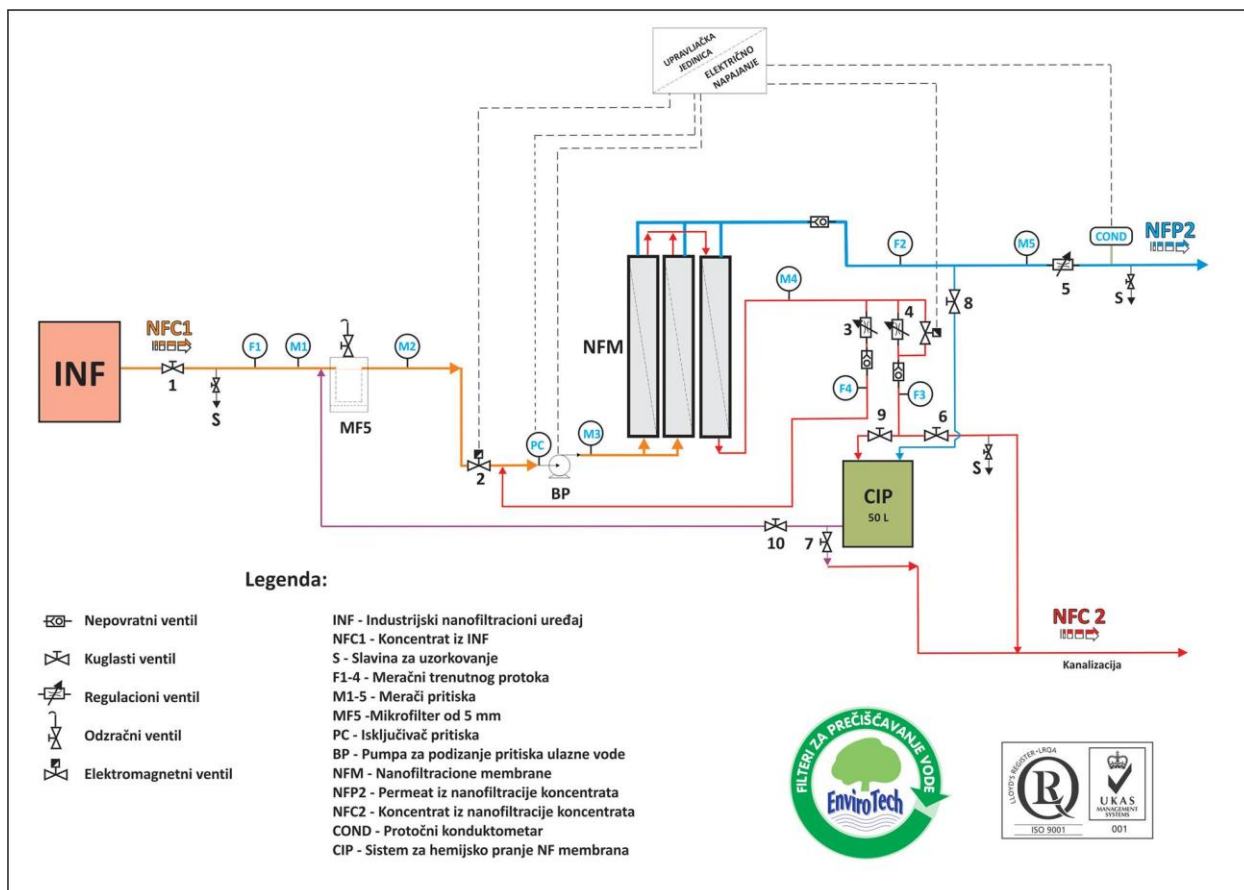
3.1. Poluindustrijska aplikacija tangencijalne nanofiltracije

Nanofiltracioni ispitni pilot uređaj je izrađen u razvojno-istraživačkom odeljenju preduzeća „Envirotech“, d.o.o. u Kikindi. Najvažnije komponente PNF su prikazane u tabeli 3-1. Prikazane komponente uređaja su bile identične za serije NFCP i NFWP, izuzev što je za potrebe eksperimenata serije NFWP dodatno instaliran sistem za doziranje hemikalija (DP).

Tabela 3-1. Karakteristike vitalnih komponenti nanofiltracionog ispitnog uređaja

Komponenta	Karakteristike	Proizvođač
Mikrofilter za predtretman ulazne vode	Polipropilenski filter uložak finoće filtracije od 5 µm sa kućištem	„Atlas“
Pumpa za podizanje pritiska ulazne vode	Centrifugalna višestepena pumpa CR1-23; Q=1,8 m ³ /h; H= 104 m	„Grundfos“
Nanofiltracioni moduli	NF membrane Φ=0,102 m; L=1,02 m	„Torey-Korea Inc“
Merači trenutnog protoka ulazne vode, permeata i koncentrata	Rotometri od polisulfona F1 300-3.000 L/h F2 i F3 200-2.000 L/h F4 100-1.000 L/h	„IBG-Praher“
Merači pritiska vode	Manometri 0-10 bar (M1, M2 i M5) 0-20 bar (M3 i M4)	„Wika“
Elektromagnetni ventili	EV220A NC; ¾“	„Danfoss“
Pumpa za doziranje hemikalija	Dozir pumpa DDC 6-10	„Grundfos“
Energetsko-komandni orman	Industrijski programibilni relej (PLC) sa elektro napajanjem	„Omron“

Šematski prikaz toka procesa nanofiltracije, posebno za eksperimente NFCP i NFWP, su prikazani na slikama 3-1 i 3-2, respektivno, dok je fotografija PNF uređaja prikazana u Prilogu 6.3.



Slika 3-1. Konfiguracija pilot uređaja korišćena kod serije eksperimenata NFSP

3.1.1. Konfiguracija nanofiltracionih membrana

Nanofiltracione membrane zadržavaju supstance sa molarnim masama većim od ~ 300 g/mol (300 Da) kao i jone sa višim oksidacionim brojevima [252]. Retencione karakteristike najviše zavise od prirode membrana i veličine slobodne zapremine u membranama, koja je najčešće uslovljena fluksom. Sa povećanjem fluksa smanjuje se retencija membrana. U kontaktu sa vodenim rastvorom membrane poprimaju površinsko naelektrisanje preko više različitih mehanizama kao što su jonizacija površinskih funkcionalnih grupa, adsorpcija jona iz rastvora, kao i adsorpcija polielektrolita, jonskih površinskih materija i naelektrisanih molekula [350]. Aromatične kompozitne membrane sa tankim filmom koje su korišćene u ovom radu mogu sadržati karboksilne i amino funkcionalne grupe [351]. Površina membrane može biti pozitivno naelektrisana pri nižim pH vrednostima, kao i transformisati se u negativno naelektrisanu sa porastom pH [350].

Za ispitivanje tretmana sirove bunarske vode su izabrane komercijalne spiralno uvijene membrane proizvođača Toray Chemical Korea Inc., tipa CSM-NE 4040-70 (NE70) i CSM-NE 4040-90 (NE90).

Po specifikaciji proizvođača moduli CSM-NE 4040-70 uklanjaju oko 70%, a moduli CSM-NE 4040-90 oko 90% svih neorganskih rastvorenih supstanci u vodi. Kod proizvođačkih oznaka ispitivanih membrana prvi broj 40 označava prečnik NF membrane od 4 inch-a, drugi broj 40 dužinu NF membrane od 40 inch-a, a broj 70 i 90 označavaju približni procenat uklanjanja prvenstveno jednovalentnih jona.

Prema podacima dobijenim od proizvođača ispitivanih NF membrana, tipovi NE70 i NE90 imaju različite otvore pora i mogućnosti separacije čestica iz ulaznog vodenog rastvora (Molecular weight

CUT-OFF-MWCO). Model NE70 uklanja čestice veće molarne mase od 250⁴, odnosno 350 Da [252]. Tip NE90 uklanja molekule veće molarne mase od 200⁵ Da⁶.

MWCO membrane reprezentuje molarnu masu molekula koji je moguće tom membranom ukloniti u količini od 90% [353]. Koncept MWCO je zasnovan na konstataciji da veličina molekula raste sa povećanjem molarne mase [354]. Na taj način MWCO prikazuje predviđanje retencionih karakteristika membrane preko razdvajanja po veličini [355].

Za potrebe eksperimenta NFWP izabrano je nekoliko teoretski izvodljivih kombinacija navedenih tipova membrana. PNF je koncipiran i dizajniran po pravilima dvostepene membranske filtracije. Konstruisano eksperimentalno postrojenje je sadržalo tri membrane, dve u prvom stepenu i jednu u drugom stepenu.

Nanofiltracija koncentrata kod serije eksperimenata NFCP se odvijala sa tri identične NF membrane, i to NF90.

Kod serije eksperimenata NFWP ispitivane su 3 kombinacije membrana prikazane u tabeli 3-2.

Tabela 3-2. Ispitivane kombinacije NF membrana kod serije NFWP

Naziv eksperimenta	Prvi stepen	Drugi stepen	MWCO (Da)
NF90-70-90	NE90 i NE70	NE90	~217 ⁷
NF3-90	NE90 i NE90	NE90	200
NF3-70	NE70 i NE70	NE70	250

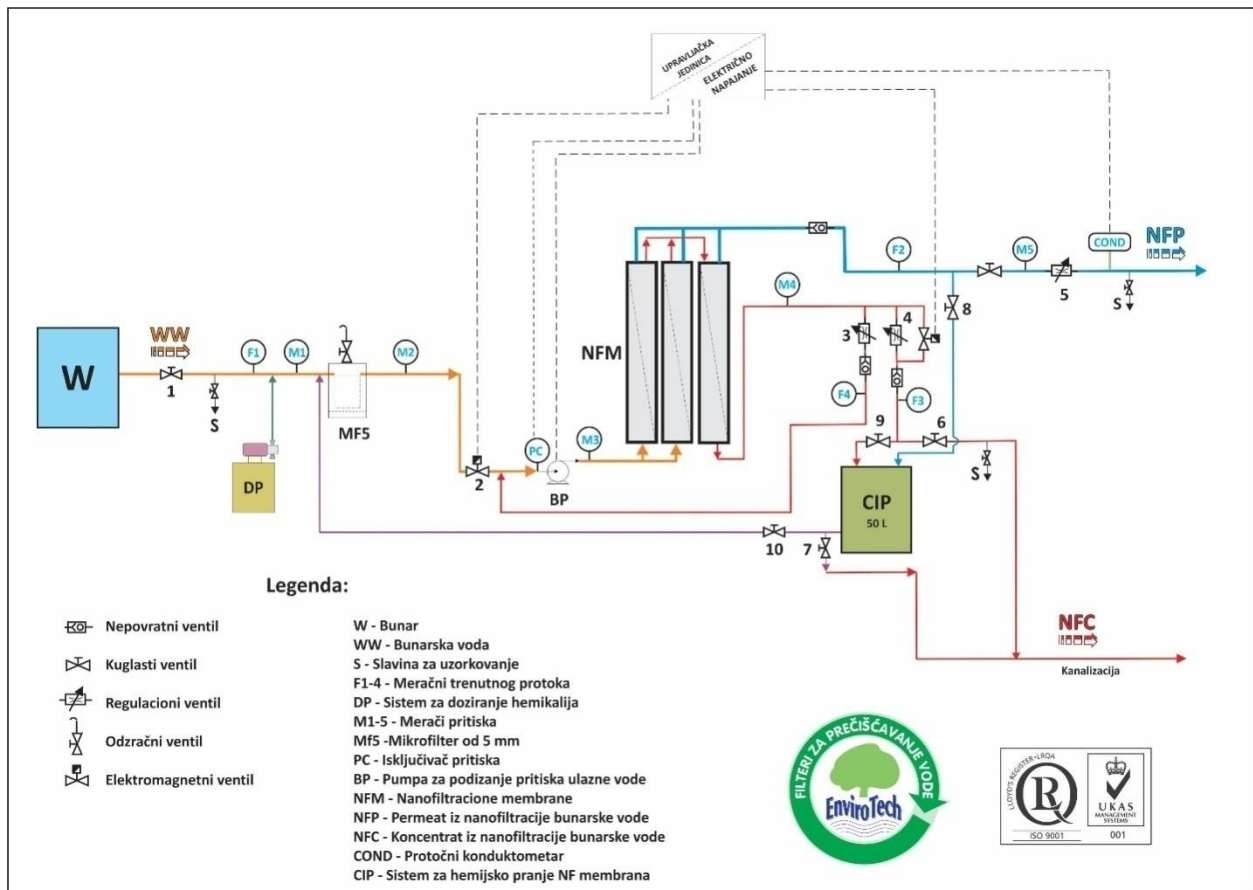
Izbor tri modulske korespondentne konfiguracije je urađen na osnovu prethodnih istraživanja u okviru doktorske teze. Preostale moguće kombinacije nanofiltracionih membrana nisu korišćene u istraživanjima.

⁴ Izvor: Torey Chemical Korea Inc

⁵ Izvor: Torey Chemical Korea Inc

⁶ AMU – Atomska jedinica mase, eng. Atomic mass unit ili Dalton, $Da=1,661 \times 10^{-24}$ g [352] A.D. Christensen, *Introduction to biomedical engineering: Biomechanics and bioelectricity*, Morgan and Claypool Publishers, (2009).

⁷ Preračunato iz podataka za NE90 i NE70



Slika 3-2. Konfiguracija pilot uređaja korišćena kod serije eksperimenata NFWP

3.1.2. Algoritam funkcionisanja PNF

Radni ciklus ispitnog uređaja se odvija na sledeći način:

- Otvara se ventil ulazne vode (1) u smeru prema mikrofilteru (MF5), uključuje se mrežni prekidač, a zatim prekidač za automatski rad uređaja. Automatski se uključuje elektromagnetni ventil (2), a signalizacija pokazuje početak istostrujnog ispiranja membrana ulaznom vodom.
- Pritisak ulazne vode se prikazuje na manometru (M1), a pritisak posle mikrofiltera na manometru (M2). Ukoliko je pritisak ulazne vode manji od 1 bar, isključivač pritiska (PC) isključuje rad uređaja u cilju zaštite pumpe za podizanje pritiska ulazne vode (BP) od „rada na suvo“. Posle 2 minuta, automatski se uključuje BP i uređaj započinje proces „Cross-Flow“ filtracije, odnosno proizvodnju permeata uz izdvajanje koncentrata.
- Na uređaju su instalirana četiri merača trenutnog protoka - rotametra, i to za: ulaznu vodu (F1), permeat (F2), koncentrat (F3) i recirkulaciju (F4). Pomoću ventila za regulaciju protoka za recirkulaciju (3) i koncentrat (4) se podešava optimalan rad uređaja, respektujući vrednost pritiska na membranama. Vrednosti pritiska pre i posle NF membrana se očitavaju na manometrima (M3) i (M4), respektivno.
- NF permeat se odvodi preko regulacionog ventila za podešavanje pritiska permeata (5). Registracija pritiska permeata je na manometru (M5). Koncentrat se preko ventila (6) odvodi u kanalizaciju.
- Za vreme rada uređaja konduktometrom (COND) kontinualno se meri elektroprovodljivost (EC) permeata. Posle svakog prekida proizvodnje prečišćene vode, kao i pri sledećem pokretanju uređaja membrane se automatski ispiraju ulaznom vodom u trajanju od 2 minuta.

- Posle svakog eksperimenta membrane su sukcesivno hemijski tretirane u trajanju od 1 časa, i to 0,1% rastvorom NaOH i 2% rastvorom limunske kiseline, kako bi se odstranile moguće naslage komponenti ulazne vode na njihovoj površini i unutar pora membrana.
- Hemijski tretman NF membrana se odvijao po sledećoj proceduri:
Zatvaraju se ulazni ventil (1), ventili permeata (5), koncentrata (6) i ispušni ventil CIP posude (7). Otvaraju se ventili permeata (8), koncentrata (9) i odvoda rastvora za pranje (10). Na PLC-u u komandnom ormanu se rad uređaja prebacuje na ručni režim tako što se pritiskom tastera ALT+3 prelazi u režim „ispiranja“. Prelazak u ovaj režim je moguć samo iz režima „proizvodnja“. Ako je uređaj u nekom drugom režimu prelazak u režim „proizvodnja“ se vrši tasterima ALT+4. Pumpa (BP) se uključuje u ručni režim rada. Iz sistema za hemijsko pranje membrana (CIP) rastvor hemikalije se preko MF5 odvodi na membrane, a nastali tokovi permeata i koncentrata iz membrana se vraćaju u CIP posudu pri čemu se ostvaruje protok hemikalija u zatvorenom sistemu. Po završetku pranja iskorišćeni rastvori hemikalija se odvede u kanalizaciju preko ventila za ispuš (7). Po završetku pranja pritiskom na tastere ALT+2 se izlazi iz režima „ispiranje“ i isključuje pumpa (BP). Zatvaraju se ventili (6), (9) i (10), a otvaraju se ventil (1), (5) i (6). Preklopnik pumpe (BP) se postavlja u automatski režim. Na taj način je hemijsko pranje NF membrana završeno i PNF uređaj nastavlja sa redovnim radom po zadatom algoritmu.

3.2. Metodologija istraživanja

3.2.1. Eksperimenti serije NFCP

Serijski NFCP eksperimenti su izvedeni na dve lokacije, i to:

- Bazenski kompleks, J.P. „Sportski objekti“, Zrenjanin (BZR)
- Bazenski kompleks, S.R.C. „Jezero“, Kikinda (BKI)

BZR raspolaže industrijskim nanofiltracionim uređajem (INF1) kapaciteta proizvodnje permeata od 12.000 L/h, tip ET-NF-12000/A, a u BKI je u eksploataciji industrijski nanofiltracioni uređaj (INF2), tip ET-NF-10000/A koji proizvodi 10.000 L/h permeata. I jedan i drugi INF je proizvela firma „Envirotech“, d.o.o. iz Kikinde. Na obe lokacije proizvedeni permeat se koristi kao higijenski ispravna pijaća voda za punjenje i dopunjavanje bazena za plivanje, vodene sportove, rekreaciju i druge potrebe. Proizvedena otpadna voda – nanofiltracioni koncentrat iz oba INF-a se odvodi u lokalne gradske kanalizacione sisteme. Cilj istraživanja u NFCP seriji eksperimenti je bio da se istraži efikasnost tangencijalne nanofiltracije nastalih NF koncentrata na PNF opisanom u tabeli 3-1 i prikazanom na slici 3-1. Fizičko-hemijski sastav ispitivanih koncentrata NFC1-ZR i NFC1-KI, proizvedenih na INF1 i INF2, respektivno je prikazan u tabeli 3-3.

INF1 i INF2 su obezbeđivali dovoljnu količinu koncentrata za nesmetan rad PNF. Koncentrat iz oba INF postojanja je pod sopstvenim pritiskom transportovan do BP, a zatim na NF membrane pilot uređaja. Tokom rada PNF uređaja deo nastalog koncentrata NFC2-KI iz INF2 spajao se sa ulaznim koncentratom NFC1-KI, odnosno odvijala se recirkulacija koncentrata, kako bi se povećao R i istovremeno smanjila količina otpadne vode. Protok recirkulata i pritisak permeata su izabrani na osnovu prethodnih istraživanja sprovedenih u sklopu doktorske teze i tokom svakog eksperimenta održavani su na konstantnim vrednostima. U seriji eksperimenti u BZR dobijeni koncentrat iz INF1, NFC2-ZR se nije spajao sa NFC1-ZR jer to nije bilo moguće zbog velikog porasta pritiska na membranama.

Tabela 3-3. Izabrani fizičko-hemijski parametri ispitivanih nanofiltracionih koncentrata

Parametar	Jedinica	MDK	NFC1-ZR	NFC1-KI
pH vrednost	/	6,8 – 8,5	8,42	8,64
Elektroprovodljivost (EC)	μS/cm	1000	3.380	4.650
Utrošak KMnO ₄ (COD)	mg/L	8	224,40	43,10
Ukupni organski ugljenik (TOC)	mg/L	/	60,98	19,50
Amonijum-jon, NH ₄ ⁺ -N	mg/L	0,1	1,54	2,70
Arsen ukupni	μg/L	10	451,26	45
Natrijum, Na ⁺	mg/L	150	652,94	387,80
Bikarbonati, HCO ₃ ⁻	mg/L	/	3621,14	1171,57

Napomena: Crvenom bojom su obeležene izmerene vrednosti koje su veće od MDK [6]

Da bi se uspešno pratile promene fluksa i iskorišćenja membrana tokom procesa nanofiltracije bilo je potrebno određene parametre kontrolisati na konstantnim vrednostima. U svakom eksperimentu su menjani protoci koncentrata koji su izazivali promene fluksa na membranama, odnosno različite protoke permeata za svaku ispitivanu tačku. Pritisaci permeata su se menjali u zavisnosti od promena pritiska na NF membranama pri čemu je uvek veći deo pritiska ulaznog koncentrata posle BP bio preraspodeljen na koncentrat, a manjim delom na permeat.

Uticaj različitih pritisaka koncentrata na NF membranama na odvijanje separacionog procesa „Cross-Flow“ filtracije koncentrata je ispitivan tako da je uvek kao polazna hidraulička tačka uzet maksimalan protok koncentrata, odnosno najmanji fluks permeata kroz NF membrane. Pri takvom uslovu beležen je pritisak i protok koncentrata na ulasku u pumpu BP, ulazni i izlazni pritisci na membranama, pritisak, protok i elektroprovodljivost permeata, kao i protoci recirkulata i nastalog koncentrata.

Smanjenjem protoka koncentrata do poznate vrednosti, se dobijala zadata vrednost protoka permeata. Povećanje fluksa je izazvalo promene vrednosti elektroprovodljivosti permeata. Posle stabilizovanja vrednosti elektroprovodljivosti, zabeleženi su svi navedeni pritisci i protoci. Zatim je podešen fluks smanjenjem protoka koncentrata da bi se eksperiment nastavio za sledeću predviđenu tačku. Ovaj postupak je ponavlján sve dok su to dozvoljavale tehničke karakteristike uređaja i primenjenih membrana.

Dobijeni rezultati predstavljaju srednju vrednost tri ponavljanja eksperimentalnog ciklusa za svaku tačku merenja. Svaka ispitna tačka merenja je trajala 30 minuta posle čega su uzorkovani permeat i koncentrat.

3.2.2. Eksperimenti serije NFWP

Seriya eksperimenata NFWP je izvedena na lokaciji firme „Envirotech“, d.o.o. iz Kikinde koja raspolaže bunarom „Sterija“ sa vodom iz drugog vodonosnog sloja sa dubine od 52 m. Fizičko-hemijski sastav bunarske vode u delu praćenih parametara je prikazan u tabeli 3-4.

Cilj NFWP serije eksperimenata je bio da se istraži efikasnost tangencijalne nanofiltracije bunarske vode na PNF opisanom u tabeli 3-1 i prikazanom na slici 3-2. Bunarska voda je pod pritiskom bunarske pumpe dovođena do BP, a zatim na NF membrane pilot uređaja.

Tabela 3-4. Određivani fizičko-hemijski parametri podzemne vode bunara „Sterija“ u Kikindi

Parametar	Jedinica	MDK	Bunarska voda
pH vrednost	/	6,8 – 8,5	7,39
Elektroprovodljivost	μS/cm	1.000	780
Ukupni organski ugljenik	mg/L	/	7,22
Amonijum-jon, NH ₄ ⁺ -N	mg/L	0,1	3,24
Natrijum, Na ⁺	mg/L	150	80,67
Gvožđe ukupno	mg/L	0,3	1,79
Mangan, Mn ²⁺	μg/L	50	670
Ukupna tvrdoća	°dH	/	19,77
Kalcijum, Ca ²⁺	mg/L	200	80,08
Magnezijum, Mg ²⁺	mg/L	50	37,11

Napomena: Crvenom bojom su obeležene izmerene vrednosti koje su veće od MDK [6]

U tački pre ulaska bunarske vode u mikrofilter MF5, pomoću dozirnog sistema DP dozirane su odgovarajuće hemikalije sa ciljem kompleksiranja ispitivanih metalnih jona kalcijuma, magnezijuma, gvožđa i mangana. Procedura podešavanja protoka recirkulata, podešavanje željenih flukseva i pritisaka permeata je identična opisanoj za eksperimente serije NFCP (poglavlje 1.2.1. ove doktorske disertacije).

Tokom izvođenja serije eksperimenata NFWP dozirani su rastvori limunske kiseline (240, 480 i 720 mL/h)

i Na₄EDTA (240, 480 i 720 mL/h). Koncentracije polaznih rastvora CA i Na₄EDTA su odabrane na osnovu sopstvenih preliminarnih istraživanja i iznosile su 0,4164 mol/L (80 g/L) i 25 mg/L, respektivno. Za doziranje svih navedenih rastvora korišćena je dozir pumpa Grundfos DDC 6-10 koja je omogućavala veoma finu regulaciju doziranja i podešavanje količine rastvora sa tačnošću od 1%. Vizuelna kontrola podešavanja željene koncentracije doziranja je bila omogućena preko LCD displeja.

Eksperimenti serije NFWP su ponavljani tri puta za svaku kombinaciju membrana (tabela 3-2) i svaku navedenu koncentraciju obe hemikalije.

Dobijeni rezultati predstavljaju srednju vrednost tri ponavljanja eksperimentalnog ciklusa za svaku tačku merenja. Svaka ispitna tačka merenja je trajala 30 minuta posle čega su uzorkovani permeat i koncentrat. U tabeli 3-5 su prikazani nazivi eksperimenata serije NFWP u odnosu na količinu doziranja CA i Na₄EDTA i konfiguracije membrana.

3.2.3. Analizirani parametri, fizičko-hemijske metode i aparati korišćeni za analize vodenih rastvora

Osnovne fizičko-hemijske analize voda koje su ulazile u PNF, kao i permeata i koncentrata nastalih pri različitim hidrauličkim uslovima tokom NFCP i NFWP eksperimenata su urađene u internoj laboratoriji firme „Envirotech“. Primenom standardnih metoda određivani su sledeći sastojci vodenih rastvora: pH (pH-metar Hanna Instruments HI 98150), elektroprovodljivost (konduktometar Hanna Instruments HI 9811-5), amonijum jon i ukupno rastvoreno gvožđe i mangan (spektrofotometar Hanna C200). Dobijeni rezultati merenja interne laboratorije su bili korisni kao orijentacione vrednosti za vreme praćenja toka eksperimenata.

Analize navedenih sastojaka, kao i dodatnih fizičko-hemijskih veličina urađene su u akreditovanim laboratorijama Instituta za zaštitu na radu, Novi Sad. U uzorcima su određivani sledeći parametri: pH (WTW InoLab Nemačka), elektroprovodljivost (Crison Instruments Basic 30 konduktometar), As, Fe, Mn (Atomski apsorpcioni spektrofotometar, Shimadzu Japan, tip AA-7000 sa GFA), TOC (Analytik Jena/Multi N/C 2100 Instrument), amonijak, natrijum, kalcijum i magnezijum (Jonski hromatograf, DIONEX, U.S.A, tip IC/ ICS 3000), COD i HCO₃⁻ standardnim metodama [356]. Pored toga navedeni

parametri su određivani u Gradskom zavodu za javno zdravlje, Beograd i Zavodu za javno zdravlje, Kikinda, akreditovanim metodama na verifikovanim instrumentima. Fizičko-hemijski pokazatelji sastava ulaznih voda u PNF i efluenta su određivani primenom standardizovanih metoda i postupaka.

Tabela 3-5. Nazivi eksperimenata u odnosu na koncentraciju dozirane supstance i upotrebljene konfiguracije membrana

Naziv eksperimenta	Konfiguracija membrana	Količina doziranja	Supstanca
EX3-1	NF90-70-90	/	/
EX3-2	NF90-70-90	0,1 mol/h	CA
EX3-3	NF90-70-90	0,2 mol/h	CA
EX3-4	NF90-70-90	0,3 mol/h	CA
EX3-5	NF90-70-90	0,016 mol/h	Na4EDTA
EX3-6	NF90-70-90	0,032 mol/h	Na4EDTA
EX3-7	NF90-70-90	0,047 mol/h	Na4EDTA
EX3-8	NF3-90	/	/
EX3-9	NF3-90	0,1 mol/h	CA
EX3-10	NF3-90	0,2 mol/h	CA
EX3-11	NF3-90	0,3 mol/h	CA
EX3-12	NF3-90	0,016 mol/h	Na4EDTA
EX3-13	NF3-90	0,032 mol/h	Na4EDTA
EX3-14	NF3-90	0,047 mol/h	Na4EDTA
EX3-15	NF3-70	/	/
EX3-16	NF3-70	0,1 mol/h	CA
EX3-17	NF3-70	0,2 mol/h	CA
EX3-18	NF3-70	0,3 mol/h	CA
EX3-19	NF3-70	0,016 mol/h	Na4EDTA
EX3-20	NF3-70	0,032 mol/h	Na4EDTA
EX3-21	NF3-70	0,047 mol/h	Na4EDTA

3.3. Prezentacija eksperimentalnih rezultata

Rezultati eksperimentalnih merenja pokazuju promene hidrauličkih parametara (protoke i pritiske), kao i dobijene vrednosti fizičko-hemijskog sastava sirove vode, permeata, koncentrata i njihovu komparativnu analizu. Za određene fizičke veličine koje nisu ekperimentalno određivane, korišćeni su matematički proračuni.

Vrednosti Q_f su izračunavane kao zbir Q_i i Q_r , što je omogućilo izračunavanje vrednosti za R (jednačina 12), a vrednosti Q_o su dobijene sabiranjem eksperimentalno dobijenih protoka Q_p i Q_c , da bi se utvrdila validnost odnosa iz jednačine 13. Određivanja vrednosti odnosa Q_i/Q_f i Q_r/Q_f su bile neophodne za izračunavanje koncentracija hemijskih sastojaka influenta, kao i efikasnosti njihovog uklanjanja (jednačina 15). Sadržaj hemijskih supstanci u ulaznoj struji fluida nije meren direktno, već je izračunavan proporcijom iz odnosa parametara c_f i $c_r=c_k$ za pojedine fizičko-hemijske veličine i udela Q_i i Q_r u protoku influenta (c_r - koncentracija fizičko-hemijskih veličina u recirkulatu [mg/L]; c_k - koncentracija fizičko-hemijskih veličina u koncentratu [mg/L]).

U tabelama eksperimentalnog dela disertacije korišćene su i poređene statističke srednje vrednosti dobijenih fizičko - hemijskih veličina. Tabele koje prikazuju hidrauličke uslove zabeležene tokom eksperimenata NF3P-KI i NF3P-ZR su prikazani u Prilogu 6.4.1. u tabelama 6-1 i 6-2, dok su hidraulički uslovi iz eksperimenata serije NF3P prikazani u Prilogu 6.4.1. u tabelama 6-3 do 6-23.

3.3.1. Eksperimentalni rezultati serije NFCP

Iz tabele 6-1 se vidi tok promena hidrauličkih parametara ispitivanih NF membrana u zavisnosti od vrednosti Q_p i Q_c , u eksperimentu NFCP-ZR.

Sagledavajući vrednosti p_1 u odnosu na povećanje protoka koncentrata, uočava se drastičan pad ulaznog pritiska od 2,8 bar pri najvećoj vrednosti Q_c . Pad pritiska sirove vode na MF5 je tokom eksperimenta bio u prihvatljivim granicama i iznosio manje od 1 bar na svim ispitivanim tačkama.

Eksperiment NFCP-ZR se odvijao pri rasponu pritisaka p_3 od 7,5 do 12 bar. Tokom ispitivanja, usled povećanja protoka koncentrata pritisci na BP, odnosno p_3 , su umanjani 1,63 puta dok je istovremeno pritisak posle membrana p_4 , umanjen 1,71 puta. Otpor na membranama iskazan preko diferencijalnog pritiska je bio relativno konstantan i u proseku je iznosio 0,36 bar. Transmembranski pritisak je bio u rasponu od 11,10 – 7,25 i tokom ispitivanja je opao ~1,53 puta. Fluks je sa smanjenjem vrednosti p_3 tokom ispitivanja umanjen približno 1,67 puta.

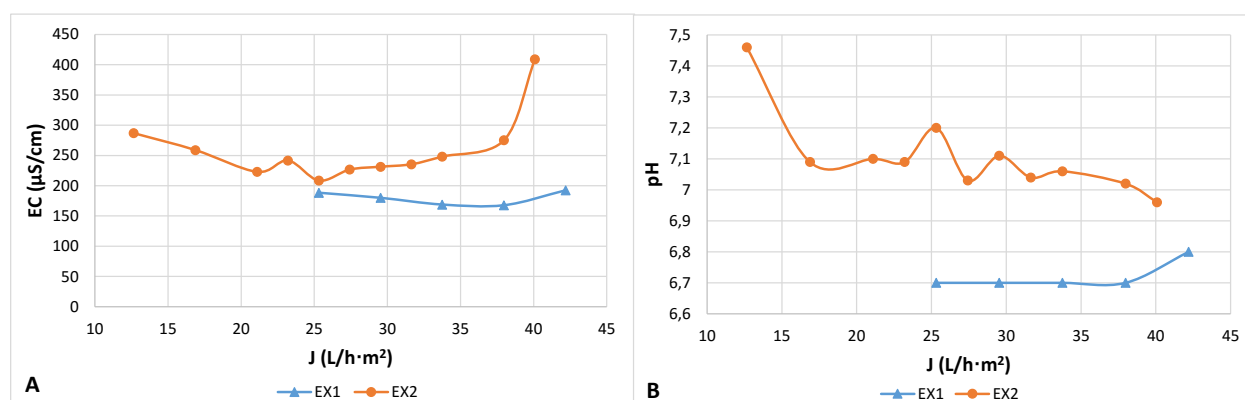
U tabeli 6-2 su prikazani hidraulički parametri korišćeni u eksperimentu NFCP-KI odakle se vidi da je kao posledica smanjenja vrednosti Q_c ulazni pritisak influenta tokom ispitivanja porastao 2 puta dok je p_2 povećan sa 1,5 bar na 4,1. Usled povećanja protoka koncentrata tokom eksperimenta, pritisci pre i posle membrana su porasli 3 odnosno 4 puta, respektivno, a vrednosti Δp su bile u intervalu od 0,8 do 1,2 bar. Tokom ispitivanja, prosečni odnosi Q_i/Q_f i Q_r/Q_f su iznosili 0,74 i 0,26, respektivno.

3.3.1.1. Fizičko-hemijski sastav permeata pri različitim hidrauličkim uslovima

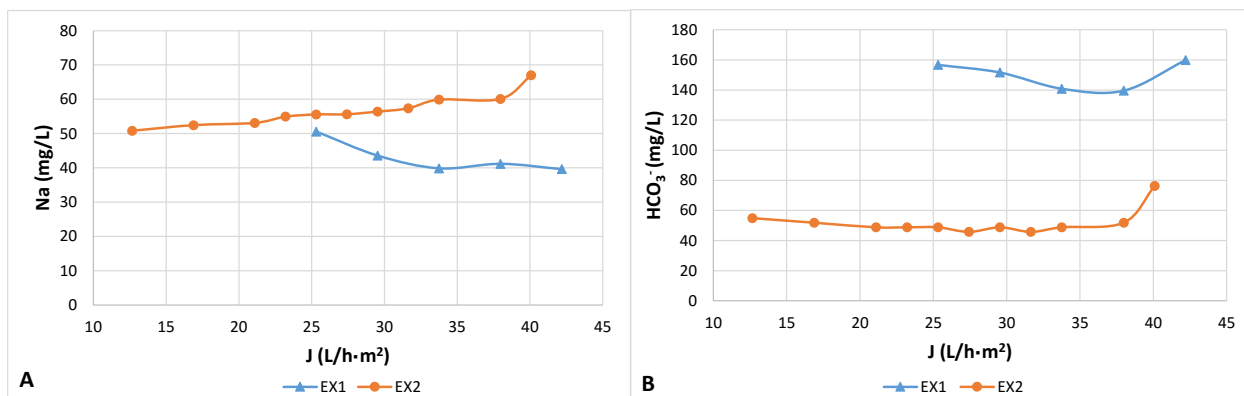
Uticao je na promenu vrednosti merenih fizičko-hemijskih veličina, kao i sadržaja hemijskih materija u permeatima proizvedenim u eksperimentima NFCP-ZR (EX1) i NFCP-KI (EX2) su prikazane na slikama 3-6.

Sa slike 3-3A se uočava da usled povećanja fluksa nema značajnijih promena u vrednostima elektroprovodljivosti permeata u eksperimentu EX1. Srednja vrednost elektroprovodljivosti permeata je iznosila 5,31% od EC influenta. Lagano smanjenje elektroprovodljivosti permeata do vrednosti fluksa od ~25 L/h·m² i značajniji porast EC uz primenjen flukseve do 40 L/h·m² su izmerene u eksperimentu EX2 (slika 3-3A). Prosečna izmerena elektroprovodljivost permeata tokom EX2 je bila 18 puta manja od EC influenta.

Može se videti da je pH vrednost permeata tokom EX1 i EX2 prosečno iznosila 6,72 i 7,11, respektivno (slika 3-3B). EX1 i EX2 permeati su bili prosečno 20,2% i 17,8% kiseliji od odgovarajućih influenata. Takođe, kod EX2 se uočava trend opadanja pH vrednosti sa porastom fluksa, dok je kod EX1 pH permeata ujednačen uz blagi porast pri najvećem flukusu.



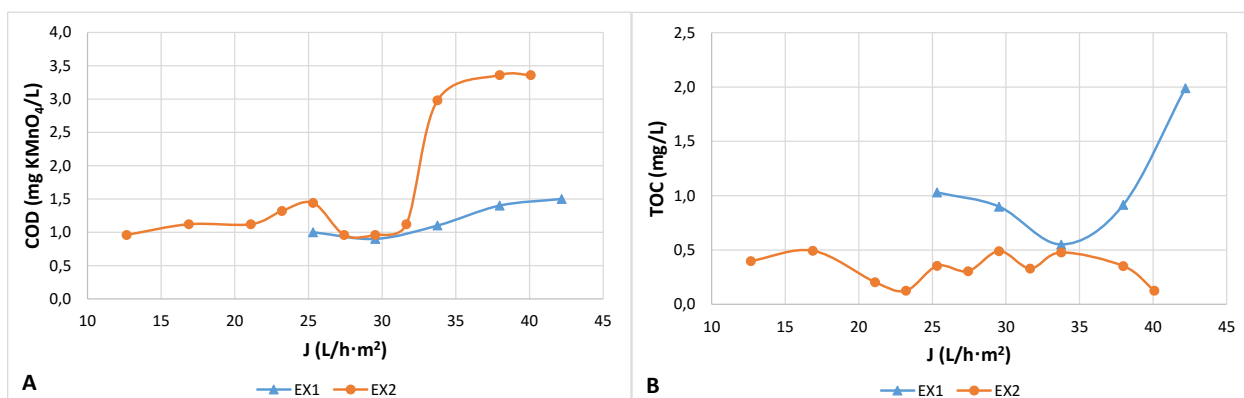
Slika 3-3. Uticaj povećanja fluksa na elektroprovodljivost (A) i pH vrednost (B) permeata



Slika 3-4. Promene koncentracija jona natrijuma (A) i bikarbonata (B) u odnosu na povećanje fluksa

Sadržaj natrijuma je značajno smanjen tokom oba experimenta pri svim primenjenim fluksevima. Tokom EX1 natrijum je sa srednjom vrednošću od 42,42 mg/L u odnosu na koncentraciju u influentu prosečno umanjen ~15 puta. U permeatima EX2 srednja vrednost natrijuma je 56,66 mg/L što iznosi ~15% u odnosu na vrednost u influentu. Izmerene vrednosti sadržaja natrijuma u svim permeatima su bile manje od MDK za Na⁺ [6].

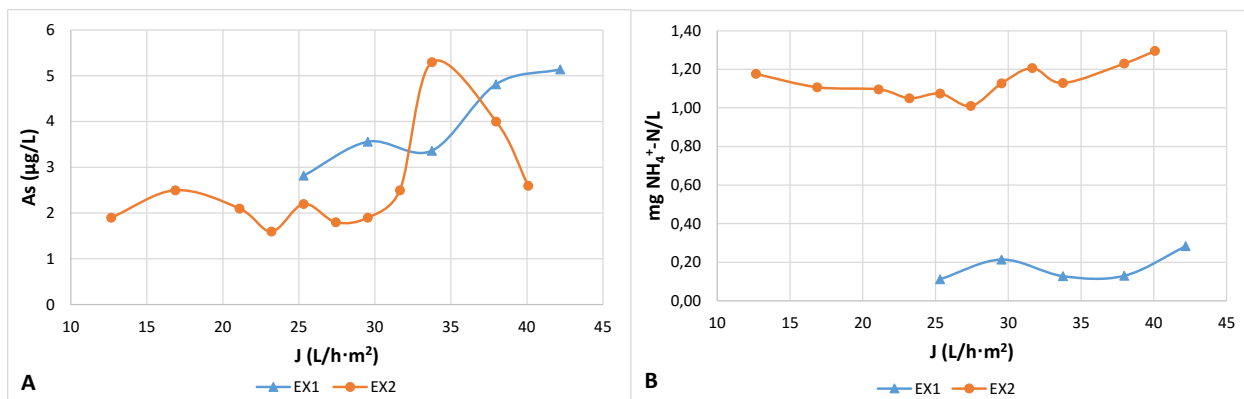
Promene fluksa permeata tokom eksperimenata EX1 i EX2 nisu značajnije uticale na koncentraciju bikarbonata (slika 3-4B). Srednja vrednost koncentracije bikarbonatnih jona u EX1 je bila 149,73 mg/L, dok su minimalna i maksimalna vrednost iznosile 139,57 mg/L i 159,88 mg/L, respektivno. U EX2 srednja vrednost koncentracije bikarbonata je iznosila 51,85 mg/L čime je sadržaj HCO₃⁻ influenta umanjen ~23 puta.



Slika 3-5. Uticaj fluksa na promenu koncentracije organskih materija iskazanih preko utroška KMnO₄ (A) i ukupnog organskog ugljenika (B)

Uklanjanje lako oksidujućih organskih materija izraženih kao COD odvijalo se efikasnije tokom EX1 (slika 3-5A), dok se ukupne rastvorene organske materije bolje izdvajaju u EX2. U opsegu malih i srednjih vrednosti flukseva (12 – 25 L/h·m²) kod EX2 prosečna vrednost COD i TOC iznosi 1,12 mg KMnO₄/L i 0,34 mg/L, respektivno. U području srednjih i većih flukseva (25 – 35 L/h·m²) tokom EX2 prosek vrednosti COD i TOC iznosi 1,49 mg KMnO₄/L i 0,39 mg/L, respektivno.

Pri fluksevima većim od 32 L/h·m² vrednosti COD kod EX2 naglo rastu u permeatima. Slična pojava je uočena kod TOC-a u EX1 za vrednosti fluksa veće od 35 L/h·m². Kod EX1 sadržaji COD i TOC su se u odnosu na ulaznu vodu prosečno smanjili 190 i 57 puta, respektivno. Tokom ispitivanja EX2 koncentracije COD i TOC su se u odnosu na ulaznu vodu prosečno smanjile 37 i 18 puta, respektivno. Izmerene vrednosti koncentracija rastvorenih organskih materija su u svim permeatima su bile manje od MDK za COD [6].



Slika 3-6. Promene sadržaja arsena (A) i amonijum jona (B) u permeatima u zavisnosti od fluksa

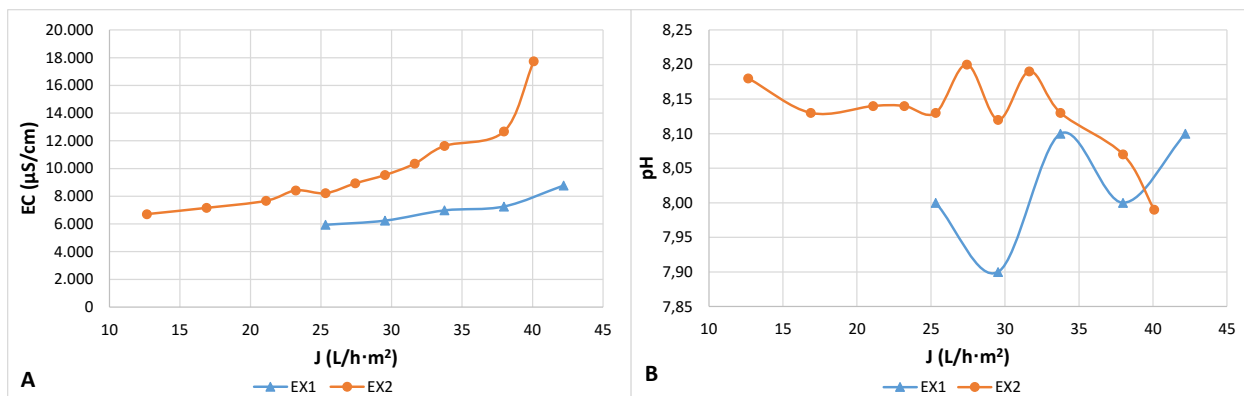
U permeatima nastalim membranskom separacijom tokom EX1 i EX2 sadržaj ukupnog arsena se prosečno smanjio ~115 i ~17 puta, respektivno. Izmerene vrednosti ukupnog arsena u EX1 i EX2 pokazuju blagu tendenciju rasta sa povećanjem fluksa permeata sa izuzetkom u EX2 gde se arsen do vrednosti fluksa od 32 L/h·m² uklanja ujednačeno sa prosečnom vrednošću od ~2 µg/L.

Izmerene vrednosti sadržaja arsena u svim permeatima su bile manje od MDK za ukupni As [6]. Amonijum jon je uspešnije uklonjen tokom EX1 uz prosečnu koncentraciju u permeatima od 0,2 mg/L, gde je zabeleženo smanjenje njegove ulazne koncentracije ~9 puta. U EX2 sadržaj amonijum jona opada do vrednosti fluksa od ~27 L/h·m², dok pri većim fluksevima njegova koncentracija u permeatima raste. Tokom EX2 sadržaj amonijum jona je prosečno smanjen ~2,4 puta. Izmerene vrednosti sadržaja amonijum jona tokom oba eksperimenta su bile veće od MDK [6], pri čemu je tokom EX1 njegova koncentracija bila u skladu sa preporukama Evropske unije [138].

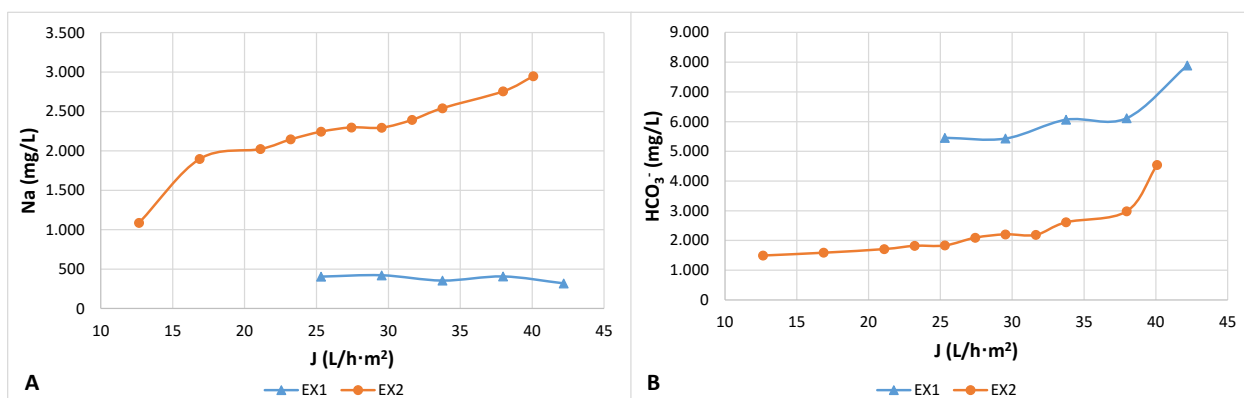
3.3.1.2. Fizičko-hemijski sastav koncentrata pod različitim hidrauličkim uslovima

Na slikama 3-7 do 3-10 prikazane su promene merenih fizičko-hemijskih veličina u zavisnosti od fluksa u koncentratu.

Sa slike 3-7A se vidi da povećanje fluksa permeata izaziva postepeno povećanje EC koncentrata u oba eksperimenta. Srednja vrednost elektroprovodljivosti koncentrata u EX1 i EX2 je bila ~2,1 put veća od EC influenta, dok je pri maksimalnim primenjenim fluksevima EC koncentrata bila veća ~2,6 i ~3,8 puta. Promene pH vrednosti u zavisnosti od promene fluksa (slika 3-7B) pokazuju da pH koncentrata ima trend rasta u EX1 i opadanja tokom EX2. Prosečne pH vrednosti koncentrata iznose 8,02 i 8,12 u EX1 i EX2, respektivno. Ove pH vrednosti su niže od pH vrednosti influenta i više od prosečnih pH vrednosti odgovarajućih permeata.



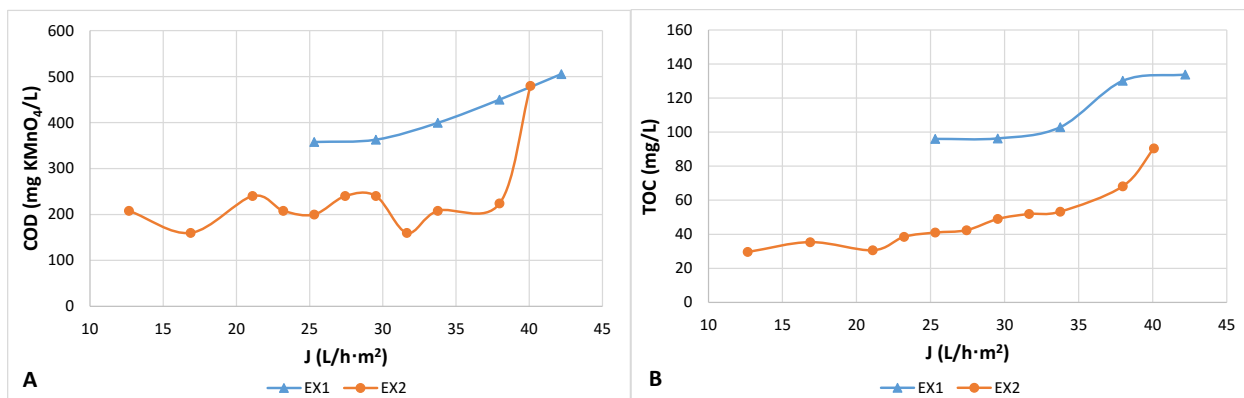
Slika 3-7. Zavisnost promena elektroprovodljivosti (A) i pH (B) koncentrata od fluksa permeata



Slika 3-8. Uticaj fluksa permeata na promene koncentracija Na⁺ (A) i bikarbonata (B) u retentatima

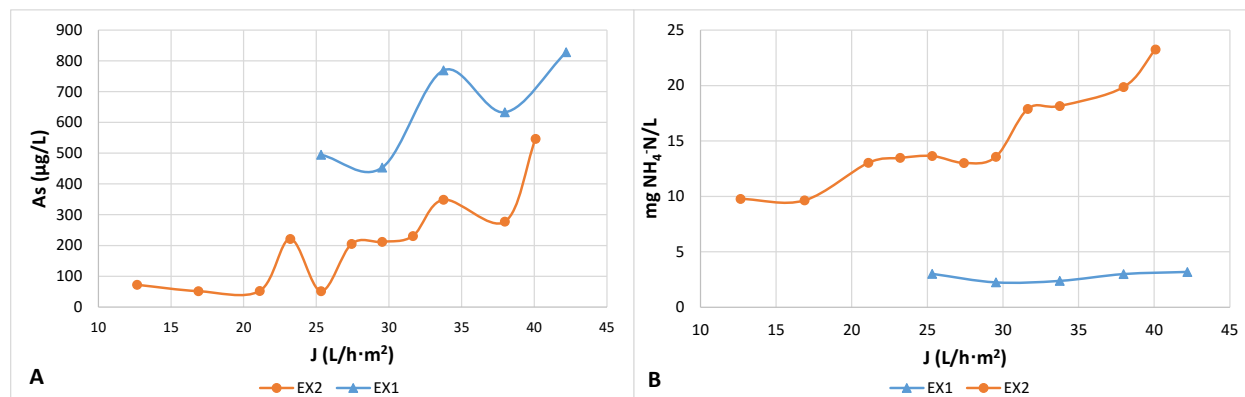
U dobijenim koncentratima sa povećanjem fluksa (slika 3-8A) tokom EX2 koncentracija natrijumovog jona raste, a tokom EX1 je gotovo konstantana. Prosečna vrednost sadržaja Na⁺ u koncentratima EX1 i EX2 iznosi 381,51 mg/L i 488,85 mg/L što je ~8,2 i ~8,6 puta puta više nego u odgovarajućim permeatima.

Uticaj pogonskog pritiska influenta na separaciju bikarbonata pokazuje tendenciju rasta sadržaja bikarbonata u koncentratima tokom oba eksperimenata (slika 3-8B). Dobijene prosečne vrednosti bikarbonata u koncentratima su veće ~42 i ~44 puta u odnosu na prosečne permeate EX1 i EX2, respektivno.



Slika 3-9. Promene sadržaja rastvorenih organskih materija u koncentratima u zavisnosti od fluksa permeata

Sadržaj lako oksidujućih i ukupnih organskih materija u koncentratima EX1 i EX2 pokazuje trend rasta sa povećanjem fluksa permeata. Prosečne vrednosti utroška KMnO_4 koncentrata EX1 i EX2 su ~ 350 i ~ 137 puta veće od COD u odgovarajućim permeatima, respektivno. Ukupni organski ugljenik je prosečno koncentrovan u retentatima EX1 ~ 104 puta, a retentatima EX2 ~ 145 puta u odnosu na prosečne vrednosti u permeatima EX1 i EX2.



Slika 3-10. Uticaj fluksa permeata na sadržaj ukupnog arsena i amonijum jona u retentatima

Pritisak influenta pri nanofiltracionoj separaciji je direktno proporcionalan izdavanju ukupnog arsena (slika 3-10A). Prosečan sadržaj ukupnog As u koncentratima EX1 i EX2 je veći ~ 161 i ~ 80 puta od prosečne koncentracije ukupnog As u permeatima ovih eksperimenata.

Koncentracija amonijum jona u retentatima je značajno povećana u poređenju sa prosečnim sadržajem NH_4^+ u permeatima, i to ~ 16 puta kod EX1 i ~ 13 puta kod EX2.

Prosečne vrednosti srednjih (AVE), minimalnih (MIN) i maksimalnih (MAX) vrednosti ispitivanih fizičko-hemijskih parametara koncentrata nastalih membranskom separacijom u EX1 i EX2 su prikazani u tabeli 3-8.

Tabela 3-6. Ekstremne i srednje vrednosti određivanih karakteristika koncentrata

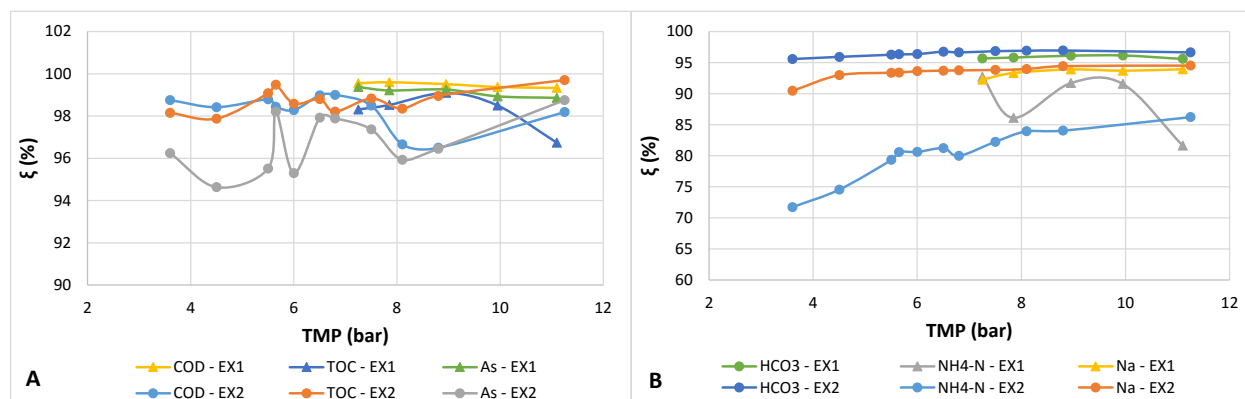
Parametar	Jedinica	EX1			EX2		
		AVE	MIN	MAX	AVE	MIN	MAX
pH	/	8,02	7,90	8,10	8,13	7,99	8,20
EC	$\mu\text{S}/\text{cm}$	7.038	5.940	8.770	9.912	6.710	17.740
COD	mg/L	415,1	357,7	505,6	233,5	160,0	480,0
TOC	mg/L	111,8	96,0	133,8	48,2	29,6	90,5
Amonijum-jon, NH_4^+-N	mg/L	2,76	2,24	3,19	15,03	9,64	23,26
Arsen ukupni	$\mu\text{g}/\text{L}$	635,7	453,3	828,1	206,3	51,5	546,8
Na^+	mg/L	381,51	319,23	422,02	2.239,00	1.087,00	2.948,00
HCO_3^-	mg/L	6191,74	5430,46	7891,94	2280,29	1494,50	4544,50

Sa porastom TMP, pH vrednosti koncentrata u EX1 su pokazale trend povećanja dok su u EX2 imale opadajuću tendenciju. Elektroprovodljivosti dobijenih koncentrata kao i koncentracije bikarbonatnih jona, ukupnog arsena, COD i TOC su se u oba eksperimenta povećavale sa porastom fluksa permeata. Sadržaj jona Na^+ i amonijum jona je tokom EX1 bio gotovo konstantan, dok je u EX2 pokazivao tendenciju rasta sa porastom fluksa.

3.3.1.3. Diskusija rezultata dobijenih u seriji NFCP

Korišćenjem izraza (15) izračunate su efikasnosti separacije sastojaka ispitivanih koncentrata NFC1-ZR i NFC1-KI.

Na slici 3-11 su prikazane efikasnosti uklanjanja rastvorenih organskih materija, jona ukupnog arsena, jona natrijuma i amonijum jona u zavisnosti od pritiska kroz membrane.



Slika 3-11. Uticaj veličine transmembranskog pritiska na efikasnost uklanjanja karakterističnih sastojaka influenta; A-COD, TOC i ukupni As; B-Jon bikarbonata, amonijum jon i jon natrijuma

Separacija rastvorenih organskih materija iz influenta se odvijala veoma efikasno, i to izraženo kao TOC kod EX1 i EX2 od 96,74 do 99,10% i od 97,88 do 99,70%, respektivno. Uklanjanje lako razgradljivih organskih materija izraženih kao COD je zabeleženo sa efikasnostima od 99,33 do 99,60% za EX1, kao i 96,49 do 99,00% za EX2 (slika 3-11A). Karakteristike NOM pokazuju da je najveći deo (> 98%) rastvorenih organskih materija veći od MWCO od 200 Da, usled čega se NOM zadržavaju na NF membranama i odvođe u retentat (slika 3-11A). NF membrane uklanjaju NOM na principu izuzimanja po veličini i elektrostatičkog odbijanja, pošto su nanofiltracione membrane, generalno, negativno naelektrisane [357].

Tokom EX1 ukupni arsen je separisan uz efikasnosti od 98,86 do 99,38%, a tokom EX2 sa 94,63 do 98,75% (slika 3-11A). Značajno veće i ujednačenije, u odnosu na fluks, je zadržavanje onih jona arsena koji su u okruženju bogatijem organskom materijom (EX1). Verovatno su čestice jona arsena bile umrežene u komplekse sa funkcionalnim grupama NOM-a, koji bi se mogla nazvati organskim jedinjenjima arsena, što potvrđuje prethodne rezultate [312, 358], o povećanoj retenciji organoarsena.

Rejekcija jona natrijuma se odvijala sa nešto manjom efikasnošću od organskih materija i ukupnog arsena u oba eksperimenta (slika 3-11B), i to u EX1 od 92,25 do 93,93% a tokom EX2 od 90,44 do 94,51%. Ispitivane NF membrane su se nalazile u ambijentu influenta koji je sadržao rastvorene soli pri čemu je nastala dinamička ravnoteža. Koncentracija suprotno naelektrisanih jona natrijuma, u odnosu na negativno naelektrisane membrane, je bila veća sve dok je koncentracija jona istog naelektrisanja kao što su membrane manja u membranskoj fazi nego u fazi na površini membrane. Na taj način je nastao Donanov potencijal koji sprečava difuziju jona istog naelektrisanja iz membranske faze na površinu membrane kao i difuziju suprotno naelektrisanih jona sa površine membrane u membransku fazu [359]. Hidratirani joni natrijuma se verovatno odbijaju od filtracionog sloja membrane na principu Donanove razlike potencijala.

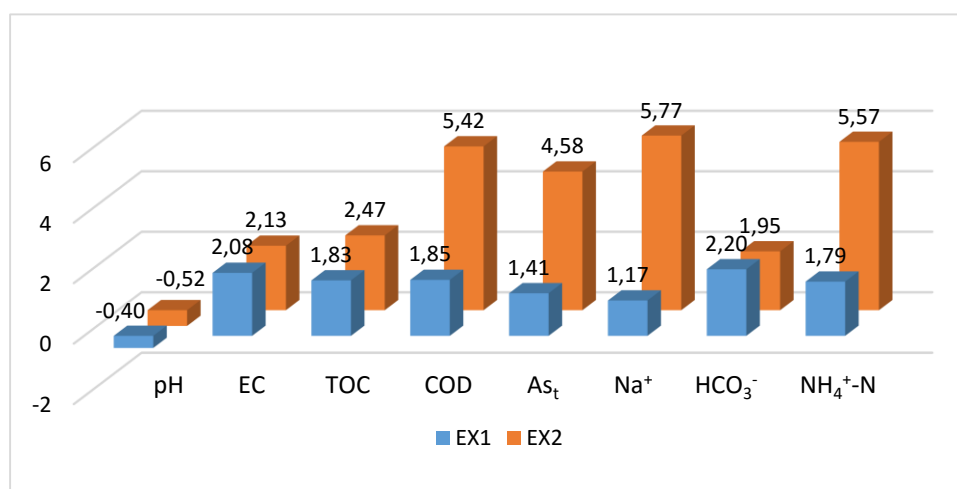
Sa slike 3-11B se vidi da se joni bikarbonata separiraju u koncentrat veoma efikasno i to prosečno ~96% u EX1 i ~97% tokom EX2. Istovremeno, pH vrednost permeata (slika 3-3B) i retentata (slika 3-7B) iz oba eksperimenta se smanjuje u odnosu na pH influenata. Značajniji porast kiselosti je u permeatima gde se vizuelno mogu uočiti i mehurići ugljenik(IV)-oksida. Prilikom procesa separacije bikarbonatnih jona na membranama dolazi i do razgradnje istih do CO₂ i vode preko ugljene kiseline kao

intermedijera. Dekompozicija bikarbonata je izazvana elektrostatičkim pojavama i sternim efektima pri povišenim pritiscima na porama membrana. U NF membranama je prisutan kompletan bikarbonatni puferski sistem. Kod retentata je ravnoteža preferencijalno pomerena na desno gde dominiraju bikarbonatni i hidronijum joni, a u permeatima na levo gde su prisutni slaba karbonatna kiselina, ugljenik(IV)-oksid i voda.

Izdvajanje amonijum jona iz rastvora influenta je bilo najmanje efikasno, ali značajno, od svih praćenih hemijskih komponenti, i to u EX1 od 73,50 do 89,51%, a u EX2 od 71,71 do 86,21% (slika 3-11B). Tipično za finoću filtracije nanofiltracionih membrana je nisko zadržavanje amonijum jona, prvenstveno zbog njegove MWCO koja iznosi ~18 Da što je vrednost slična onoj koju ima molekula vode. Pri pH vrednostima influenta ($pH > 8,40$) većina karboksilnih grupa NOM je deprotonizovana dok su amino grupe, odnosno joni amonijaka protonizovani [360]. Ova pojava izaziva nastanak slabih elektrostatičkih privlačenja i vezivanje amonijum jona za karboksilne grupe koje kao konstitutivni deo heterogene smese huminskih i fulvo kiselina bivaju rejektovane u retentat. Na taj način je mali jon amonijaka asimilovan u makromolekule NOM, čija je prosečna vrednost MWCO prosečno od 500 do 1.500 Da [361], koji su gradivni elementi supramolekulskih struktura.

Na slici 3-12 je prikazan prosečan stepen porasta vrednosti EC i koncentracija hemijskih komponenti koncentrata u odnosu na sadržaj istih parametara u odgovarajućim influentima NFC1-ZR i NFC1-KI (tabela 3-3). Na slici 3-12 je takođe prikazana razlika prosečnih pH vrednosti koncentrata dobijenih u EX1 i EX2 i odgovarajućih pH vrednosti NFC1-ZR i NFC1-KI iz tabele 3-3.

U EX1 i EX2 su proizvedeni koncentracije koji su sadržali značajno veće koncentracije svih određivanih fizičko-hemijskih veličina u odnosu na koncentracije u odgovarajućim influentima (slika 3-12). Najveći prosečan stepen porasta koncentracija u EX1 je bio kod bikarbonata i rastvorenih organskih materija (COD i TOC). U EX2 najveći porast koncentracija je zabeležen kod jona natrijuma, amonijum jona, jona As_t i COD-a.



Slika 3-12. Stepen porasta prosečnih koncentracija fizičko-hemijskih konstituenata koncentrata iz EX1 i EX2 u odnosu na odgovarajuće koncentracije u influentima; pH vrednost je prikazana kao razlika prosečnih pH vrednosti iz EX1 i EX2 i pH vrednosti influenta NFC1-ZR i NFC1-KI

Na osnovu eksperimentalnih rezultata iz poglavlja 3.3.1., u Prilogu 6.5.1 je prikazano Idejno rešenje konfiguracije postrojenja za pripremu pijaće vode kapaciteta od 300 L/s namenjeno kao doprinos rešavanju problematike snabdevanja stanovništva grada Zrenjanina higijenski ispravnom vodom za piće.

3.3.2. Eksperimenti serije NFWP

Izdvajanje visokih koncentracija jona kalcijuma, magnezijuma, gvožđa i mangana je ispitivano iz prirodnih podzemnih voda i izvedeno je u eksperimentima serije NFWP na pilot postrojenju PNF (tabela 3-1, slika 3-2). U ovom poglavlju eksperimenti su prikazani brojevima EX3-1 do EX3-21 (tabela 3-5).

Ispitivanje mogućnosti uklanjanja navedenih jona kombinacijom membrana NF90-70-90 je prikazano podserijom eksperimenata pod rednim brojevima EX3-1 do EX3-7. Podserija označena eksperimentima EX3-8 do EX3-14 realizovana je kombinacijom NF membrana NF3-90, dok je konfiguracija NF3-70 korišćena u podseriji eksperimenata EX3-15 do EX3-21.

U svakoj podseriji je ispitivana membranska separacija jona navedenih metala iz bunarske vode bez doziranja hemikalija (EX3-1, EX3-8 i EX3-15), iz bunarske vode uz doziranje rastvora limunske kiseline (EX3-2 do EX3-4, EX3-9 do EX3-11 i EX3-16 do EX3-18) i iz bunarske vode uz doziranje rastvora Na4EDTA (EX3-5 do EX3-7, EX3-12 do EX3-14 i EX3-19 do EX3-21).

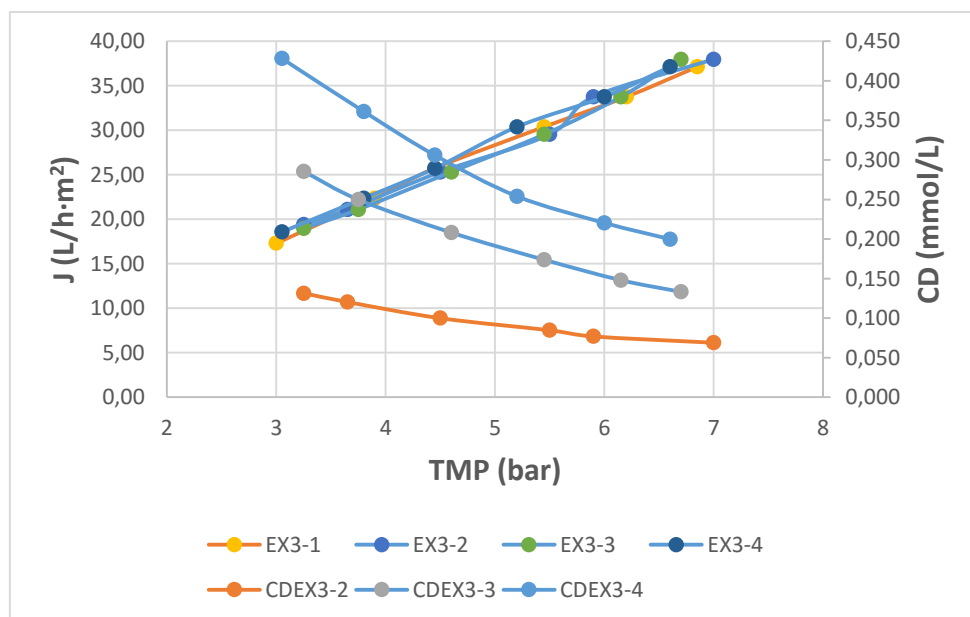
3.3.2.1. Podserija NFWP NF90-70-90

3.3.2.1.1. Hidraulički uslovi eksperimenata sa bunarskom vodom i doziranjem limunske kiseline (EX3-1 do EX3-4)

Eksperimenti podserije NFWP NF90-70-90 sa sirovom vodom i uz doziranje rastvora CA su se odvijali pod prilično ujednačenim hidrauličkim uslovima (Prilog 6.4.1, tabele 6-3 do 6-6). Analizirajući prosečne vrednosti fizičkih vidi se da su pritisci pre membrana iznosili 8,3 bar, 7,9 bar, 8,1 bar i 8,2 bar u eksperimentima EX3-1 do EX3-4, respektivno. Prosečne razlike pritisaka na membranama su bile ujednačene i iznosile su 0,9 bar. Prosečni transmembranski pritisci su izračunati u opsegu od 4,9 bar kod EX3-1 do 5,0 bar prosečno za EX3-2 do EX3-4. Prosečni odnosi protoka sirove vode i influenta su iznosili od 0,93 do 0,94 za sva četiri eksperimenta. Odnosi protoka recirkulata i influenta su bili od 0,060 do 0,070 u EX3-1 i EX3-2 do EX3-4, respektivno. Iskorišćenje nanofiltracionog sistema je prosečno iznosilo od 55,98 do 57,47% u EX3-1 i EX3-2 do EX3-4, respektivno. Prosečni fluksevi za sva četiri eksperimenta su bili identični i iznosili su u granicama $\sim 27,80 \text{ L/h}\cdot\text{m}^2$. Prosečna koncentracija doziranja rastvora CA u EX3-2 do EX3-4 je bila 0,097, 0,199 i 0,295 mmol/L.

Na slici 3-13 je prikazan uticaj TMP na promene fluksa i koncentracije doziranja rastvora CA.

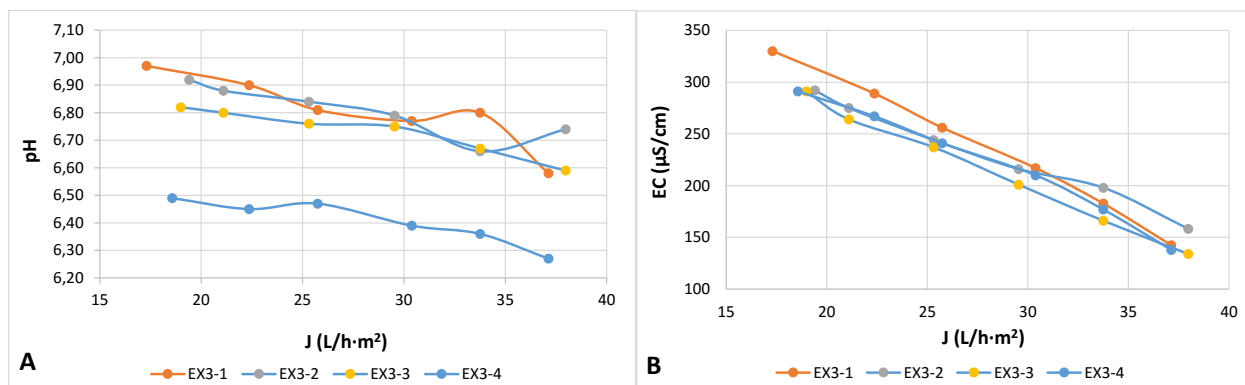
Promene flukseva u zavisnosti od transmembranskih pritisaka su gotovo identične kod sva četiri eksperimenta i nalaze se u granicama od 18,57 do 37,97 $\text{L/h}\cdot\text{m}^2$, sa srednjim fluksem od 27,85 $\text{L/h}\cdot\text{m}^2$. Koncentracije doziranja rastvora CA opadaju sa porastom TMP, a rastu sa porastom fluksa permeata. Najmanje promene CD su kod EX3-2, a najveće kod EX3-4.



Slika 3-13. Zavisnost fluksa od TMP i promene koncentracije doziranja rastvora CA

3.3.2.1.1.1. Promene koncentracija određenih sastojaka u permeatima EX3-1 do EX3-4

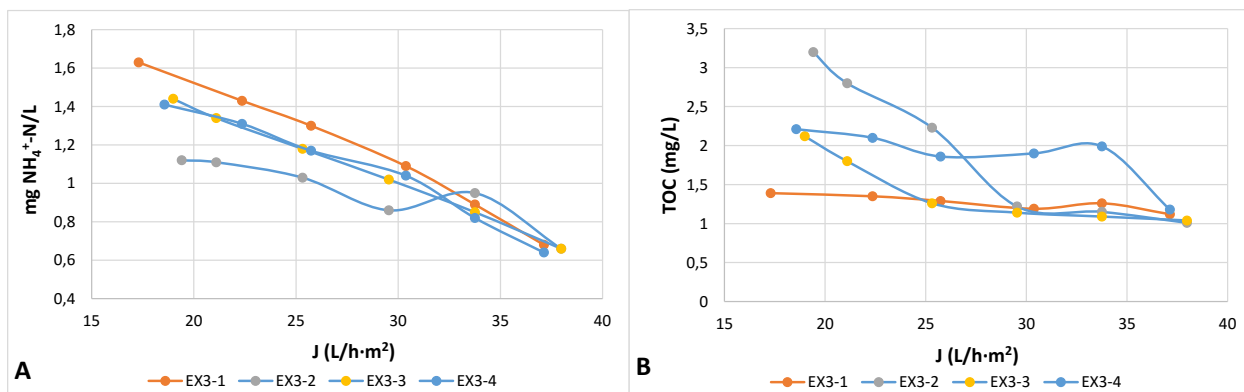
Na slikama 3-14 do 3-17 su prikazane promene pH vrednosti, elektroprovodljivosti, amonijum jona (I), ukupnog organskog ugljenika, jona kalcijuma(II), jona magnezijuma(II), jona ukupnog gvožđa i jona mangana(II) u dobijenim permeatima zavisnosti od fluksa permeata.



Slika 3-14. Promena vrednosti pH (A) i EC (B) u zavisnosti od fluksa permeata

Porast fluksa izaziva smanjenje pH vrednosti svih dobijenih permeata (slika 3-14A). Izrazito smanjenje pH vrednosti je uočljivo kod EX3-4 u odnosu na ostala tri eksperimenta, verovatno kao posledica doziranja najveće količine CA.

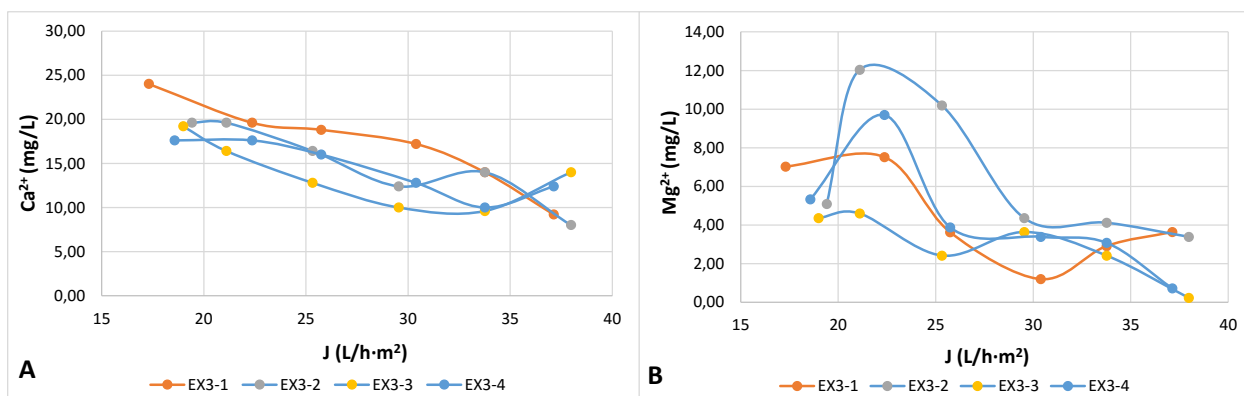
Elektroprovodljivosti permeata opadaju sa porastom fluksa u sva četiri eksperimenta (slika 3-14B). Tokom EX3-1, EC se smanjila 2,36 do 5,5 puta, a u tri eksperimenta sa doziranjem CA 2,67 do 5,45 puta u odnosu na EC sirove vode.



Slika 3-15. Uticaj fluksa na promenu koncentracije amonijum jona (A) i ukupnog organskog ugljenika (B)

Pored očekivanog smanjenja vrednosti amonijum jona usled povećanja fluksa, koncentracija amonijum jona u permeatima EX3-2, EX3-3 i EX3-4 pokazuje trend smanjenja u odnosu na sadržaj NH₄⁺ u permeatima dobijenim u EX3-1 (slika 3-15A) izuzev pri fluksevima većim od 30 L/h·m². Očigledno je da dodatak limunske kiseline izaziva uočena smanjenja koncentracija amonijum jona. Koncentracija NH₄⁺ je ~2,7 puta manja od koncentracije amonijum jona u sirovoj vodi, prosečno za sva četiri eksperimenta.

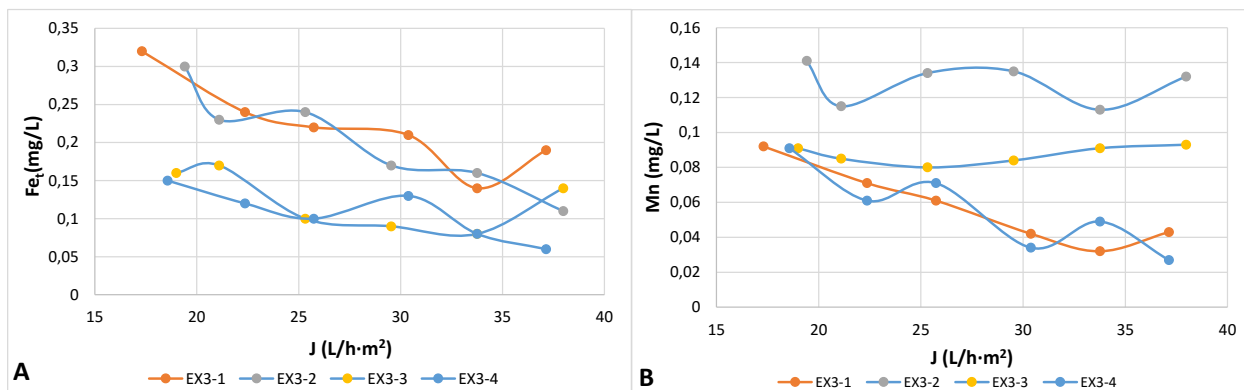
U svim eksperimentima je zabeležen pad koncentracija TOC-a kao posledica povećanja fluksa. Sadržaj TOC-a pokazuje trend povećanja u permeatima EX3-2, EX3-3 i EX3-4 (slika 3-15B) u odnosu na koncentraciju u permeatima u EX3-1. Dodatak organskih molekula CA u influente izaziva blago povećanje koncentracije TOC-a u permeatima koji su prosečno ~4,24 puta niži od nivoa ukupnog organskog ugljenika u sirovoj vodi. Prosečan sadržaj TOC-a u permeatima EX3-1 je ~5,70 puta manji od onog u sirovoj vodi.



Slika 3-16. Zavisnost fluksa permeata i izmerenih koncentracija jona kalcijuma(II) (A) i jona magnezijuma(II) (B)

Dodatak kompleksirajućeg agenta - limunske kiseline u influente utiče na smanjenje koncentracije jona kalcijuma u permeatima EX3-2, EX3-3 i EX3-4 (slika 3-16A) u odnosu na rezultate dobijene u EX3-1. Pri vrednostima fluksa većim od 35 L/h·m² u EX3-3 i EX3-4 su određene koncentracije jona kalcijuma (II) više od onih dobijenih u EX3-1. Najefikasnija je doza od 0,2 mola/h CA koja je stvaranjem kompleksa sa Ca²⁺ prosečno smanjila izvornu koncentraciju ovog jona u permeatima EX3-3, ~5,85 puta. Prosečno smanjenje sadržaja Ca²⁺ u eksperimentu bez doziranja CA je bilo ~4,67 puta.

Sa slike 3-16B se vidi da doziranje CA nema značajnijeg uticaja na stvaranje kompleksnih jedinjenja sa Mg²⁺ koja bi membranskom separacijom mogla izdvojiti više jona magnezijuma iz sirove vode.



Slika 3-17. Promene vrednosti Fe_t (A) i Mn (B) u zavisnosti od fluksa permeata

Uticaj stvaranja kompleksnih jedinjenja jona Fe i CA koja se značajno uklanjaju separacijom na nanofiltracionim membranama je posebno izražen u EX3-3 i EX3-4 gde je separirano ~2 puta više ukupnog Fe nego u EX3-1 (slika 3-17A).

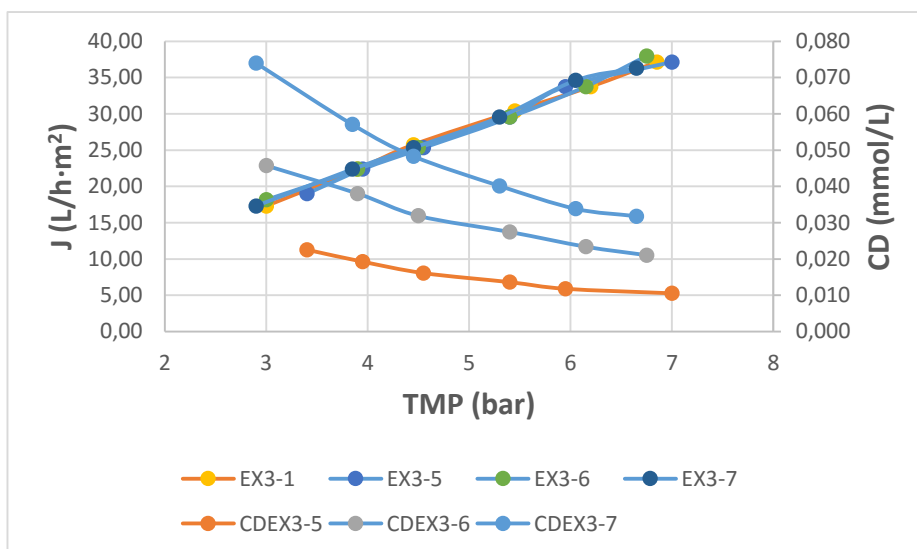
Sa slike 3-17B se vidi da doziranje CA značajno ne utiče na stvaranje kompleksnih jedinjenja sa jonima Mn^{2+} koja bi membranskom separacijom mogla povećati izdvajanje jona mangana iz bunarske vode.

3.3.2.1.2. Hidraulički uslovi eksperimenata sa doziranjem Na_4EDTA (EX3-5 do EX3-7)

Eksperimenti podserije NFWP NF90-70-90 uz doziranje Na_4EDTA su se odvijali pod relativno ujednačenim hidrauličkim uslovima (Prilog 6.4.1, tabele 6-7 do 6-9). Izračunavanjem prosečne vrednosti fizičkih veličina iz eksperimenata EX3-5 do EX3-7, dobijeno je da su pritisci pre membrana iznosili 8,1 bar u EX3-5 i EX3-6 i 8,2 bar u EX3-7, a padovi pritisaka na membranama 0,8 bar, 0,9 bar i 1 bar, respektivno. Prosečni transmembranski pritisci su iznosili 5,0 bara. Prosečni odnosi protoka sirove vode i influenta su iznosili 0,94, a odnosi protoka recirkulata i influenta su prosečno iznosili 0,063. Iskorišćenje nanofiltracionog sistema je prosečno iznosilo 57,28%. Izračunati prosečni fluksevi za sva tri eksperimenata su iznosili 27,75 L/h·m². Prosečna koncentracija doziranja rastvora Na_4EDTA u EX3-5 do EX3-7 je bila 0,016, 0,031 i 0,048 mmol/L.

Na slici 3-18 je prikazan uticaj TMP na promene fluksa i koncentracije doziranja rastvora Na_4EDTA .

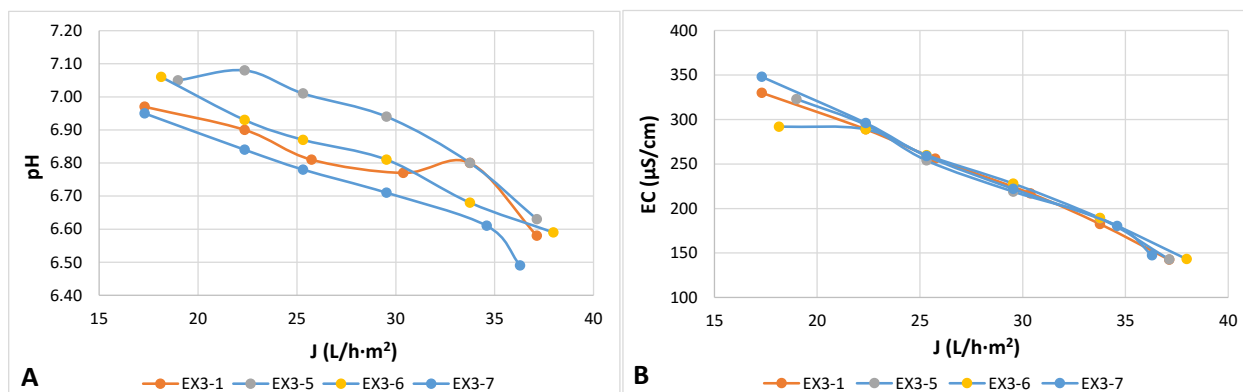
Promene flukseva u zavisnosti od transmembranskih pritisaka su gotovo identične kod sva četiri eksperimenata i nalaze se u granicama od 17,30 do 37,97 L/h·m², sa srednjim fluksem od 27,75 L/h·m². Sa porastom TMP rastu vrednosti fluksa permeata, a opadaju koncentracije doziranja rastvora Na_4EDTA . Najmanje promene CD su kod EX3-5, a najveće kod EX3-7.



Slika 3-18. Zavisnost fluksa od TMP i promene koncentracije doziranja rastvora Na₄EDTA

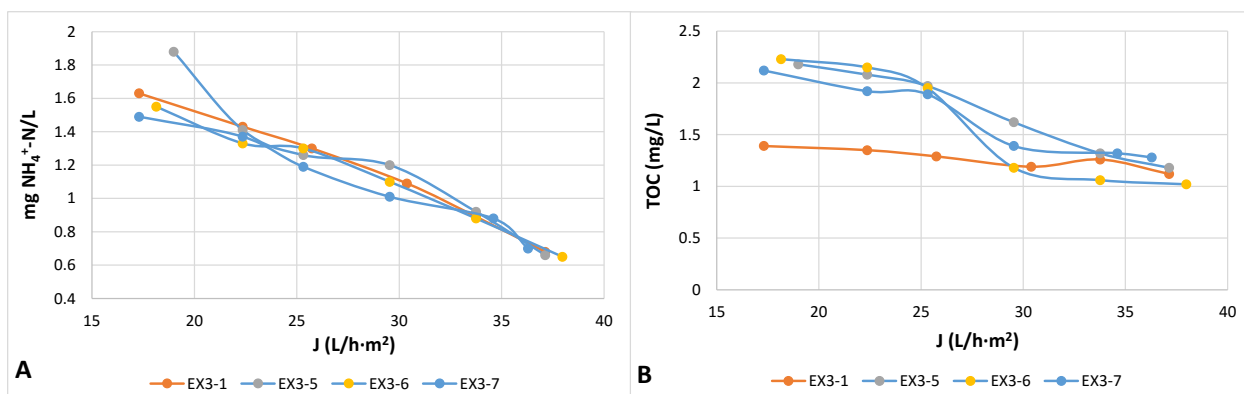
3.3.2.1.2.1. Promene koncentracija određivanih sastojaka u permeatima EX5-1 do EX3-7

Promene pH vrednosti, EC, NH₄⁺-N, TOC, Ca²⁺, Mg²⁺, jona Fe_t i Mn²⁺ u permeatima u zavisnosti od fluksa permeata za eksperimente EX3-5, EX3-6 i EX3-7 su prikazane na slikama 3-19 do 3-22. Navedene promene su poređene sa podacima dobijenim u EX3-1 sa sirovom bunarskom vodom.



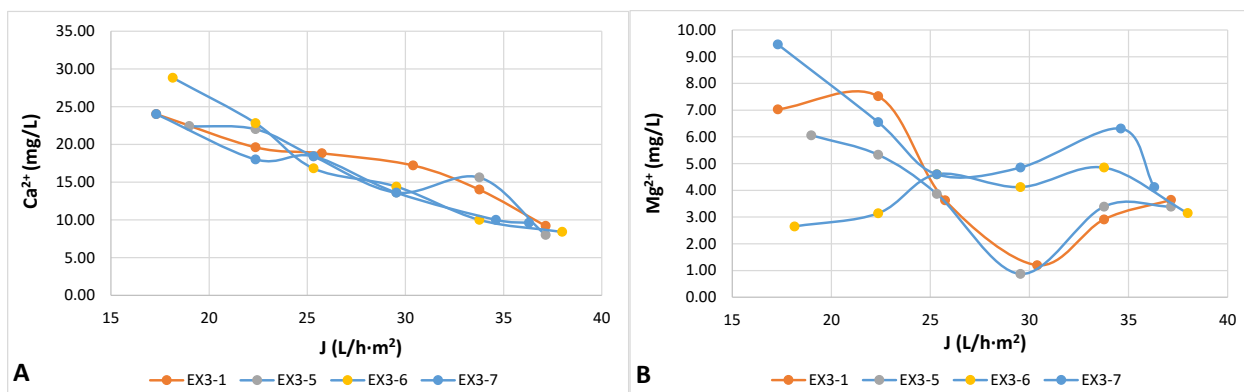
Slika 3-19. Uticaj fluksa na promene pH vrednosti (A) i elektroprovodljivosti (B) permeata

Porast fluksa izaziva opadanje pH vrednosti svih permeata. U EX3-5 i EX3-6 je zabeležen porast pH vrednosti u odnosu na EX3-1 (slika 3-19A). Uočljivo je smanjenje pH vrednosti permeata sa povećanjem CD Na₄EDTA a kod EX3-7 su pH vrednosti permeata niže od pH vrednosti permeata u EX3-1. Dobijene promene vrednosti pH su analogne prvenstveno promenama koncentracija jona gvožđa kao posledica stvaranja kompleksa Fe(II)EDTA i Fe(III)EDTA (slika 3-22). Elektroprovodljivosti permeata opadaju sa porastom fluksa u sva četiri eksperimenta (slika 3-19B). Tokom EX3-5 do EX3-7 vrednosti elektroprovodljivosti su pokazale identičan trend opadanja u odnosu na vrednosti u permeatu dobijenom nanofiltracijom bunarske vode.



Slika 3-20. Uticaj razlikih koncentracija Na₄EDTA na promenu koncentracija amonijum jona (A) i TOC (B) u zavisnosti od fluksa permeata

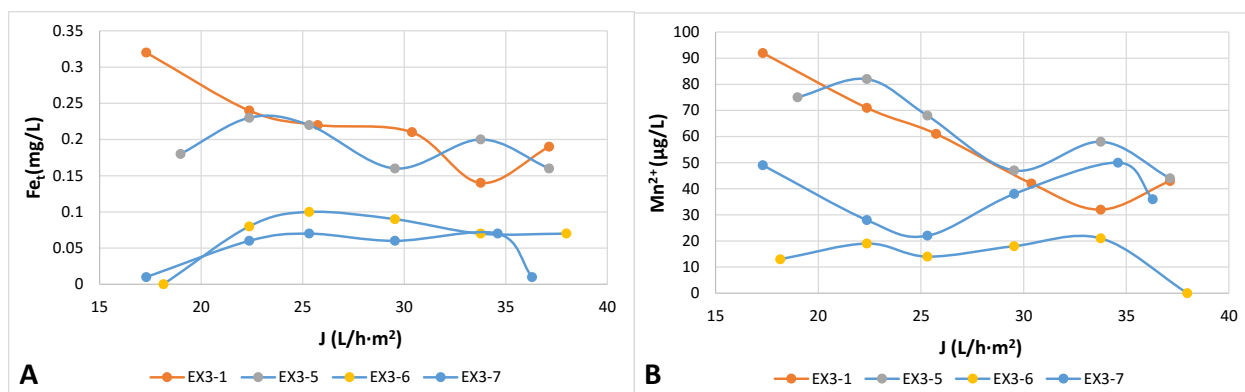
Koncentracija amonijum jona u permeatima EX3-5, EX3-6 i EX3-7 se minimalno razlikuje u odnosu na sadržaj NH₄⁺ u permeatima dobijenim u EX3-1 (slika 3-20A). Pri najvećoj vrednosti fluksa koncentracija amonijum jona je manja ~2,2 puta u poređenju sa najmanjom vrednošću. Povećanje vrednosti fluksa permeata izaziva smanjenje koncentracije TOC-a u svim eksperimentima. Sadržaj TOC-a pokazuje trend povećanja u permeatima EX3-5, EX3-6 i EX3-7 (slika 3-20B) u odnosu na vrednosti izmerene u permeatima u eksperimentu EX3-1. Dodatak organskih molekula CA u influente izaziva blago povećanje koncentracije TOC-a u permeatima koje je prosečno ~4,4 puta niže od nivoa ukupnog organskog ugljenika u sirovoj vodi. Posledica povećanja sadržaja TOC-a je izdvajanje malog dela organskih helatnih molekula u permeate.



Slika 3-21. Promene koncentracija jona kalcijuma(II) (A) i jona magnezijuma(II) (B) u zavisnosti od fluksa

Uticaj amino polikarboksilnih anjona iz Na₄EDTA izaziva smanjenje koncentracije jona kalcijuma u permeatima EX3-5, EX3-6 i EX3-7 (slika 3-21A) posebno pri većim fluksevima od 25 do 35 L/h·m². Pri nižim fluksevima do 25 L/h·m², naročito i EX3-5 EX3-6 povećava se koncentracija jona kalcijuma u permeatima. Najefikasniji su alikvoti doziranja Na₄EDTA od 31,56 i 47,35 mmola/h pri čemu su se stvaranjem kompleksa sa Ca²⁺ prosečno smanjile izvorne koncentracije ovog jona u permeatima EX3-6 i EX3-7, ~4,84 puta.

Sa slike 3-21B se vidi da se pri doziranju Na₄EDTA ne stvaraju takva kompleksna jedinjenja sa Mg²⁺ koja se nanofiltracionom separacijom izdvajaju u koncentrat. Uočava se povećanje koncentracije Mg²⁺ u permeatima EX3-6 i EX3-7 pri višim fluksevima od 25 do 35 L/h·m².



Slika 3-22. Zavisnost koncentracija jona ukupnog gvožđa (A) i jona mangana(II) u permeatima od povećanja vrednosti fluksa

Sa slike 3-22A se uočava da koncentracija gvožđa u EX3-1 ima trend opadanja sa povećanjem fluksa, dok povećanje fluksa nema velikog uticaja na izdvajanje gvožđa u eksperimentima EX3-5 do EX3-7. Kompleksna jedinjenja jona Fe i aminopolikarboksilnih katjona utiču na značajno povećanje uklanjanja Fe(II) membranskom separacijom u EX3-6 i EX3-7 pri čemu je smanjen sadržaj ukupnog Fe ~26 i ~38 puta u odnosu na koncentraciju Fe_t u sirovoj vodi, respektivno. U odnosu na prosečan sadržaj jona Fe(II) u permeatima EX3-1 prisustvo Fe_t je smanjeno ~3,2 i ~4,7 puta prosečno u EX3-6 i EX3-7, respektivno (slika 3-22A).

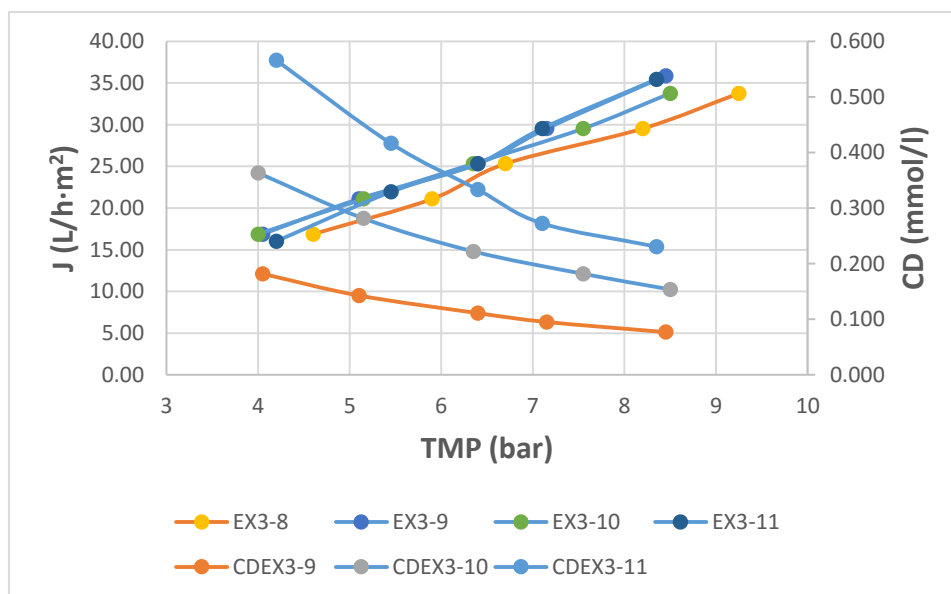
Sa slike 3-22B se vidi da dodatak Na₄EDTA značajno utiče na stvaranje kompleksnih jedinjenja sa jonima Mn^{2+} koja se membranskom separacijom povećano izdvajaju u permeate, posebno tokom EX3-6, kao i u EX3-7 pri fluksevima do 30 L/h·m². Prosečna vrednost koncentracije mangana(II) iz EX3-6 od ~14 µg/L je ~48 puta i ~12 puta manja od sadržaja Mn^{2+} u bunarskoj vodi i permeatima dobijenim u EX3-1, respektivno.

3.3.2.2. Podserija NFWP NF3-90

3.3.2.2.1. Hidraulički uslovi eksperimenata sa bunarskom vodom i doziranjem limunske kiseline (EX3-8 do EX3-11)

Eksperimenti podserije NFWP NF3-90 sa sirovom vodom i uz doziranje CA su se odvijali uz ujednačene hidrauličke pokazatelje (Prilog 6.4.1, tabele 6-10 do 6-13). Analizom prosečnih vrednosti fizičkih veličina iz eksperimenata EX3-8 do EX3-11, vidi se da su pritisci pre membrana bili 9,1 bar u EX3-8 i 9,5 bar u EX3-9 do EX3-11. Padovi pritiska na membranama su iznosili 0,7 bar kod EX3-8 i 0,9 bar u EX3-9 do EX3-11. Izračunati prosečni transmembranski pritisci su bili 6,9 bar i 6,3 bar u EX3-8 i EX3-9 do EX3-11, respektivno. Prosečni odnosi protoka sirove vode i influenta su iznosili 0,94 u sva četiri eksperimenta, a odnosi protoka recirkulata i influenta su bili od 0,053 u EX3-8 do 0,059 u EX3-9 do EX3-11. Iskorišćenje nanofiltracionog sistema je prosečno iznosilo od 62,58 do 63,13% u EX3-8 i EX3-9 do EX3-11, respektivno. Prosečni fluksevi za sva četiri eksperimenta su bili u granicama od 25,32 do 25,65 L/h·m². Prosečna koncentracija doziranja rastvora CA u EX3-9 do EX3-11 je bila 0,122, 0,241 i 0,364 mmol/L.

Na slici 3-23 je prikazan uticaj TMP na promene fluksa i koncentracije doziranja rastvora CA.



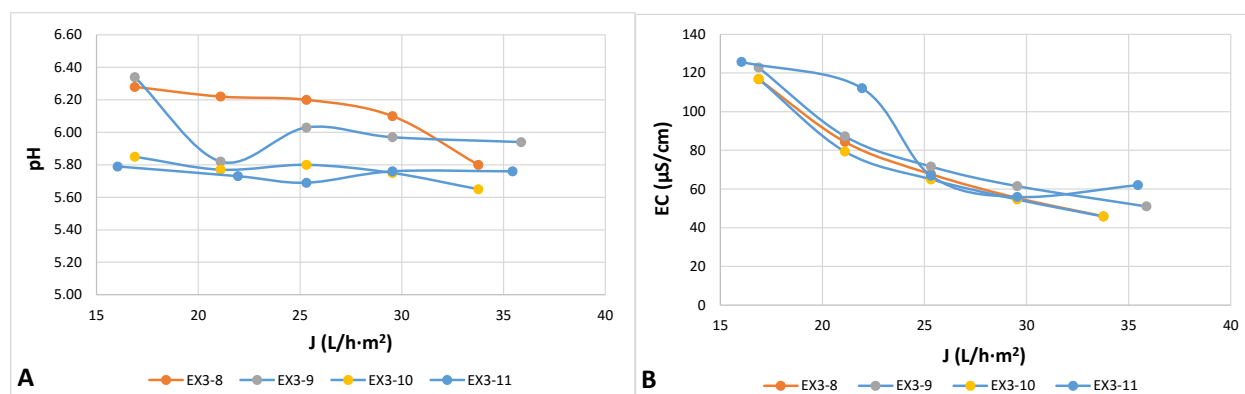
Slika 3-23. Zavisnost fluksa od TMP i promene koncentracije doziranja rastvora limunske kiseline

Promene flukseva u zavisnosti od transmembranskih pritisaka su gotovo identične kod sva tri eksperimenta sa doziranjem rastvora CA i nalaze se u granicama od ~17 do ~34 L/h·m², sa srednjim fluksem od 25,31 L/h·m². Kod EX3-8 su dobijeni oko 20% niži fluksevi pri identičnim promenama TMP. Sa porastom TMP rastu vrednosti fluksa permeata, a opadaju koncentracije doziranja rastvora CA. Najmanje promene CD su kod EX3-9, a najizraženije kod EX3-11.

3.3.2.2.1.1. Promene koncentracija određivanih sastojaka u permeatima EX3-8 do EX3-11

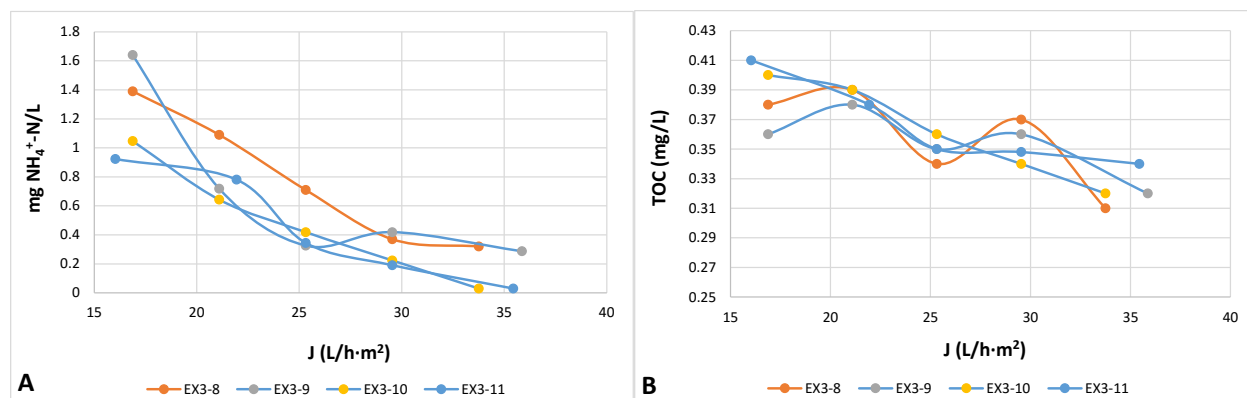
Na slikama 3-24 do 3-26 su prikazane promene pH vrednosti, elektroprovodljivosti, amonijum jona, ukupnog organskog ugljenika, jona kalcijuma(II), jona magnezijuma(II) u dobijenim permeatima u zavisnosti od fluksa permeata.

Promene koncentracija jona ukupnog gvožđa i jona mangana(II) u zavisnosti od fluksa permeata nisu prikazane grafički pošto su dobijene vrednosti sadržaja navedenih jona bile identične u permeatima EX3-8 do EX3-11 i iznosile su <0,004 mg/L i <0,010 mg/L, respektivno.



Slika 3-24. Zavisnost pH vrednosti (A) i elektroprovodljivosti (B) permeata od vrednosti fluksa

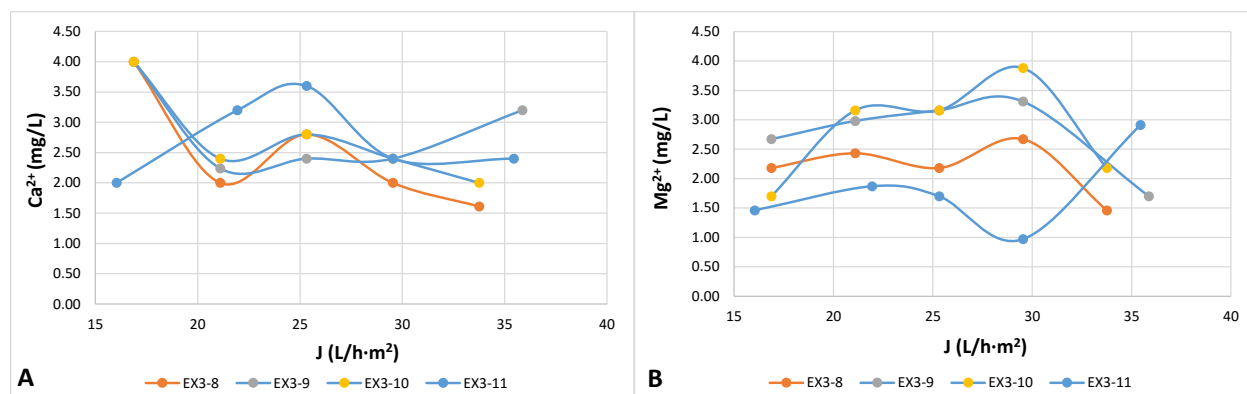
Porast fluksa izaziva smanjivanje pH vrednosti svih dobijenih permeata (slika 3-24A). Najniže pH vrednosti su dobijene kod EX3-10 i EX3-11, verovatno kao posledica doziranja većih količina CA. Elektroprovodljivosti permeata opadaju sa porastom fluksa u sva četiri eksperimenta (slika 3-24B). Tokom ispitivanja, EC je prosečno iznosila 72 do 85 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i prosečno se smanjila ~ 7 do ~ 10 puta u odnosu na elektroprovodljivost sirove vode.



Slika 3-25. Promene koncentracija amonijum jona (A) i TOC (B) praćene preko povećanja vrednosti fluksa permeata

Usled povećanja fluksa vidljivo je smanjenje koncentracija amonijum jona u svim eksperimentima. Koncentracija amonijum jona u permeatima EX3-9, EX3-10 i EX3-11 pokazuje tendenciju smanjenja u odnosu na sadržaj NH_4^+ u permeatima dobijenim u EX3-8 (slika 3-25A). Dodatak limunske kiseline izaziva uočena smanjenja koncentracija amonijum jona. Prosečna koncentracija NH_4^+ -N u permeatima od 0,45 do 0,70 mg/L je bila $\sim 4,6$ do $\sim 7,2$ puta manja od koncentracije amonijum jona u sirovoj vodi, prosečno za sva četiri eksperimenta.

Sadržaj TOC-a je ujednačen u svim permeatima ispitivane podserije eksperimenata (slika 3-25B) i niži je ~ 20 puta u odnosu na sadržaj ukupnog organskog ugljenika u bunarskoj vodi.



Slika 3-26. Zavisnost sadržaja jona kalcijuma (A) i jona magnezijuma (B) od vrednosti fluksa permeata

Dodatak hidroksipolikarboksilne kiseline u influent ne utiče na smanjenje koncentracije jona kalcijuma u permeatima EX3-9 i EX3-10, dok je kod EX3-11 uočeno povećanje sadržaja $\text{Ca}(\text{II})$ u permeatima pri srednjim fluksevima (slika 3-26A).

Sa slike 3-26B se vidi da doziranje 0,3 mol/h CA u EX3-11 utiče na smanjenje sadržaja $\text{Mg}(\text{II})$ u permeatima do vrednosti fluksa od ~ 30 L/h·m², prosečno 1,23 puta više od prosečne vrednosti

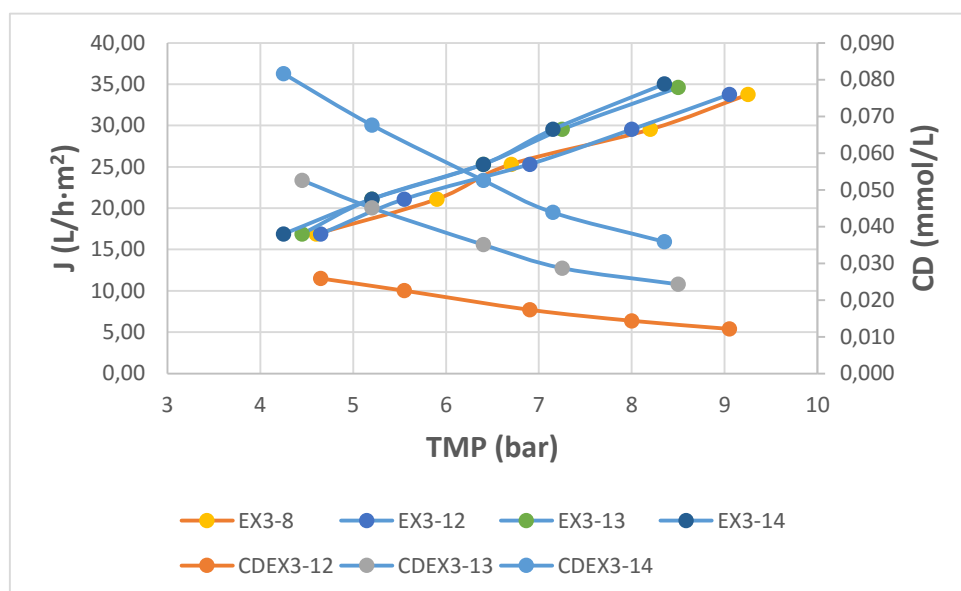
dobijene u EX3-8. U EX3-9 i EX3-10 dodatak CA izaziva povećanje sadržaja jona magnezijuma u dobijenim permeatima.

Verovatno da povećane koncentracije doziranja Na₄EDTA izazivaju elektrostatička odbijanja kompleksa jona Ca(II) i Mg(II) od negativno naelektrisane površine membrane i na taj način smanjuju izdvajanje ovih jona u permeat.

3.3.2.2.2. Hidraulički uslovi eksperimenata sa doziranjem Na₄EDTA (EX3-12 do EX3-14)

Ekspirimenti podserije NFWP NF3-90 uz doziranje Na₄EDTA su se odvijali uz relativno ujednačene hidrauličke parametre (Prilog 6.4.1, tabele 6-14 do 6-16). Izračunavanjem prosečne vrednosti fizičkih veličina iz eksperimenata EX3-12 do EX3-14, dobijeno je da su pritisci pre membrana bili 9,2 bar kod EX3-12, a padovi pritisaka na membranama u granicama od 0,7 bar. Prosečni transmembranski pritisci su iznosili od 6,5 bar. Prosečni odnosi protoka sirove vode i influenta su iznosili 0,95 a odnosi protoka recirkulata i influenta su bili 0,054. Iskorišćenje nanofiltracionog sistema je prosečno iznosilo 62,75%. Prosečni fluks za EX3-12 do EX3-14 je iznosio 25,46 L/h·m². Prosečna koncentracija doziranja rastvora Na₄EDTA u EX3-12 do EX3-14 je bila 0,017, 0,037 i 0,052 mmol/L.

Na slici 3-27 je prikazan uticaj TMP na promene fluksa i koncentracije doziranja rastvora Na₄EDTA. Navedene promene su poređene sa podacima dobijenim u EX3-8 sa sirovom bunarskom vodom.



Slika 3-27. Zavisnost fluksa od TMP i promene koncentracije doziranja rastvora Na₄EDTA

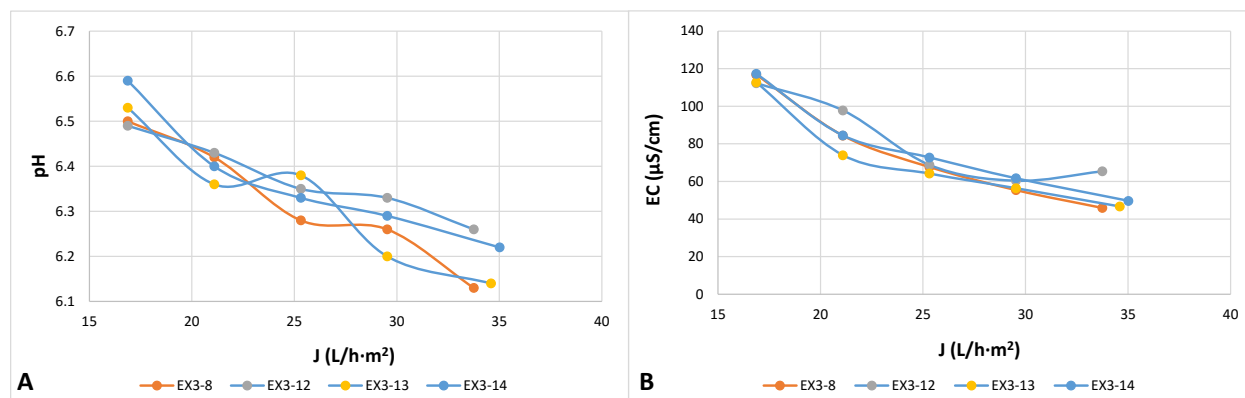
Promene flukseva u zavisnosti od transmembranskih pritisaka su gotovo identične kod eksperimenata EX3-8 i EX3-12 i nalaze se u granicama od 16,03 do 34,44 L/h·m², sa srednjim fluksem od 25,31 L/h·m². Fluksevi u EX3-13 i EX3-14 su neznatno veći i prosečno iznose 25,40 L/h·m².

Sa porastom TMP rastu vrednosti fluksa svih ispitivanih permeata, a opadaju koncentracije doziranja rastvora Na₄EDTA. Najmanje promene CD su kod EX3-12, a najveće kod EX3-14. Prosečne vrednosti koncentracije doziranja Na₄EDTA su iznosile 0,017 mmol/L za EX3-12, 0,037 mmol/L za EX3-13 i 0,052 mmol/L za EX3-14.

3.3.2.2.1. Promene koncentracija određivanih sastojaka u permeatima EX3-8 do EX3-14

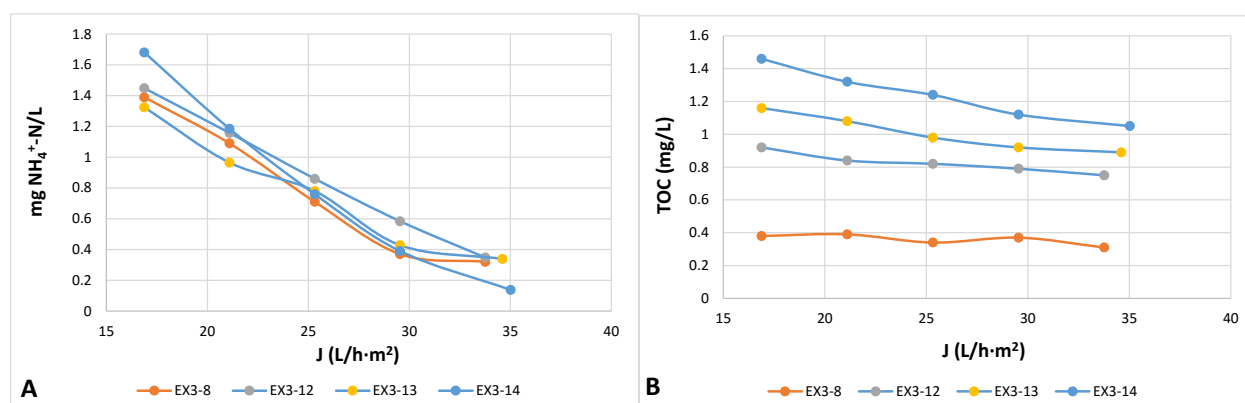
Na slikama 3-28 do 3-30 su prikazane promene pH vrednosti, EC, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, TOC, Ca^{2+} , Mg^{2+} u zavisnosti od doziranja različitih koncentracija EDTA. Promene fizičko-hemijskih veličina i sadržaja ispitivanih jona su poređene sa podacima dobijenim u EX3-8 sa sirovom bunarskom vodom.

Promene koncentracija jona ukupnog gvožđa i jona mangana(II) u zavisnosti od fluksa permeata nisu prikazane grafički pošto su dobijene vrednosti sadržaja navedenih jona bile identične u permeatima EX3-12 do EX3-14 i iznosile su $<0,004 \text{ mg/L}$ i $<0,010 \text{ mg/L}$, respektivno.



Slika 3-28. Promene pH vrednosti (A) i elektroprovodljivosti (B) kao posledica povećanja vrednosti fluksa

Porast fluksa izaziva porast kiselosti svih ispitivanih permeata (slika 3-28A). Neznatno veće pH vrednosti u odnosu na permeate bunarske vode su izmerene u permeatima EX3-12 i EX3-14. Prosečno smanjenje pH vrednosti tokom EX3-12 do EX3-14 u odnosu na kiselost bunarske vode je iznosilo 1,04 pH jedinice. Elektroprovodljivosti permeata opadaju sa porastom fluksa u sva četiri eksperimenta (slika 3-28B), a izmerene vrednosti EC su prilično ujednačene. Prosečna izmerena EC u EX3-12 do EX3-14 je iznosila $\sim 76 \mu\text{S/cm}$, što prikazuje ~ 10 puta manji sadržaj soli u odnosu na bunarsku vodu.

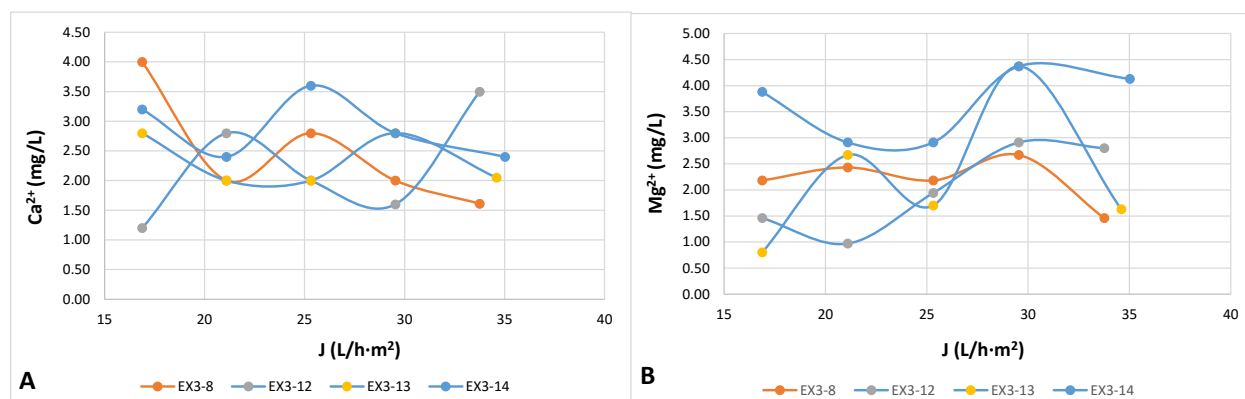


Slika 3-29. Zavisnost izmerenih koncentracija amonijum jona (A) i TOC (B) od vrednosti fluksa

Koncentracija amonijum jona u permeatima EX3-12, EX3-13 i EX3-14 se minimalno razlikuje u odnosu na sadržaj NH_4^+ u permeatima dobijenim u EX3-8 (slika 3-29A). Pri najvećem fluksu koncentracija amonijum jona je manja $\sim 4,7$ puta u odnosu na najmanju vrednost fluksa.

Sadržaj TOC-a pokazuje trend povećanja u permeatima EX3-12 do EX3-14 (slika 3-29B) u poređenju sa vrednostima izmerenim u permeatu dobijenom od bunarske vode bez doziranja. Dodatak aminopolikarboksilnih molekula u influente izaziva povećanje koncentracije TOC-a u permeatima

prosečno ~3,4 puta u odnosu na permeate EX3-8. Sadržaj TOC-a u permeatima EX3-12 do EX3-14 je prosečno niži od nivoa ukupnog organskog ugljenika u sirovoj vodi ~3,3 puta.



Slika 3-30. Uticaj fluksa na promene koncentracija Ca²⁺(A) i Mg²⁺(B)

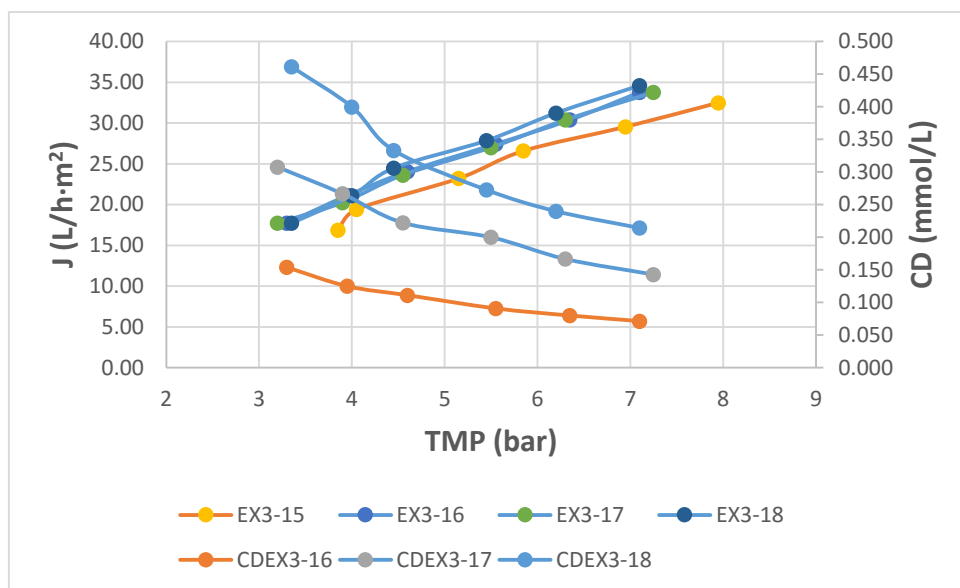
Uticaj doziranja Na₄EDTA posmatran preko vrednosti koncentracije jona kalcijuma i jona magnezijuma u permeatima EX3-12, EX3-13 i EX3-14 (slika 3-30A i 3-30B) nije uočljiv. Granice dobijenih analitičkih vrednosti za Ca(II) i Mg(II) se nalaze u opsegu od 1,2 do 4 mg/L i 0,8 do 4,5 mg/L, respektivno. Očigledno da se ispitivani joni podjednako uspešno uklanjaju sa i bez doziranja Na₄EDTA zahvaljujući konfiguraciji ispitivanih membrana. Prosečni sadržaji jona Ca(II) i Mg(II) su bili ~32 puta i ~15 puta, respektivno, manji od odgovarajućih sadržaja ovih jona u bunarskoj vodi.

3.3.2.3. Podserija NFWP NF3-70

3.3.2.3.1. Hidraulički uslovi eksperimenata sa bunarskom vodom i doziranjem limunske kiseline (EX3-15 do EX3-18)

Eksperimenti podserije NFWP NF3-70 sa sirovom vodom i uz doziranje rastvora CA su se odvijali pod relativno ujednačenim hidrauličkim uslovima (Prilog 6.4.1, tabele 6-17 do 6-20). Analizirajući prosečne vrednosti fizičkih veličina iz eksperimenata EX3-15 do EX3-18, vidi se da su prosečni pritisci pre membrana bili oko 8,2 bar (EX3-16 do EX3-18), a kod EX3-15 P3 je iznosio 8,7 bara. Najmanji Δp je izmeren kod EX3-15, a kod EX3-16 do EX3-18 padovi pritisaka na membranama su bili oko 0,8 bara. Prosečni transmembranski pritisci su izračunati u vrednostima od 5,6 bar i 5,1 bar kod EX3-15 i EX3-16 do EX3-18, respektivno. Prosečni odnosi protoka sirove vode i influenta su iznosili od 0,93 do 0,94, a odnosi protoka recirkulata i influenta su bili od 0,059 do 0,075 kod EX3-15 i EX3-16 do EX3-18, respektivno. Iskorišćenje nanofiltracionog sistema je prosečno iznosilo od 57,47 do 58,85% kod EX3-16 do EX3-18 i EX3-15, respektivno. Prosečni fluksevi su bili 24,68 i 26,16 L/h·m² kod EX3-15 i EX3-16 do EX3-18, respektivno. Prosečna koncentracija doziranja rastvora CA u EX3-16 do EX3-18 je bila 0,105, 0,218 i 0,320 mmol/L, respektivno.

Na slici 30 je prikazan uticaj TMP na promene fluksa i koncentracije doziranja rastvora CA.



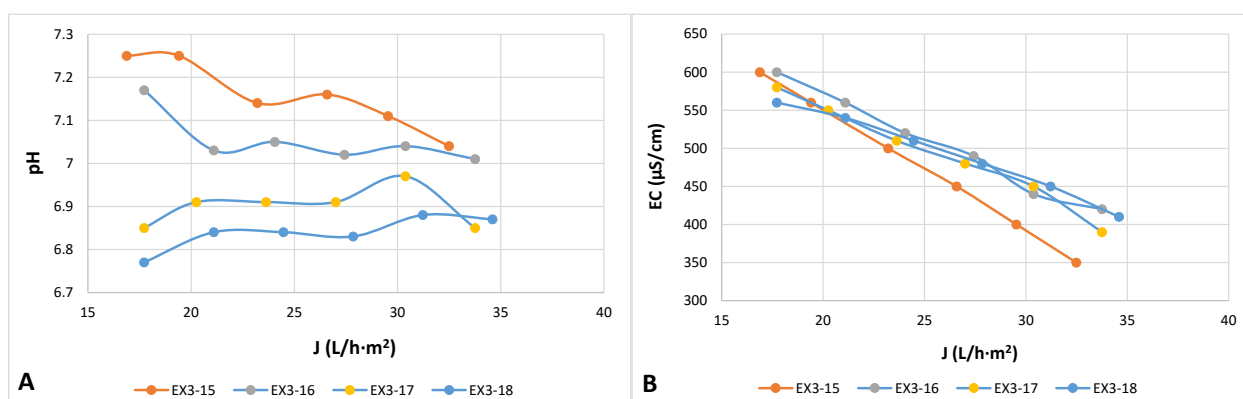
Slika 3-31. Zavisnost fluksa od TMP i promene koncentracije doziranja rastvora limunske kiseline

Promene flukseva u zavisnosti od transmembranskih pritisaka su gotovo identične kod sva tri eksperimenta sa doziranjem rastvora CA i nalaze se u granicama od ~17 do ~34 L/h·m², sa srednjim fluksem od 25,30 L/h·m². Kod EX3-15 su prosečno dobijeni oko 2,5% niži fluksevi pri identičnim promenama TMP.

Sa porastom TMP rastu vrednosti fluksa permeata, a opadaju koncentracije doziranja rastvora CA. Najmanje promene CD su kod EX3-16, a najveće kod EX3-18.

3.3.2.3.1.1. Promene koncentracija određivanih sastojaka u permeatima EX3-15 do EX3-18

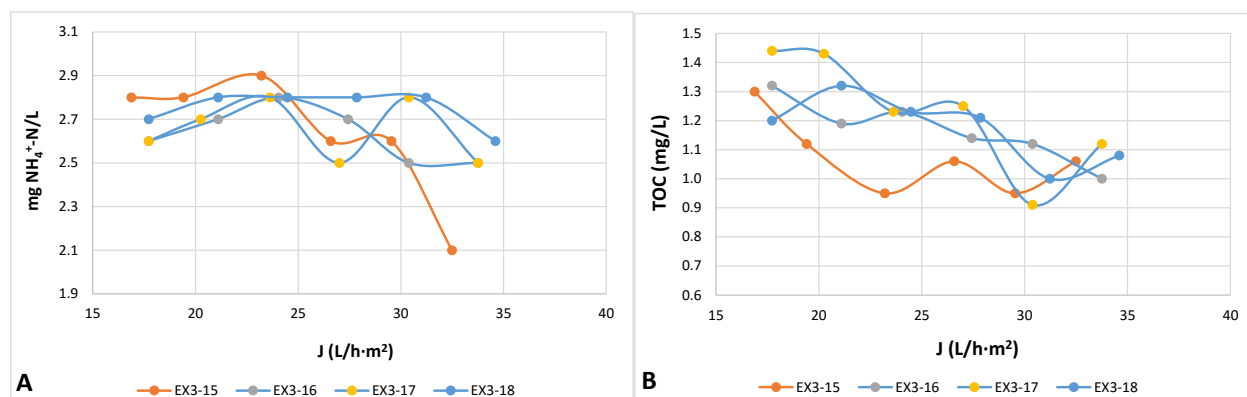
Na slikama 3-32 do 3-35 su prikazane promene pH vrednosti, elektroprovodljivosti, amonijum jona, ukupnog organskog ugljenika, jona kalcijuma(II), jona magnezijuma(II), jona ukupnog gvožđa i jona mangana(II) u dobijenim permeatima zavisnosti od fluksa permeata.



Slika 3-32. Uticaj fluksa na promenu pH vrednosti (A) i EC (B)

pH vrednosti dobijenih permeata iz EX3-16 do EX3-18 su niže od pH vrednosti permeata dobijenih nanofiltracijom bunarske vode (slika 3-32A). Sa povećanjem koncentracije doziranja rastvora CA prosečne pH vrednosti permeata su smanjene sa 7,16 u EX3-15 na 7,05 u EX3-16, 6,90 u EX3-17 i 6,84 u EX3-18. Promene pH vrednosti permeata imaju opadajući trend kod EX3-15 i EX3-16. Pri dodatku većih koncentracija CA (EX3-17 i EX3-18) pH vrednosti rastu sa povećanjem fluksa.

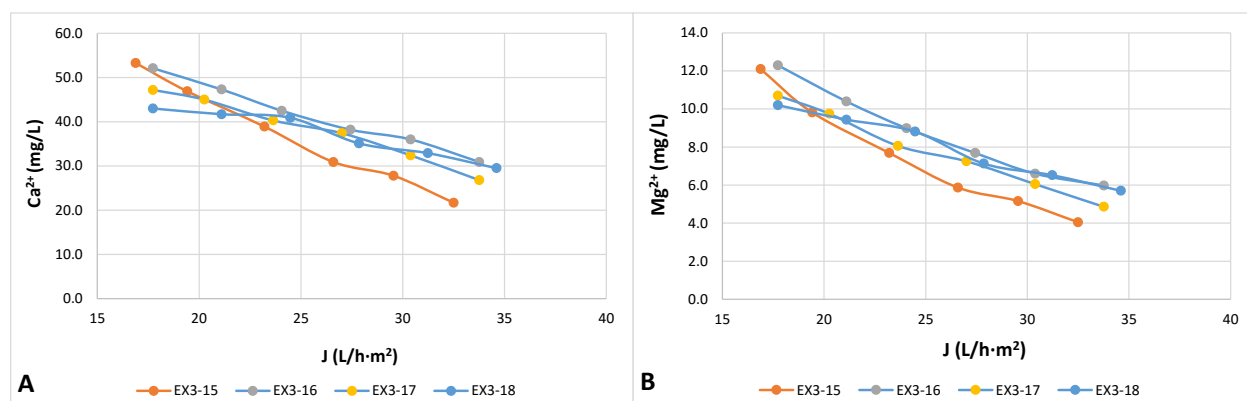
Elektroprovodljivosti permeata opadaju sa povećanjem brzine prolaska jona kroz NF membrane u sva četiri eksperimenta (slika 3-32B). Prosečne vrednosti EC u EX3-16 do EX3-18 su bile $\sim 1,04$ puta veće od prosečne elektroprovodljivosti permeata iz EX3-15, a $\sim 1,7$ puta manje od EC bunarske vode.



Slika 3-33. Promene koncentracija $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (A) i ukupnog organskog ugljenika (B) u zavisnosti od fluksa

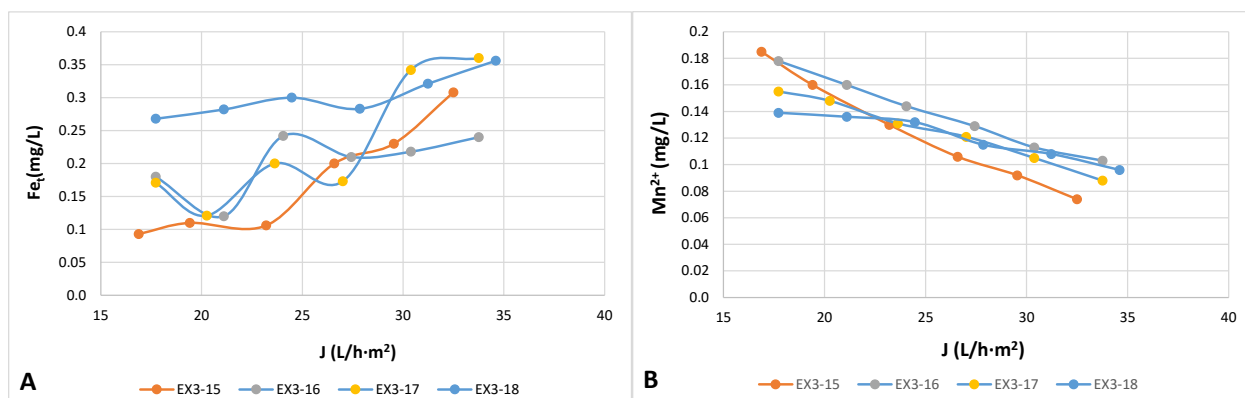
U EX3-15 se sadržaj amonijum jona smanjuje sa povećanjem fluksa (slika 3-33A). Pri najmanjim vrednostima fluksa do oko 25 L/h·m² sadržaj jona amonijaka je niži u permeatima EX3-16 do EX3-19 dok je pri većim fluksevim sadržaj $\text{NH}_4^+\text{-N}$ povećan u odnosu na EX3-15.

Promene sadržaja ukupnog organskog ugljenika imaju trend opadanja sa povećanjem fluksa u svim eksperimentima (slika 3-33B). Prosečna koncentracija TOC u permeatima EX3-16 do EX3-19 je bila veća $\sim 1,11$ puta, odnosno manja ~ 6 puta od prosečnog sadržaja TOC-a u EX3-1 i sirovoj bunarskoj vodi, respektivno.



Slika 3-34. Promene koncentracije jona kalcijuma (A) i magnezijuma (B) u zavisnosti od povećanja fluksa permeata

Doziranje citratnih liganada je u permeatima EX3-16, EX3-17 i EX3-18 (slika 3-34A i 3-34B) izazvalo povećanje sadržaja jona kalcijuma(II) i magnezijuma(II) u odnosu na EX3-15. Dobijene vrednosti koncentracija Ca(II) i Mg(II) su u opsegu od 29 do 52 mg/L i 5,7 do 12,3 mg/L, respektivno. Prosečni sadržaji jona Ca(II) i Mg(II) su bili $\sim 2,1$ puta i $\sim 4,6$ puta, respektivno, manji od odgovarajućih sadržaja ovih jona u bunarskoj vodi.



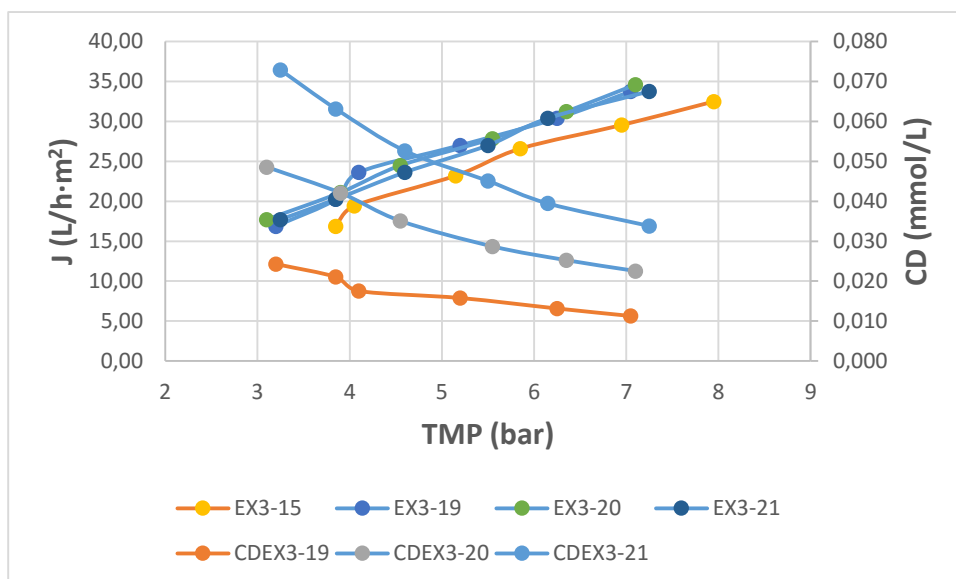
Slika 3-35. Promene koncentracija Fe_t (A) i Mn^{2+} (B) kao posledica povećanja vrednosti fluksa

Uticaj dodatka rastvora CA se tokom EX3-16 do EX3-18 ogleda u povećanju koncentracije jona Fe_t i jona mangana(II) (slike 3-35A i 3-35B) u odnosu na rezultate separacije ovih jona iz bunarske vode bez dodatka CA u EX3-15. Sa porastom fluksa raste sadržaj jona ukupnog gvožđa, a opada sadržaj mangana(II) u dobijenim permeatima. Najveći sadržaj jona ukupnog Fe je prisutan u permeatima EX3-18 uz doziranje najveće koncentracije CA. Prosečan sadržaj jona Fe_t je bio u EX3-18 ~1,7 puta veći, a u EX3-16 i EX3-17 ~1,2 puta veći od odgovarajućeg u EX3-15 (slika 3-35A). Sadržaj jona mangana je jedino u permeatima EX3-17 i EX3-18 pri niskim fluksevima bio niži od koncentracija Mn(II) jona u permeatima EX3-15 (slika 3-35B). U permeatima sva četiri eksperimenta koncentracije jona mangana(II) su bile relativno slične sa prosečnom vrednošću od 0,127 mg/L, a smanjene su ~2,6 puta u odnosu na sadržaj jona mangana(II) u bunarskoj vodi.

3.3.2.3.2. Hidraulički uslovi eksperimenata sa doziranjem Na_4EDTA (EX3-19 do EX3-21)

Eksperimenti podserije NFWP NF3-70 uz doziranje Na_4EDTA su se odvijali pod relativno ujednačenim hidrauličkim uslovima (Prilog 6.4.1, tabele 6-21 do 6-23). Izračunavanjem prosečne vrednosti fizičkih veličina iz eksperimenata EX3-19 do EX3-21, dobijeno je da su pritisci pre membrana bili 8,2 bara, a padovi pritiska na 0,8 bara. Prosečni transmembranski pritisci su iznosili ~5 bara. Prosečni odnosi protoka sirove vode i influenta su iznosili 0,93, a odnosi protoka recirkulata i influenta su bili 0,065. Iskorišćenje nanofiltracionog sistema je prosečno iznosilo 57,70%. Prosečni fluksevi za sva tri eksperimenta su bili u granicama od 25,65 L/h·m². Prosečna koncentracija doziranja rastvora Na_4EDTA u EX3-19 do EX3-21 je bila 0,016, 0,031 i 0,048 mmol/L.

Na slici 3-36 je prikazan uticaj TMP na promene fluksa i koncentracije doziranja rastvora Na_4EDTA . Navedene promene su poređene sa podacima dobijenim u EX3-15 sa sirovom bunarskom vodom.



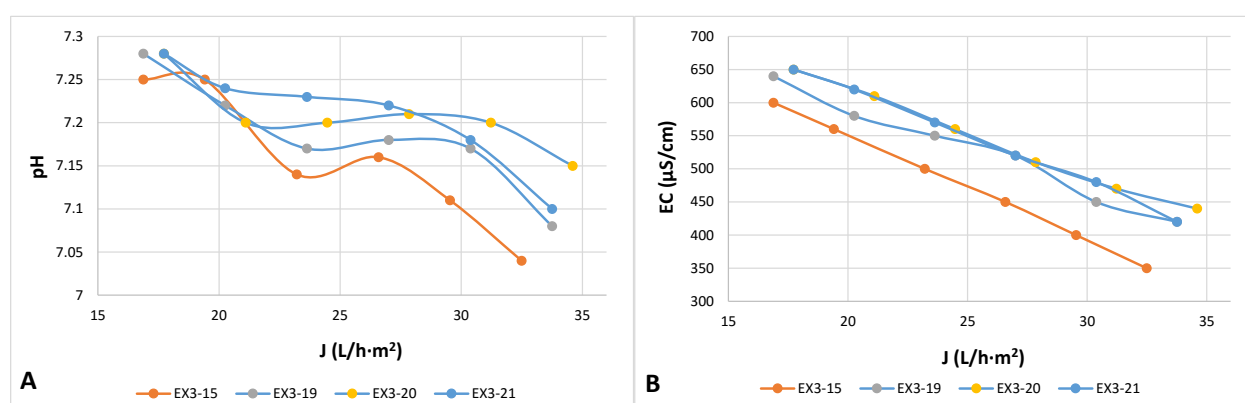
Slika 3-36. Zavisnost fluksa od TMP i promene koncentracije doziranja rastvora Na₄EDTA

Promene fluksa u zavisnosti od transmembranskih pritisaka su gotovo identične kod sva tri eksperimenta sa doziranjem rastvora Na₄EDTA i nalaze se u granicama od ~17 do ~34 L/h·m², sa srednjim fluksom od 25,64 L/h·m². Kod EX3-15 su dobijeni oko 4% niži fluksovi pri identičnim promenama TMP.

Sa porastom TMP rastu vrednosti fluksa permeata, a opadaju koncentracije doziranja rastvora CA. Najmanje promene CD su kod EX3-19, a najveće kod EX3-21. Prosečne vrednosti CD u EX3-19 do EX3-21 su iznosile 0,016 mmol/L, 0,031 mmol/L i 0,048 mmol/L, respektivno.

3.3.2.3.2.1. Promene koncentracija određivanih sastojaka u permeatima EX3-15 do EX3-21

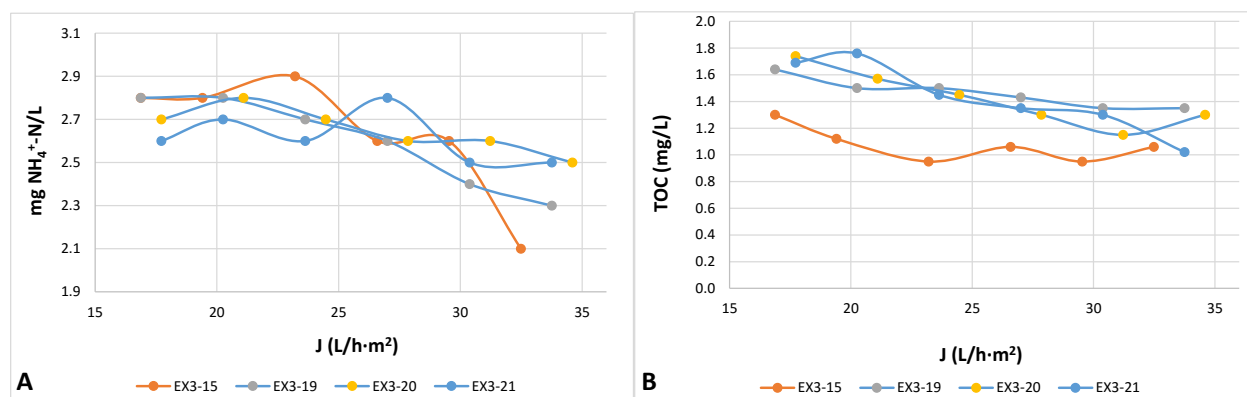
Na slikama 3-37 do 3-40 su prikazane promene pH vrednosti, EC, NH₄⁺-N, TOC, Ca²⁺, Mg²⁺, jona Fe_t i Mn²⁺ u zavisnosti od doziranja različitih koncentracija EDTA. Promene fizičko-hemijskih veličina i sadržaja ispitivanih jona su poređene sa podacima dobijenim u EX3-15 sa bunarskom vodom.



Slika 3-37. Uticaj vrednosti fluksa na promene pH vrednosti (A) i EC (B)

Porast fluksa izaziva smanjenje pH vrednosti svih ispitivanih permeata (slika 3-37A). Veće pH vrednosti, u odnosu na permeate bunarske vode, su izmerene u permeatima EX3-19 do EX3-21. Prosečno smanjenje pH vrednosti tokom EX3-19 do EX3-21 u odnosu na kiselost bunarske vode je iznosilo svega ~0,2 pH jedinice. Elektroprovodljivosti permeata opadaju sa porastom fluksa u sva četiri eksperimenta

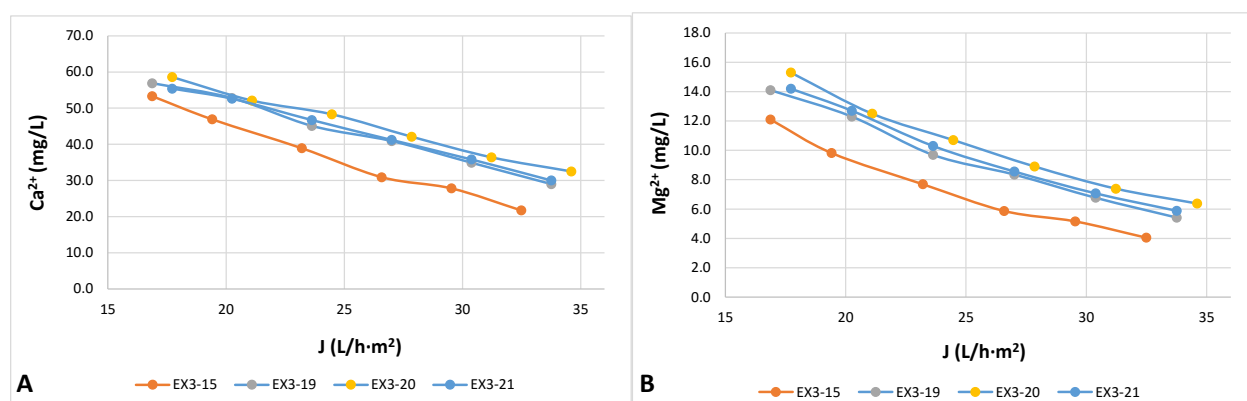
(slika 3-37B), a izmerene vrednosti EC su prilično ujednačene. Prosečna izmerena EC u EX3-19 do EX3-21 je iznosila $\sim 535 \mu\text{S}/\text{cm}$, što predstavlja $\sim 1,5$ puta manji sadržaj soli u odnosu na bunarsku vodu. EP permeata iz EX3-19 do EX3-21 su bile prosečno veće $\sim 1,1$ puta od prosečne EP permeata iz eksperimenta sa nanofiltracijom bunarske EX3-15.



Slika 3-38. Zavisnost koncentracija amonijum jona (A) i TOC (B) od vrednosti fluksa

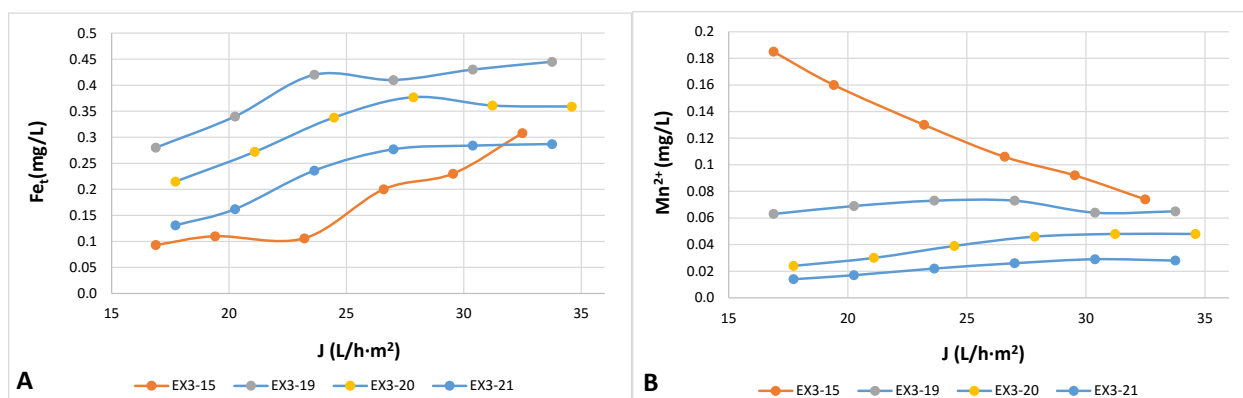
Koncentracija amonijum jona u permeatima EX3-19, EX3-20 i EX3-21 se minimalno razlikuje u odnosu na sadržaj NH_4^+ u permeatima dobijenim u EX3-15 (slika 3-38A). Prosečna koncentracija amonijačnog azota u permeatima EX3-19 do EX3-21 iznosi $\sim 2,6 \text{ mg}/\text{L}$ što je $\sim 1,2$ puta manje od sadržaja u sirovoj vodi.

Sadržaj TOC-a pokazuje trend povećanja u permeatima EX3-19 do EX3-21 (slika 3-38B) u odnosu na permeate EX3-15. Dodatak organskih molekula u influente izaziva povećanje koncentracije TOC-a u permeatima prosečno $\sim 1,6$ puta u odnosu na permeate EX3-15. Sadržaj TOC-a u permeatima EX3-19 do EX3-21 je prosečno niži od nivoa ukupnog organskog ugljenika u sirovoj vodi $\sim 4,5$ puta.



Slika 3-39. Uticaj fluksa na promene koncentracija Ca^{2+} (A) i Mg^{2+} (B)

Uticaj doziranja Na_4EDTA posmatran preko vrednosti koncentracije jona kalcijuma i jona magnezijuma u permeatima EX3-19, EX3-20 i EX3-21 (slika 3-39A i 3-39B) ukazuje na povećanje sadržaja navedenih jona zemnoalkalnih metala u odnosu na EX3-15. Dobiye vrednosti koncentracija $\text{Ca}(\text{II})$ i $\text{Mg}(\text{II})$ su u opsegu od 29 do 58 mg/L i 5,4 do 14,2 mg/L , respektivno. Prosečni sadržaji jona $\text{Ca}(\text{II})$ i $\text{Mg}(\text{II})$ su bili $\sim 1,8$ puta i $\sim 3,8$ puta, respektivno, manji od odgovarajućih sadržaja ovih jona u bunarskoj vodi.



Slika 3-40. Promene vrednosti Fe_t (A) i Mn^{2+} (B) u zavisnosti od povećanja fluksa permeata

Uticaj kompleksirajućeg agensa Na_4EDTA se tokom EX3-19 do EX3-21 ogleda u povećanju koncentracije jona Fe_t (slika 3-40A) i smanjenju sadržaja jona mangana(II) (slika 3-40B) u odnosu na rezultate separacije ovih jona iz bunarske vode bez dodatka Na_4EDTA u EX3-15. Zanimljiva je promena trenda zavisnosti fluksa i koncentracija mangana(II) u permeatima (slika 3-40B). U EX3-15 sa porastom fluksa opada, dok u EX3-19 do EX3-21 raste sadržaj jona mangana(II) u dobijenim permeatima. Porast fluksa utiče na povećanje sadržaja jona ukupnog Fe u svim permeatima EX3-15 i EX3-19 do EX3-21 (slika 3-40A).

3.3.2.4. Promene sadržaja određivanih sastojaka koncentrata u EX3-1 do EX3-21

Prosečne i ekstremne vrednosti elektroprovodljivosti, sadržaja ukupnog organskog ugljenika i jona ukupnog gvožđa, mangana(II), kalcijuma(II), magnezijuma(II) i amonijum jona određene u koncentratima EX3-1 do EX3-21 su prikazane u tabelama 3-7 do 3-13. U tabeli 3-7 su prikazani navedeni rezultati za tri eksperimenta sa različitim konfiguracijama membrana u kojima nisu dozirane hemikalije. Rezultati eksperimenata u kojima su dozirane CA i Na_4EDTA uz različite konfiguracije NF membrana su prikazani u tabelama 3-8 do 3-13 i upoređeni su sa rezultatima iz tabele 3-7.

Tabela 3-7. Ekstremne (MIN i MAX) i srednje vrednosti (AVE) određivanih sastojaka koncentrata bunarske vode nastalih nanofiltracijom ispitivanim različitim konfiguracijama membrana

Parametar	Jedinica	EX3-1			EX3-8			EX3-15		
		AVE	MIN	MAX	AVE	MIN	MAX	AVE	MIN	MAX
pH	/	7,74	7,66	7,76	7,69	7,65	7,72	7,57	7,55	7,58
EC	$\mu S/cm$	2.100	2.020	2.160	2.504	2.010	2.880	1.637	1.590	1.660
TOC	mg/L	13,06	11,93	13,38	15,98	15,3	16,8	12,41	11,85	12,80
NH_4^+-N	mg/L	6,00	5,56	6,36	11,78	10,12	13,12	4,65	4,10	5,36
Fe_t	mg/L	5,03	4,00	5,08	6,72	6,06	7,92	3,67	3,10	4,20
Mn^{2+}	mg/L	1,037	0,968	1,122	1,224	1,106	1,442	0,885	0,836	0,945
Ca^{2+}	mg/L	198,9	164,2	232,2	269,9	240,2	308,3	150,3	141,0	161,0
Mg^{2+}	mg/L	146,80	114,00	184,40	163,50	143,10	191,70	144,00	138,00	150,00

Iz tabele 3-7 se vidi da su najviše prosečne pH vrednosti koncentrata od 7,74 dobijene primenom konfiguracije membrana NF90-70-90, a najmanje (pH 7,57) konfiguracijom NF3-70. Najveći srednji sadržaj rastvorenih soli, TOC, amonijum jona, i jona Fe_t , $Mn(II)$, $Ca(II)$ i $Mn(II)$ je određen u koncentratima EX3-8, a najmanji u EX3-15.

Tabela 3-8. Ekstremne (MIN i MAX) i srednje vrednosti (AVE) određivanih sastojaka koncentrata podserije NFWP NF90-70-90 uz doziranje rastvora limunske kiseline

Parametar	Jedinica	EX3-2			EX3-3			EX3-4		
		AVE	MIN	MAX	AVE	MIN	MAX	AVE	MIN	MAX
pH	/	7,32	7,20	7,40	7,18	7,00	7,30	7,27	7,13	7,34
EC	μS/cm	2.150	2.080	2.280	2.227	2.200	2.250	2.018	1.940	2.060
TOC	mg/L	14,17	12,62	15,43	13,05	11,48	14,98	13,30	12,30	14,18
NH ₄ ⁺ -N	mg/L	7,65	5,71	12,45	5,75	5,43	5,93	5,67	5,34	6,02
Fe _t	mg/L	4,27	3,00	5,30	5,17	4,70	5,70	5,33	4,50	6,80
Mn ²⁺	mg/L	1,031	1,008	1,058	1,075	1,028	1,148	1,052	0,961	1,109
Ca ²⁺	mg/L	220,2	192,2	280,2	225,5	216,2	236,2	223,6	212,2	252,3
Mg ²⁺	mg/L	122,50	111,60	138,30	130,90	106,70	155,30	130,02	101,80	150,40

Izmerene pH vrednosti koncentrata (Tabela 3-8) su niže od pH vrednosti koncentrata iz EX3-1 za ~0,4 pH jedinice, a najniža pH vrednost je izmerena u EX3-3. Najviša EC je izmerena u EX3-3, a najveći sadržaj TOC-a u EX3-2. Najviši sadržaj amonijum jona koji je za 1,65 mg/L veći od vrednosti iz EX3-1 je određen u EX3-2, a najbolja separacija jona gvožđa i mangana se odvijala u EX3-3 gde je koncentracija Mn(II) za 0,038 mg/L veća od sadržaja ovog jona u koncentratima EX3-1. Joni kalcijuma se uklanjaju bolje, a Mg(II) lošije u odnosu na EX3-1. Joni magnezijuma najefikasnije su uklonjeni u EX3-3.

Tabela 3-9. Ekstremne (MIN i MAX) i srednje vrednosti (AVE) određivanih sastojaka koncentrata podserije NFWP NF90-70-90 uz doziranje rastvora Na₄EDTA

Parametar	Jedinica	EX3-5			EX3-6			EX3-7		
		AVE	MIN	MAX	AVE	MIN	MAX	AVE	MIN	MAX
pH	/	7,7	7,67	7,72	7,69	7,64	7,74	7,7	7,67	7,72
EC	μS/cm	2.223	2.180	2.350	2.173	2.140	2.200	2.210	2.140	2.270
TOC	mg/L	16,93	13,75	18,60	26,59	23,80	29,12	31,28	24,36	41,49
NH ₄ ⁺ -N	mg/L	5,91	5,35	7,14	5,85	5,63	5,99	5,94	5,67	6,18
Fe _t	mg/L	5,30	4,60	6,80	5,00	4,20	5,50	5,57	4,50	8,30
Mn ²⁺	mg/L	1,089	0,979	1,184	1,090	0,937	1,224	1,075	0,955	1,167
Ca ²⁺	mg/L	204,9	160,2	236,2	210,2	200,2	224,2	220,2	220,2	240,2
Mg ²⁺	mg/L	126,57	109,20	140,70	123,70	109,10	138,30	125,30	106,70	160,20

pH vrednosti koncentrata (Tabela 3-9) pokazuju male razlike između ekstremnih i srednje vrednosti i veće su od pH vrednosti koncentrata iz EX3-1 do EX3-4. Vrednosti EC su takođe ujednačene, a najveća je izmerena u EX3-5. Srednje vrednosti sadržaja TOC-a rastu sa koncentracijom doziranja rastvora Na₄EDTA i značajno su veće, posebno u EX3-6 i EX3-7 od izmerenih vrednosti u EX3-1 do EX3-4. Sadržaji amonijum jona i gvožđa su ujednačeni na ~5,9 mg/L i ~5,5 mg/L, respektivno. U EX3-5 i EX3-6 su postignute najviše vrednosti sadržaja jona mangana u odnosu na celu podseriju NF90-70-90 i to od 1,089 mg/L i 1,090 mg/L, respektivno. Obogaćenje koncentrata jonima kalcijuma u EX3-5 do EX3-7 je bilo manje u odnosu na eksperimente sa doziranjem limunske kiseline, a veće od EX3-1. U koncentratima EX3-5 do EX3-7 je određen niži sadržaj jona magnezijuma u odnosu na EX3-1.

Tabela 3-10. Ekstremne (MIN i MAX) i srednje vrednosti (AVE) određivanih sastojaka koncentrata podserije NFWP NF3-90 uz doziranje rastvora limunske kiseline

Parametar	Jedinica	EX3-9			EX3-10			EX3-11		
		AVE	MIN	MAX	AVE	MIN	MAX	AVE	MIN	MAX
pH	/	7,63	7,61	7,64	7,53	7,51	7,57	7,46	7,43	7,54
EC	μS/cm	2.542	2.330	2.720	2.554	2.420	2.740	2.289	1.776	2.740
TOC	mg/L	18,38	17,10	19,90	21,58	20,70	22,90	22,44	21,30	24,00
NH ₄ ⁺ -N	mg/L	13,76	11,00	17,72	16,468	11,99	20,37	17,26	11,94	19,81
Fe _t	mg/L	7,60	6,03	10,72	7,12	6,06	8,64	7,98	6,08	10,37
Mn ²⁺	mg/L	1,384	1,099	1,952	1,296	1,106	1,571	1,455	1,108	1,888
Ca ²⁺	mg/L	343,6	284,3	400,4	363,1	299,0	406,0	365,1	304,0	418,0
Mg ²⁺	mg/L	180,46	167,30	196,50	182,80	150,30	211,00	200,80	187,00	218,00

Izmerene pH vrednosti koncentrata (Tabela 3-10) su niže od pH vrednosti koncentrata iz EX3-8 za ~0,16 pH jedinice, a najniža pH vrednost je izmerena u EX3-11. Vrednosti EC su ujednačene, a najniža vrednost EC je izmerena u EX3-11. Sadržaj TOC-a raste sa povećanjem doziranja CA, a najveći od 22,44 mg/L koji je za 6,46 mg/L viši od koncentracije TOC-a u EX3-8 je izmeren u EX3-11. Takođe i koncentracija amonijum jona raste sa povećanjem koncentracije doziranja CA i najveća je u koncentratima EX3-11 gde je za 5,48 mg/L prosečno veća od vrednosti iz EX3-8. Separacija jona gvožđa i mangana se najbolje realizovala pri najvećoj koncentraciji doziranja rastvora CA. U EX3-11 koncentracije Fe_t i Mn(II) su za 1,27 mg/L i 0,230 mg/L, respektivno, veće od sadržaja ovih jona u koncentratima EX3-8. Joni kalcijuma i Mg(II) se uklanjaju intenzivnije iz bunarske vode u odnosu na EX3-8.

Tabela 3-11. Ekstremne (MIN i MAX) i srednje vrednosti (AVE) određivanih sastojaka koncentrata podserije NFWP NF3-90 uz doziranje rastvora Na₄EDTA

Parametar	Jedinica	EX3-12			EX3-13			EX3-14		
		AVE	MIN	MAX	AVE	MIN	MAX	AVE	MIN	MAX
pH	/	7,72	7,66	7,79	7,706	7,67	7,77	7,71	7,66	7,80
EC	μS/cm	2.376	2.210	2.500	2.382	2.270	2.500	2541	2.290	2.870
TOC	mg/L	26,58	25,10	28,00	32,96	31,00	34,60	38,50	37,10	39,80
NH ₄ ⁺ -N	mg/L	11,07	9,0	12,99	14,35	11,74	18,55	14,18	10,43	17,37
Fe _t	mg/L	6,68	6,06	7,98	6,77	5,79	8,43	7,12	5,74	8,66
Mn ²⁺	mg/L	1,218	1,106	1,456	1,234	1,056	1,537	1,298	1,046	1,578
Ca ²⁺	mg/L	282,7	280,3	284,3	276,3	264,3	292,3	287,04	272,3	292,3
Mg ²⁺	mg/L	157,18	116,40	179,50	168,86	143,10	184,40	197,58	172,30	223,20

Iz tabele 3-11 se vidi da su najveće prosečne pH vrednosti koncentrata u podseriji NF3-90 dobijene u EX3-12 do EX3-14. Vrednosti EC i TOC rastu sa količinom doziranja Na₄EDTA. Pored toga, korišćenjem navedene konfiguracije membrana postignuta je najveća separacija rastvorenih organskih materija od prosečno 26,58 mg/L u EX3-12 do 38,5 mg/L u EX3-14. Prosečno izdvajanje amonijum jona u koncentrat je uz dodatak Na₄EDTA u EX3-12 do EX3-14 veće nego u EX3-8, a manje nego u EX3-9 do EX3-11 kada je dozirana CA. Izdvajanje jona ukupnog gvožđa je relativno ujednačeno i slično rezultatima iz EX3-8, a niže od određenih vrednosti u EX3-9 do EX3-11. Separacija jona mangana prosečno izdvaja u koncentrate 1,218 do 1,298 mg Mn²⁺/L, što je niži sadržaj od određenog u EX3-9 do EX3-11, a podjednak i neznatno viši od prosečne koncentracije određene u EX3-8. Povećanje koncentracije jona Ca(II) je ujednačeno tokom EX3-12 do EX3-14 i manje od sadržaja Ca²⁺ u koncentratima EX3-9 do EX3-11, a neznatno više od rezultata iz EX3-8. Sadržaj magnezijumovih jona u

koncentratima EX3-12 do EX3-14 je niži u odnosu na koncentrate nastale uz doziranje CA i prosečno iznosi 157,18 do 197,58 mg Mg²⁺/L, respektivno.

Tabela 3-12. Ekstremne (MIN i MAX) i srednje vrednosti (AVE) određivanih sastojaka koncentrata podserije NFWP NF3-70 uz doziranje rastvora limunske kiseline

Parametar	Jedinica	EX3-16			EX3-17			EX3-18		
		AVE	MIN	MAX	AVE	MIN	MAX	AVE	MIN	MAX
pH	/	7,44	7,40	7,51	7,31	7,19	7,43	7,24	7,09	7,38
EC	μS/cm	1.508	1.440	1.560	1.480	1.390	1.540	1.425	1.320	1.490
TOC	mg/L	12,68	12,10	13,30	12,82	12,35	13,18	12,83	12,40	13,50
NH ₄ ⁺ -N	mg/L	4,64	4,20	5,32	4,63	4,26	5,38	4,72	4,29	5,40
Fe _t	mg/L	4,05	3,70	4,48	4,33	4,10	4,60	3,97	3,86	4,20
Mn ²⁺	mg/L	0,888	0,831	0,964	0,891	0,768	1,006	0,923	0,825	1,043
Ca ²⁺	mg/L	152,5	143,0	160,0	155,7	150,0	161,0	160,2	155,0	168,0
Mg ²⁺	mg/L	141,50	136,00	148,00	147,83	140,00	158,00	152,17	146,00	159,00

pH vrednost koncentrata opada sa porastom koncentracije doziranja CA i dostiže najmanju prosečnu vrednost od 7,24 u EX3-18. Elektroprovodljivosti dobijenih koncentrata su ujednačene i niže u odnosu na EX3-15. Sadržaji TOC-a, amonijum jona i jona Fe_t u EX3-16 do EX3-18 su gotovo identični odgovarajućim koncentracijama u EX3-15. Prosečni sadržaj jona mangana(II) je jedino u EX3-18 viši od određenog u EX3-15. Koncentracije jona Ca(II) i Mg(II) su neznatno povećane u ispitivanim koncentratima u odnosu na EX3-15.

Tabela 3-13. Ekstremne (MIN i MAX) i srednje vrednosti (AVE) određivanih sastojaka koncentrata podserije NFWP NF3-70 uz doziranje rastvora Na4EDTA

Parametar	Jedinica	EX3-19			EX3-20			EX3-21		
		AVE	MIN	MAX	AVE	MIN	MAX	AVE	MIN	MAX
pH	/	7,62	7,54	7,77	7,60	7,55	7,63	7,60	7,52	7,68
EC	μS/cm	1.498	1.410	1.570	1.530	1.460	1.570	1.548	1.510	1.580
TOC	mg/L	14,07	13,40	14,80	14,33	13,60	14,96	14,08	13,40	14,63
NH ₄ ⁺ -N	mg/L	5,08	4,36	5,90	5,03	4,42	5,40	5,12	4,88	5,38
Fe _t	mg/L	3,78	3,58	3,96	3,42	3,36	3,52	3,92	3,83	4,12
Mn ²⁺	mg/L	1,026	0,858	1,277	1,069	0,904	1,327	1,120	0,946	1,352
Ca ²⁺	mg/L	159,5	156,2	164,0	161,0	153,0	168,0	142,7	122,0	172,0
Mg ²⁺	mg/L	147,67	136,00	159,00	150,00	148,00	152,00	152,83	146,00	161,00

pH vrednost koncentrata raste sa porastom koncentracije doziranja CA i dostiže najveću prosečnu vrednost od 7,62 u EX3-19. Elektroprovodljivosti dobijenih koncentrata i koncentracije TOC-a u EX3-19 do EX3-21 rastu i veće su u odnosu na EX3-15. Koncentracije jona Fe_t su neznatno više u odnosu na EX3-15. Obogaćivanje koncentrata jonima mangana je intenzivnije u sva tri eksperimenta, i to za 0,141 do 0,235 mg/L odnosu na koncentraciju Mn²⁺ u koncentratima EX3-15. Sadržaji jona Ca(II) i Mg(II) su neznatno povećani u koncentratima EX3-19 do EX3-21 u odnosu na EX3-15.

3.3.2.5. Diskusija rezultata dobijenih u seriji NFWP

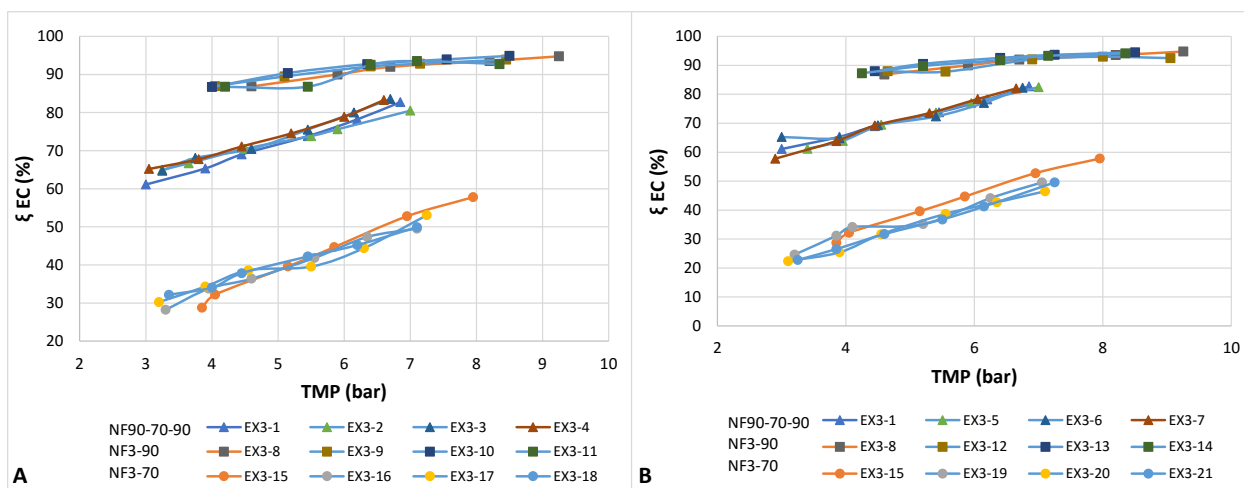
U radu je prikazano istovremeno poređenje efikasnosti separacije ukupnih rastvorenih soli, TOC-a, amonijum jona i ispitivanih jona metala u odnosu na konfiguracije primenjenih nanofiltracionih membrana i koncentracije doziranja kompleksirajućih hemijskih jedinjenja. U ranijim istraživanjama je pokazano da se efikasnost separacije metalnih jona ultrafiltracijom favorizuje uz doziranje surfaktanata [362]. Stvaranje kompleksnih jedinjenja jona metala sa akrilnom kiselinom omogućava da polikaprolaktamske membrane visokom retencijom separiraju jone metala [363]. Takođe, joni teških metala u kompleksima sa huminskim supstancama se uspešno uklanjaju ultrafiltracijom [364]. Primenom izraza (15) izračunate su efikasnosti uklanjanja ukupnih rastvorenih soli (indirektno preko EC), TOC-a, jona Fe_t, Mn(II), Ca(II), Mg(II) i amonijum jona i na slikama 3-41 do 3-47 grafički je prikazana njihova zavisnost od promene transmembranskog pritiska. Dobijene promene permeabilnosti različitih ispitivanih membrana i njihovih kombinacija su posebno diskutovane u odnosu na dimenzije atomskih radijusa (AR) u Å hidratiranih ispitivanih metalnih jona i jona amonijaka [365] i molekularne topološke polarne površine (TPSA) u Å², eng. *Topological polar surface area* [366], njihovih kompleksa sa CA i Na₄EDTA⁸ i oblasti maksimalne projekcije (MPA) u Å², eng. *Maximal projection area*⁹ jona metala i amonijum jona.

Joni metala u vodenom rastvoru su koordinativno kovalentnim vezama hidratirani molekulima vode. Hidratacija nekog jona zavisi od elektrostatičkog privlačenja molekula vode i tog jona. Pošto atrakcija molekula vode u okolini jona zavisi od gustine naelektrisanja tog jona, manji joni, odnosno joni sa većim jonskim potencijalom privlače veći broj molekula vode [367]. Radijusi hidratiranih jona amonijaka, gvožđa, mangana, kalcijuma i magnezijuma iznose 2,5; 6; 6; 6 i 8 Å, respektivno, a MPA istih jona iznose 11,26; 12,57; 12,57; 15,74 i 15,74 Å², respektivno. Ukoliko se u vodeni rastvor dodaju organske hemijske supstance poput limunske kiseline ili EDTA tada dolazi do supstitucije jednog ili više molekula vode iz hidratirane sfere jona metala helatnim grupama pri čemu nastaju koordinaciona jedinjenja, odnosno kompleksni joni.

Sa slike 3-41 se vidi značajan uticaj membranske konfiguracije na stepen izdvajanja elektrolita iz bunarske vode sa porastom TMP. Povećanjem pogonske sile nanofiltracionog procesa rastu efikasnosti uklanjanja soli u svim eksperimentima. Najmanja efikasnost i najveće promene ξ_{EC} su dobijene konfiguracijom NF3-70, a najveća efikasnost uz najmanje promene kombinacijom tri NF membrane NE 4040-90. Veće efikasnosti su postignute uz doziranje CA (slika 3-41A) nego uz dodatak Na₄EDTA (slika 3-41B). Razlika u rejekciji ukupnih soli u zavisnosti od finoće nanofiltracionih pora, odnosno razlike u MWCO, ukazuju na međusobne nivoe retencije elektrolita tri ispitivane konfiguracije membrana i mogu poslužiti kao smernice u tumačenju ostalih rezultata.

⁸ Izvor podataka za TPSA i molarne mase kompleksnih jedinjenja je bio: PubChem Compound, www.ncbi.nlm.nih.gov

⁹ Izvor podataka za MPA je bio: <http://www.chemicalize.org>

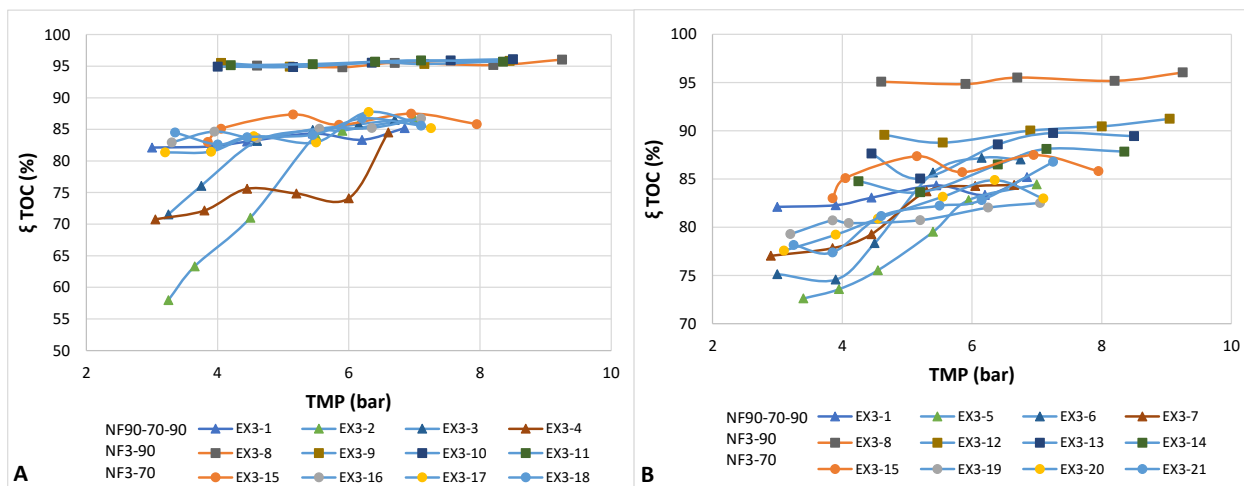


Slika 3-41. Uticaj konfiguracije NF membrana na efikasnost separacije ukupnih rastvorenih jona iz bunarske vode (EX3-1, EX3-8 i EX3-15) i iz sirove vode uz doziranje rastvora CA (A) i Na4EDTA (B) u zavisnosti od TMP

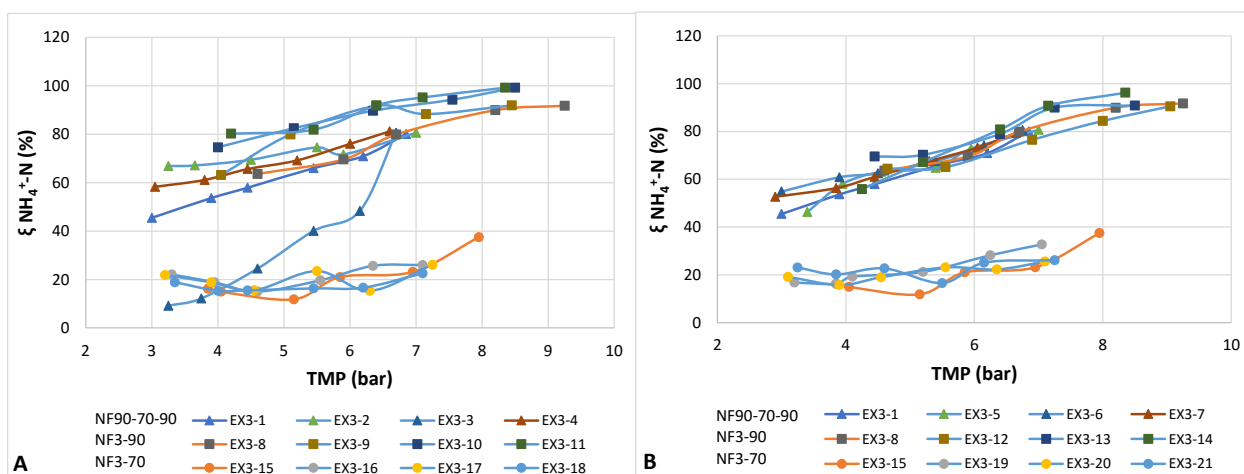
Smanjenje sadržaja TOC-a u permeatima je najizraženije korišćenjem konfiguracije membrana NF3-90 sa i bez doziranja rastvora limunske kiseline (slika 3-42A). Efikasnost uklanjanja TOC-a kod konfiguracije NF90-70-90 je najveća u EX3-1 i prosečno je manja ~15% od ξ_{TOC} za EX3-8. EX3-2 do EX3-4 su značajno manje efikasni od eksperimenata sa konfiguracijom NF3-90.

Efikasnost separacije organskih materija uz doziranje aminopolikarboksilnih liganada je znatno niža u poređenju sa svim eksperimentima u kojima je doziran rastvor CA (Slika 3-42B). Najveća ξ_{TOC} od ~85 do 90% je dobijena u EX3-12 do EX3-14, a manja i najmanja efikasnost uklanjanja od ~78 do 85% i ~74 do 84% je izračunata kod konfiguracija membrana NF3-70 i NF90-70-90, respektivno.

Molekuli Na4EDTA ($M_i=380,02 \text{ g/mol}$, $\text{TPSA}=167 \text{ \AA}^2$) imaju veću molarnu masu od molekula limunske kiseline ($M_i=192,12 \text{ g/mol}$, $\text{TPSA}=132 \text{ \AA}^2$). Sa slike 3-42 se vidi da je povećanje koncentracije obe vrste molekula i njihovih metalnih kompleksa u različitim eksperimentima izazvalo povećanje vrednosti TOC-a u influentu. NF membrane NE 4040-90 su veoma efikasno izdvojile manje molekule CA i odgovarajuće citrate, a efikasnost je bila znatno manja u odnosu na dodatke molekule Na4EDTA i njene komplekse. Razdvajanje molekula po veličini membranama sa MWCO od 200 Da je bilo ~5% lošije uz doziranje najmanje koncentracije Na4EDTA od odgovarajućih rezultata sa doziranjem bilo koje ispitivane koncentracije limunske kiseline. Permeati ispitivanih membrana sa većim MWCO od NE 4040-90 sadrže veće koncentracije rastvorenih organskih materija. Najlošije je izdvajanje TOC-a u koncentrat kod NF membrana sa MWCO od ~217 Da.

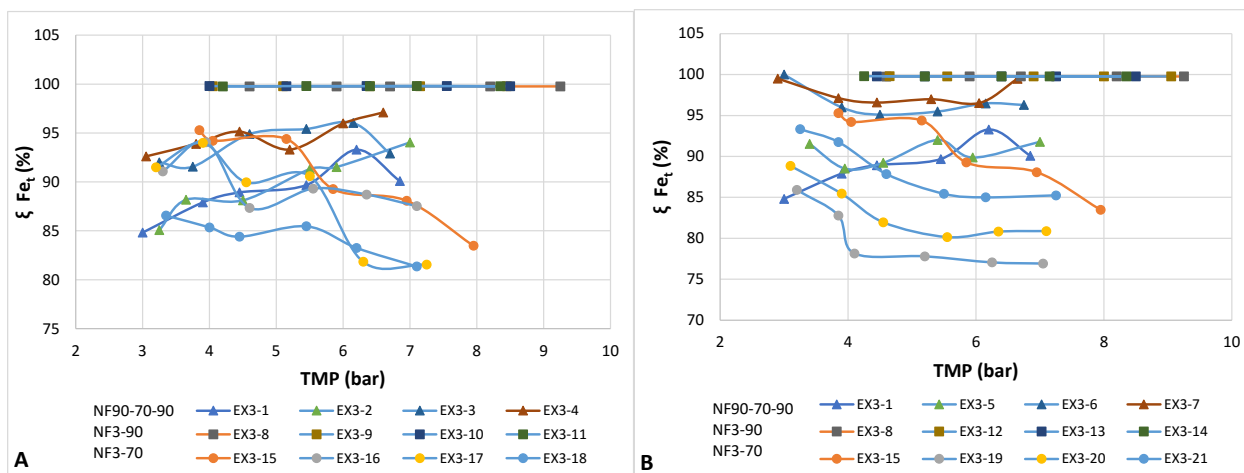


Slika 3-42. Uticaj konfiguracije NF membrana na efikasnost uklanjanja ukupne organske materije iz bunarske vode (EX3-1, EX3-8 i EX3-15) i iz sirove vode uz doziranje rastvora CA (A) i Na₄EDTA (B) u zavisnosti od TMP



Slika 3-43. Uticaj konfiguracije NF membrana na efikasnost uklanjanja amonijum jona iz bunarske vode (EX3-1, EX3-8 i EX3-15) i iz sirove vode uz doziranje rastvora CA (A) i Na₄EDTA (B) u zavisnosti od TMP

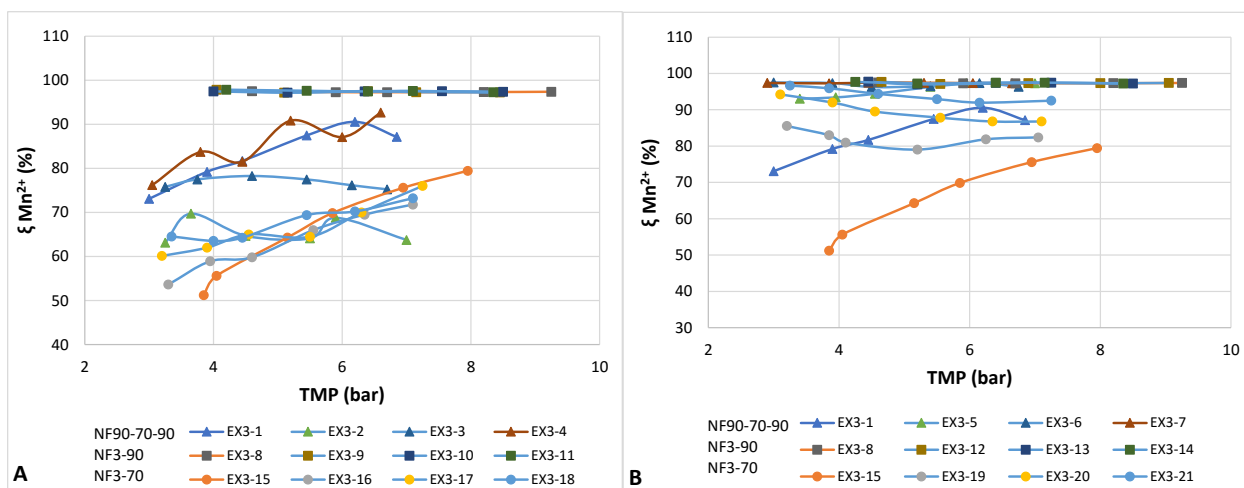
Najveća efikasnost separacije amonijum jona je dobijena primenom konfiguracije membrana NF3-90 i iznosila je od ~64 do 92% za EX3-8 (slika 3-43A). Porast koncentracije CA u influentu je izazvao povećanje efikasnosti uklanjanja amonijum jona u EX3-9 do EX3-11. Sa povećanjem MWCO NF membrana značajno se smanjuje $\xi_{\text{NH}_4^{(I)}}$ da bi kod konfiguracije NF3-70 iznosila prosečno svega ~20%. Sa slike 3-43B se vidi da konfiguracije NF membrana NF3-90 i NF90-70-90 približno podjednako separiraju amonijum jon bez obzira na prisustvo i koncentraciju CA. $\xi_{\text{NH}_4^{(I)}}$ za navedene konfiguracije iznosi od ~50 do 90%. Membrane sa najvećim MWCO uklanjaju svega 20% sadržaja amonijum jona, kako u varijantama sa, tako i bez doziranja Na₄EDTA. Kod ove kombinacije membrana su uočljive male promene intenziteta separacije NH₄⁺-N jona sa porastom TMP (slika 3-43B). Nastali diamonijum citrat ($M_i=226,18 \text{ g/mol}$, $\text{TPSA}=140 \text{ \AA}^2$) je lakši i manji od kompleksa amonijum jona sa Na₄EDTA, najverovatnije diamonijum etilenediaminetetracetata ($M_i=326,30 \text{ g/mol}$, $\text{TPSA}=158 \text{ \AA}^2$). AR i MPA amonijum jona su najmanji od svih praćenih jona i njihova retencija je značajno modifikovana dodatkom organskih molekula u influent, posebno pri MWCO od 200 Da i 217 Da.



Slika 3-44. Uticaj konfiguracije NF membrana na efikasnost uklanjanja jona ukupnog gvožđa iz bunarske vode (EX3-1, EX3-8 i EX3-15) i iz sirove vode uz doziranje rastvora CA (A) i Na4EDTA (B) u zavisnosti od TMP

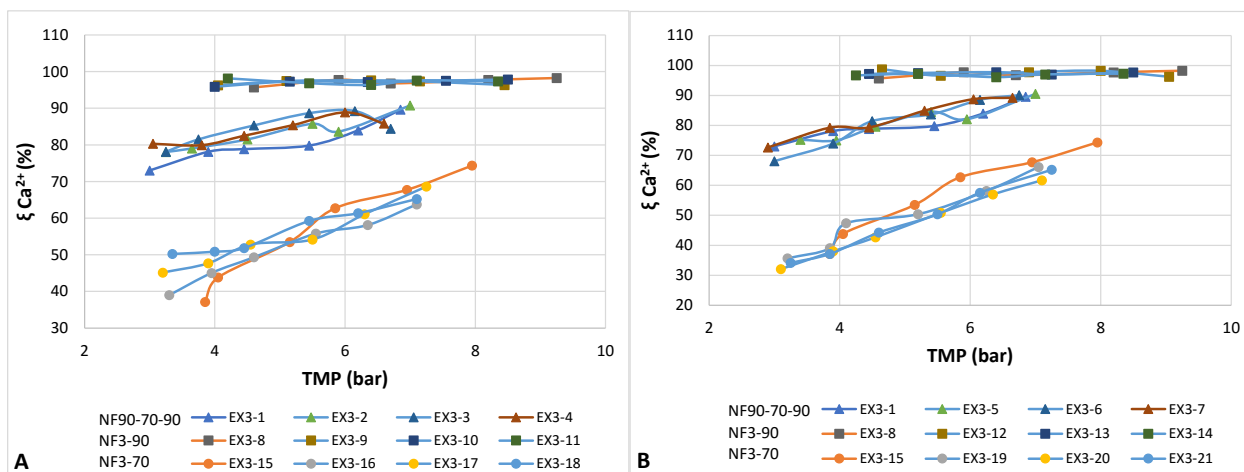
U EX3-8 bez doziranja i EX3-9 do EX3-11 uz doziranje rastvora CA joni ukupnog gvožđa se izdvajaju sa efikasnošću od 99,77% nezavisno od primenjenih transmembranskih pritisaka (slika 3-44A). Konfiguracija membrana NF90-70-90 u EX3-1 i EX3-2 smanjuje koncentraciju Fe_t od ~85 do ~93%. Dodatak većih koncentracija CA utiče na povećanje ξ u EX3-3 i EX3-4 na ~97%. Specifičnost je da ξ_{Fe_t} opada sa povećanjem TMP jedino u EX3-15 i EX3-18, dok istovremeno u EX3-16 i EX3-17 raste do ~5 bar, a zatim opada. Najlošije izdvajanje jona ukupnog gvožđa je pokazano primenom membranske konfiguracije NF3-70. Veličina verovatno nastalih kompleksa Fe_t i citrata, i to gvožđe(III) citrata ($M_i=244,94$ g/mol, $TPSA=141$ Å²) i gvožđe(II) citrata ($M_i=245,95$ g/mol, $TPSA=138$ Å²) ukazuje na mogućnost sternih i elektrostatičkih kompeticija oko transporta kroz ograničen prostor krivudavih kanala membranskog materijala. Ova pojava je posebno izražena kod konfiguracije NF3-70 na slici 3-44A gde se uočava najveća razlika u retenciji koordinacionih jedinjenja jona gvožđa i citrata. Kod podserije eksperimenata NFWP NF3-90 uz doziranje Na4EDTA (slika 3-44B) Fe_t se takođe separira veoma efikasno ($\xi_{Fe_t} = 99,77\%$). U eksperimentima sa tri membrane NF 4040-70 joni ukupnog gvožđa se izdvajaju manje uz dodatak rastvora Na4EDTA (slika 3-44B). U EX3-15 do EX3-21, ξ_{Fe_t} opada sa porastom TMP. Povećanje koncentracije doziranja Na4EDTA u EX3-5 do EX3-7 utiče na povećanu efikasnost separacije Fe_t za ~10% u odnosu na EX3-1. Kod kompleksa gvožđe(III) EDTA ($M_i=366,98$ g/mol, $TPSA=167$ Å²) i gvožđe(II) EDTA ($M_i=346,0$ g/mol, $TPSA=167$ Å²) se takođe vidi kompeticija pri retenciji na membranama, najviše kod NF3-70 na slici 3-44B.

Najviše rezultate izdvajanja Mn(II) od prosečno 97,36%, bez obzira na doziranje CA, su demonstrirale membrane sa MWCO od 200 Da (slika 3-45A). Separacioni procesi jona mangana(II) u druge dve podserije se odvijaju efikasnije uz povećanje koncentracije doziranja rastvora limunske kiseline. Konfiguracija membrana NF90-70-90 je uz doziranje limunske kiseline postigla povećanje $\xi_{Mn(II)}$ za ~15%. Najniže prosečne efikasnosti separacije jona Mn^{2+} od ~70% su zabeležene kod EX-16 do EX-18. Molarna masa ($M_i=244,94$ g/mol) i TPSA mangan(II) citrata od 138 Å² u priličnoj meri prate razdvajanje po veličini shodno MWCO ispitivanih membrana (slika 3-45A).



Slika 3-45. Uticaj konfiguracije NF membrana na efikasnost uklanjanja jona mangana iz bunarske vode (EX3-1, EX3-8 i EX3-15) i iz sirove vode uz doziranje rastvora CA (A) i Na4EDTA (B) u zavisnosti od TMP

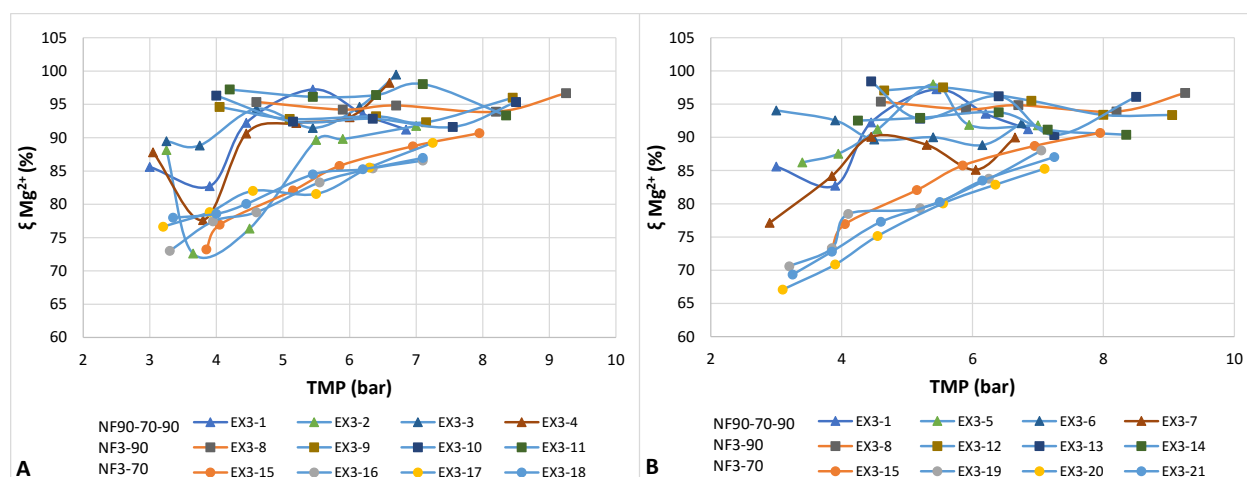
Najbolje izdvajanje jona mangana(II) u koncentrat uz dodatak rastvora Na4EDTA je pokazala konfiguracija membrana NF3-90 sa prosečnom $\xi_{Mn(II)}$ od 97,36% (slika 3-45B). Podserije NF90-70-90 i NF3-70 su pokazale izuzetnu pogodnost povećanja efikasnosti uklanjanja Mn(II) proporcionalnu koncentraciji doziranja rastvora Na4EDTA. Membranski sistem sa MWCO od 217 Da je uz najvišu koncentraciju helatnog agensa prosečno povećao $\xi_{Mn(II)}$ na 85,34%, a konfiguracija membrana sa MWCO od 250 Da je, proporcionalno povećanju koncentracije Na4EDTA, omogućila povećanje $\xi_{Mn(II)}$ sa 66 na 96,65%. Kod EDTA kompleksa jona mangana(II) ($M_i=345,01$ g/mol, $TPSA=167$ Å²) retencija na membranama je značajno povećana u odnosu na citratne komplekse Mn(II), čak i kod konfiguracije sa najvećim MWCO. Ovo se može protumačiti prvenstveno ulogi elektrostatičkih sila i Donanove razlike potencijala koje su preferencijalne u odnosu na razdvajanje po veličini.



Slika 3-46. Uticaj konfiguracije NF membrana na efikasnost uklanjanja jona kalcijuma iz bunarske vode (EX3-1, EX3-8 i EX3-15) i iz sirove vode uz doziranje rastvora CA (A) i Na4EDTA (B) u zavisnosti od TMP

Vrednosti AR i MPA jona Fe_t i Mn(II) su međusobno identične, a njihova retencija je značajno izmenjena dodatkom kompleksirajućih liganada u influent, izuzev pri MWCO od 200 Da.

Povećanja TMP su najviše uticala na povećanja $\xi_{Ca(II)}$ kod konfiguracije membrana NF3-70 (slika 3-46A). U rasponu ispitivanih pritisaka $\xi_{Ca(II)}$ se povećao sa ~ 40 na $\sim 70\%$. Uticaj dodatka CA je uticao na povećanja efikasnosti do TMP od ~ 5 bar. Kod konfiguracije membrana sa MWCO od 217 Da dobijene efikasnosti su bile u granicama od ~ 75 do $\sim 90\%$, pri čemu su veće efikasnosti dobijene uz doziranje CA. Konfiguracija membrana NF3-90 je najbolje uklonila jone Ca(II) u čitavom opsegu transmembranskih pritisaka i to podjednako, sa i bez doziranja CA. Prosečna $\xi_{Ca(II)}$ za membrane sa MWCO od 200 Da je iznosila 97,26% (slika 3-46A). U eksperimentima sa konfiguracijama NF90-7090- i NF3-90 rejekcija jona Ca(II) je bila izraženija 40 do 50% od rezultata dobijenih u prethodnim istraživanjima [368]. Dimenzije verovatno formiranih trikalcijum(II) dicitrata od $M_i=467,89$ g/mol i $TPSA=281 \text{ \AA}^2$ su pogodne, kao što se vidi sa slike 3-46A za razdvajanje po veličini za sve tri dimenzije MWCO ispitivanih membrana. U EX3-19 do EX3-21 joni Ca(II) su uklanjani sa manjom efikasnošću u odnosu na EX3-15 (slika 3-46B). U eksperimentima sa konfiguracijom membrana NF90-70-90 doziranje Na4EDTA nije imalo značajnijeg uticaja na povećanje $\xi_{Ca(II)}$. Prosečna efikasnost separacije jona kalcijuma(II) u podseriji NF3-90 sa doziranjem Na4EDTA je bila 97,54%. Najveće povećanje vrednosti $\xi_{Ca(II)}$ sa porastom TMP je zabeleženo kod konfiguracije NF3-70, a najmanje kada su korišćene tri membrane NF 4040-90. Kompleks jona Ca(II) EDTA je manji od citratnog kompleksa jona kalcijuma ($M_i=330,04$ g/mol, $TPSA=161 \text{ \AA}^2$), ali verovatno zbog elektrostatičkog odbijanja se smanjuje njegova retencija na membranama, posebno kod konfiguracije NF3-70, u odnosu na EX3-15. AR i MPA za jone Ca(II) su identične sa odgovarajućim vrednostima za jone Fe_t i Mn(II). Retencija jona Ca(II) je ipak značajno različita sa promenama efikasnosti uklanjanja jona Fe_t i Mn(II). Dodatak organskih liganada u influent ne izaziva rasejanje $\xi_{Ca(II)}$ vrednosti a sve tri grupacije krivih sa slike 3-46A i 3-46B vizuelno podsećaju na promene ξ_{EC} sa slika 3-41A i 3-41B.



Slika 3-47. Uticaj konfiguracije NF membrana na efikasnost uklanjanja jona magnezijuma iz bunarske vode (EX3-1, EX3-8 i EX3-15) i iz sirove vode uz doziranje rastvora CA (A) i Na4EDTA (B) u zavisnosti od TMP

Ujednačena efikasnost uklanjanja jona magnezijuma uz povećanje od ~ 75 do 90% sa porastom TMP je dobijena u EX3-15 do EX3-18. Uticaj doziranja rastvora CA nije bio značajan (slika 3-47A). Velike oscilacije vrednosti ξ sa promenama TMP su zabeležene kod eksperimenata sa konfiguracijom membrana NF90-70-90. Uticaj doziranja CA nije definisan. Kod eksperimenta sa tri NF 4040-90 membrane TMP ne utiče značajno na promene efikasnosti uklanjanja jona magnezijuma koje prosečno iznose $\sim 95\%$. Tangencijalna filtracija kompleksnih molekula trimagnezijum(II) dicitrata ($M_i=449,96$ g/mol, $TPSA=281 \text{ \AA}^2$) pri MWCO od 200 Da i 217 Da utiče na značajno rasejanje tačaka retencije u zavisnosti od koncentracije doziranja CA. Očigledan je uticaj naelektrisanja membrana i sternih efekata na atrakciju ovih kompleksnih molekula. NF membrane sa MWCO od 250 Da prilično ujednačeno uklanjaju Mg(II) u citratnom kompleksu.

I u eksperimentima sa doziranjem Na₄EDTA (slika 3-47B) dobijene su slične zavisnosti prethodnima sa slike 3-47A. Manje su efikasnosti uklanjanja jona Mg(II) u eksperimentima EX3-19 do EX3-21 sa Na₄EDTA u odnosu na EX3-15. Najveće vrednosti $\xi_{Mg(II)}$ su dobijene u eksperimentima sa konfiguracijom membrana NF3-90 koje su u proseku ~95%. Efikasnosti iz EX3-5 do EX3-7 ne pokazuju vezu sa koncentracijama doziranja Na₄EDTA. Magnezijum(II) EDTA kompleks ($M_r=358,02$ g/mol, $TPSA=167$ Å²) je značajno manji od citratnog kompleksa Mg(II) jona. Rezultati retencije su koherentniji i broičano gotovo identični za membranske MWCO od 200 Da i 217 Da u odnosu na komplekse Mg(II) citrata, pri čemu se Mg(II) EDTA kompleksi uklanjaju lošijom efikasnošću pri MWCO od 250 Da. AR jona Mg(II) je veći a MPA jednak sa jonima Ca(II). Retenciju jona Mg(II) karakterišu značajna rasejanja vrednosti $\xi_{Mg(II)}$ iz eksperimenata sa doziranjem organskih liganada u odnosu na separacije sa čistom bunarskom vodom, izuzev za konfiguraciju membrana NF3-70 (slika 3-47).

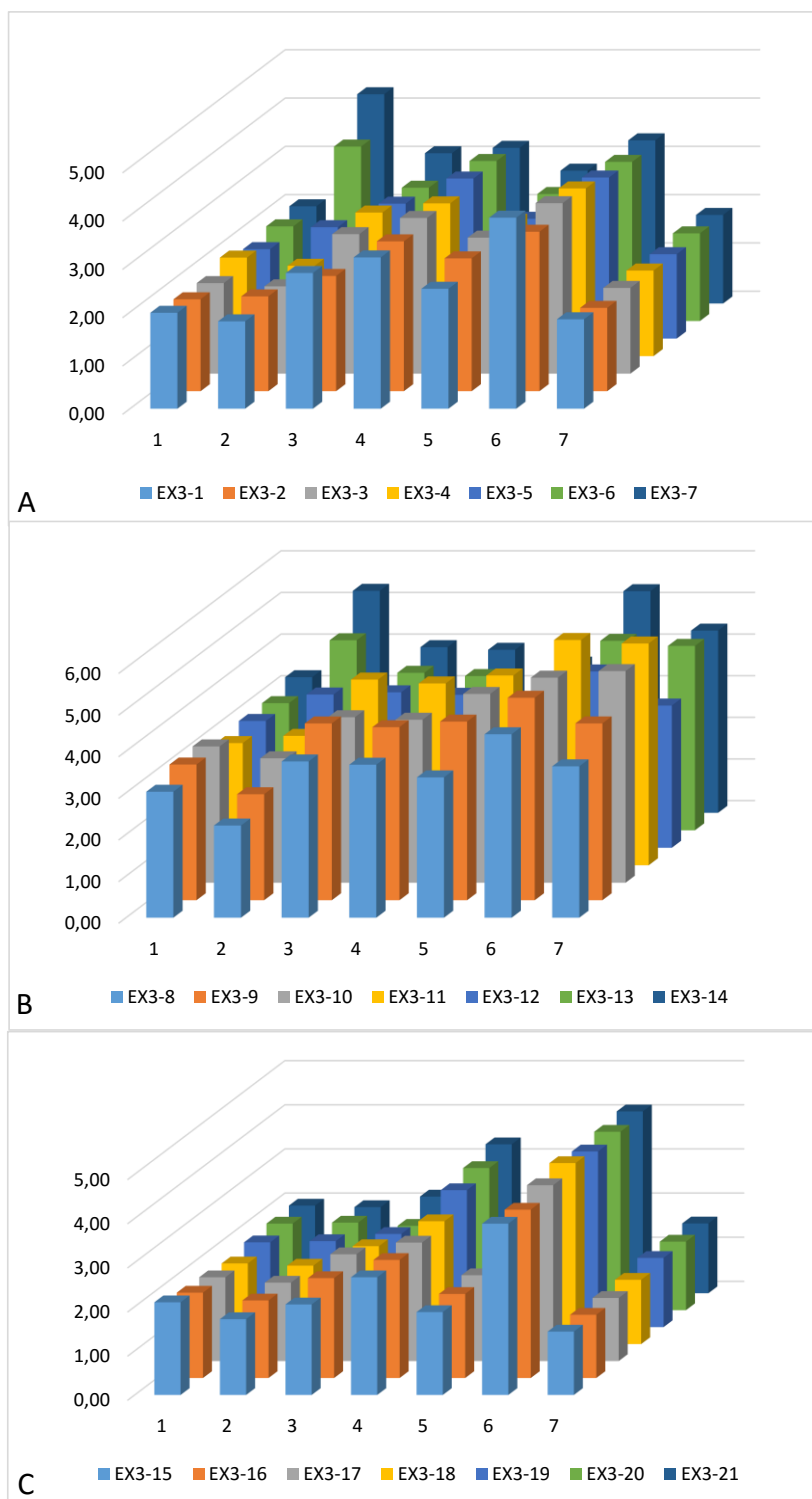
Na prethodna tumačenja rezultata serije NFWP logički se nadovezuju rezultati određivanja ispitivanih sastojaka koncentrata u eksperimentima serije NFWP koji su prikazani na slici 3-48 preko stepena porasta ukupne mineralizacije i koncentracija TOC, Fe_t, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ i NH₄⁺-N u dobijenim koncentratima u odnosu na njihove vrednosti u sirovoj bunarskoj vodi.

Promene pH vrednosti koncentrata su iskazane kao broičana razlika prosečnih pH vrednosti koncentrata i pH vrednosti sirove vode i prikazane grafički na slici 3-49.

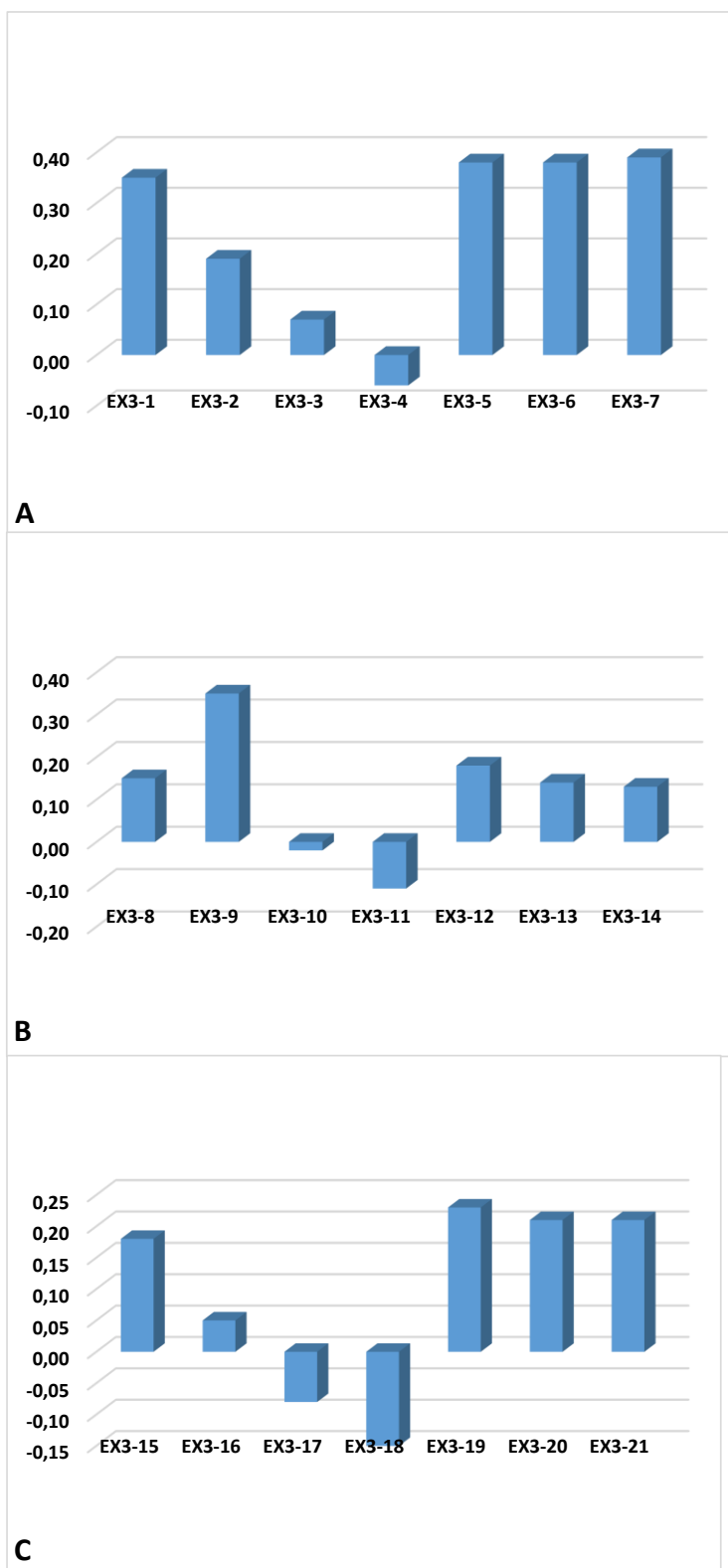
Sa slike 3-48 se vidi da najveći stepen porasta koncentracija svih ispitivanih sastojaka koncentrata pokazuje konfiguracija membrana NF3-90. Manji stepen porasta je dobijen kod podserije NFWP NF90-70-90, a najmanji konfiguracijom membrana NF3-70.

Promene pH vrednosti dobijenih koncentrata su naizraženije kod podserije NFWP NF90-70-90, a najmanje konstatovane u podseriji eksperimenata NFWP NF3-90. U eksperimentima sa konfiguracijom membrana NF3-70 pozitivne promene kiselosti su izražene sa ~0,25 pH jedinica, a negativne promene su najizraženije od sve tri ispitivane konfiguracije membrana i izračunate su u tri eksperimenta sa doziranjem rastvora CA.

Na osnovu eksperimentalnih rezultata iz poglavlja 3.3.2., u Prilogu 6.5.2 je prikazano Idejno rešenje konfiguracije postrojenja za pripremu pijaće vode kapaciteta od 4 L/s, namenjeno kao doprinos rešavanju problematike snabdevanja stanovništva naseljenog mesta Despotovo higijenski ispravnom vodom za piće.



Slika 3-48. *Stepen porasta prosečnih koncentracija fizičko-hemijskih konstituenata koncentrata iz serije NFWP u odnosu na odgovarajuće koncentracije u influentu; A-NF90-70-90; B-NF3-90; C-NF3-70
1-EC; 2-TOC; 3-Fe; 4-Mn²⁺; 5-Ca²⁺; 6-Mg²⁺; 7-NH₄⁺-N*



Slika 3-49. Razlika prosečnih pH vrednosti koncentrata i pH vrednosti bunarske vode
A-NF90-70-90; B-NF3-90; C-NF3-70

4. ZAKLJUČCI

Poluindustrijska ispitivanja separacije visokih koncentracija rastvorenih organskih materija, jona ukupnog arsena, amonijum jona i $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, prezentovana eksperimentima serije NFCP, su visokim efikasnostima pokazala da je uspešno izvodljiva prerada nanofiltracionih koncentrata do kvaliteta pijaće vode.

Primenjene NF membrane sa MWCO od 200 Da su sa većom efikasnošću uklanjale više koncentracije NOM i jona ukupnog As. Joni arsena su bili hemijskim vezama umreženi anjonima NOM-a u organo arsenske komplekse. Koncentracije jona arsena i sadržaji NOM-a u permeatima nastalim od oba NF koncentrata su bile ispod MDK. Kod praktičnih aplikacija, upravljanje koncentracijom organske materije bi moglo biti od presudnog uticaja za obezbeđivanje efikasnosti uklanjanja jona arsena.

Separacija amonijum jona je bila uspešna u odnosu na MDK po direktivi Evropske unije u eksperimentu sa tretmanom NF koncentrata iz regiona Zrenjanina. U permeatima nastalim preradom NF koncentrata iz regiona Kikinde sadržaj amonijum jona je veći od MDK. Međutim, pošto je konceptualno predviđeno da se nastali permeat meša sa NF permeatom iz prerade bunarske vode, očekivano je da će sadržaj amonijum jona svakako biti u okvirima zahteva evropskih standarda.

Koncentracija jona natrijuma u permeatima iz serije NFCP je značajno manja od maksimalno dozvoljene u pijaćoj vodi po važećim normama.

Tretman NF koncentrata tangencijalnom nanofiltracijom obezbeđuje pri fluksevima permeata od ~ 30 L/h·m² prinos od $\sim 35\%$ pijaće vode u odnosu na količinu koncentrata dobijenog na industrijskom NF uređaju. Na taj način, primenjen tehnološki postupak ima značajnu ulogu u zaštiti resursa podzemnih voda pošto omogućava dobijanje veće količine pijaće vode uz manji utrošak bunarske vode. Prerada NF koncentrata bi smanjila hidraulička i kvantitativna opterećenja postrojenja za tretman sekundarnog koncentrata zbog smanjene količine otpadne vode.

Separacija visokih koncentracija jona metala i amonijum jona, prikazana eksperimentima serije NFWP, se odvijala različitom efikasnošću u zavisnosti od prirode jona, MWCO primenjenih membrana, hidrauličkih uslova i koncentracije doziranja helatnih agenasa.

Dominantna uloga finoće filtracije kombinacije NF membrana je naročito izražena kod separacije ukupno rastvorenih soli. Uticaj nastalih kompleksa EDTA sa jonima metala se primećuje jedino kod eksperimenata sa konfiguracijom membrana NF3-70, gde se dobijaju efikasnosti uklanjanja soli $\sim 5\%$ niže od odgovarajućih efikasnosti u eksperimentu bez doziranja Na4EDTA. Efikasnost uklanjanja ukupnih soli se može prikazati nizom MWCO 200 Da > 217 Da > 250 Da.

Uticaj prisustva helatnih agenasa na izdvajanje ukupnog organskog ugljenika je najmanji kod konfiguracije NF3-90 uz doziranje rastvora limunske kiseline. Prisustvo dodatih organskih materija u influentu se reflektuje na smanjenju efikasnosti separacije TOC-a, pri čemu su dobijene vrednosti u permeatima manje od vrednosti za TOC u bunarskoj vodi. Niz uklanjanja TOC-a je MWCO 200 Da > 250 Da > 217 Da.

Joni amonijaka očigledno učestvuju u stvaranju hemijskih veza kako sa jonima CA, tako i sa jonima EDTA. U eksperimentima bez doziranja helatnih agenasa uočene su male razlike, od svega $\sim 15\%$ u prosečnoj efikasnosti separacije NH_4^+ konfiguracijama NF3-90 ($\sim 85\%$) i NF90-70-90 ($\sim 70\%$), dok NF3-70 uklanja prosečno $\sim 20\%$ amonijum jona, što je uslovljeno atomskim radijusom amonijum jona.

Uz dodatak rastvora CA efikasnost kod NF3-90 i NF3-70 se ne menja značajno. Zabeležene su značajne promene u afinitetu konfiguracije NF90-70-90 prema separaciji amonijum jona pri dodatku 0,2 mol/h CA gde je efikasnost uklanjanja prosečno smanjena za $\sim 50\%$, verovatno zbog sinteze citrata koji su prostorno masivni. Uz doziranje 0,1 mol/h i 0,3 mol/h CA nastala su jedinjenja sa amonijum jonom koja se efikasnije uklanjaju od samog NH_4^+ . Niz uklanjanja amonijum jona uz doziranje CA je MWCO 200 Da > 217 Da > 250 Da. Aminopolikarboksilni helatni agens izaziva nastanak jedinjenja sa amonijum jonom koja se podjednako efikasnošću od $\sim 70\%$ uklanjaju konfiguracijama NF3-90 i NF90-70-90. Kombinacija membrana NF3-70 uz doziranje rastvora Na4EDTA pokazuje efikasnost separacije amonijum jona jednaku eksperimentima u kojima je doziran rastvor CA. Relacija zavisnosti uklanjanja amonijum jona uz doziranje Na4EDTA je MWCO 200 Da = 217 Da > 250 Da.

Konfiguracija membrana NF3-90 je izuzetno pogodna za separaciju jona gvožđa i jona mangana bez razlike u odnosu na doziranje rastvora CA i Na4EDTA. Razdvajanja ovih jona na membranskim konfiguracijama sa višim MWCO pokazuju intenzivnije izdvajanje jona gvožđa konfiguracijom NF90-70-90, kako uz dodatak CA, tako i uz dodatak Na4EDTA. Izraženija separacija jona mangana pri MWCO od 217 Da je zabeležena prilikom

doziranja 0,2 mol/h i 0,3 mol/h CA i svim primenjenim koncentracijama doziranja Na₄EDTA. Retencija jona gvožđa je najmanje izražena kod konfiguracije NF3-70 gde doziranje helatnih agenasa ima negativan uticaj zbog stvaranja voluminoznih koordinacionih jedinjenja koja se ne mogu separisati pri MWCO od 250 Da. Svakako da je mehanizam izdvajanje kompleksnih jedinjenja jona gvožđa i jona mangana na nanofiltracionim membranama u retentat veoma složen i nije zasnovan isključivo na razdvajanju po veličini već i elektrostatičke sile imaju značajnu ulogu.

Separacija kalcijuma (II) iz bunarske vode sa i bez doziranja organskih jedinjenja je visoko efikasno pri MWCO od 200 Da. Za razliku od konstatacija za mehanizam separacije jona Fe i Mn, izdvajanje jona kalcijuma u hidratisanom obliku ili u varijantama sa organskim ligandima isključivo zavisi od veličine čestica i uslovljeno je dimenzijom filtracionih pora. Unutar uzanog opsega od 10% uočljivo je povećanje retencije jona Ca(II) pri MWCO od 217 Da uz doziranje rastvora limunske kiseline i smanjenje izdvajanja pri MWCO od 250 Da uz dodatak Na₄EDTA.

Iako je priroda Ca(II) i Mg(II) jona slična, rezultati pokazuju potpuno različito razdvajanje ovih jona na nanofiltracionim membranama. Naime, separacija po veličini čestica je izražena jedino pri MWCO od 250 Da, i to, bez značajnog uticaja doziranja CA i uz smanjenje efikasnosti izdvajanja pri dodatku Na₄EDTA. Jedino kod ovih eksperimenata, sa konfiguracijom membrana NF3-70, došlo je do porasta efikasnosti separacije jona magnezijuma sa porastom pogonske sile. U eksperimentima sa konfiguracijom NF3-90 povećanjem TMP-a ξ_{Mg} je gotovo konstantna i iznosi ~5% u odnosu na doziranje limunske kiseline i/ili Na₄EDTA. Primenom konfiguracije membrana NF90-70-90 dobijeni su najmanje koherentne vrednosti ξ_{Mg} bez obzira na prirodu dodatog helatnog agensa. Pri MWCO od 250 Da se prepliću mehanizmi separacije čestica Mg(II) po veličini i elektrostatički uticaji. Međutim, kod membranske kombinacije sa MWCO od 217 Da očigledno dominiraju elektrostatičke zavisnosti.

Izuzimanje po veličini je bilo dominantno za ispitivane membrane, čime bi se mogle svrstati u „tight“ ultrafiltracione membrane, posebno pri nižim fluksevima. Takođe, pokazano je da je elektrostatička repulzija istovremeno sa razdvajanjem po dimenzijama bila važna za separacioni mehanizam ispitivanih membrana što ih može klasifikovati u „loose“ RO membrane.

Dobijeni poluindustrijski rezultati su praktično primenjivi u velikoj skali za pripremu pijaće vode kako iz dubokih, tako i iz plitkih akvifera. Primena prikazanih rezultata u pripremi vode za piće od vode dubokih izdani uz značajne uštede resursa je namenjena prvenstveno lokacijama u panonskom basenu. Tretman bunarske vode plitkih izdani je pogodan posebno zbog dodatka organskih kompleksirajućih agenasa koji supstituišu uobičajene postupke deferizacije i demanganizacije i na taj način znatno smanjuju kako investicione, tako i eksploatacione troškove postrojenja.

Rezultati rada su osnova za buduća istraživanja mehanizama nakupljanja prirodnih organskih materija i jona arsena, gvožđa, mangana, kalcijuma i magnezijuma na površini nanofiltracionih membrana koji izazivaju zaprljanost membrana i narušavanje filtracionih karakteristika.

Rezultati dobijeni u okviru disertacije ukazuju da savremene tehnološke operacije pripreme pijaće vode imaju izuzetan značaj i uticaj na očuvanje skromnih resursa podzemnih voda. Tangencijalna nanofiltracija je pretpostavka za očuvanje ljudskog zdravlja, zaštitu, unapređenje i integralno upravljanje životnom sredinom, posebno prilikom slučajnih ili namernih akcidenata. Veliki broj hemijskih jedinjenja štetnih po ljudsko zdravlje je moguće separirati iz influenta, što daje značaj univerzalnosti nanofiltracije u odnosu na širok spektar prirodnih i antropogenih konstituenata podzemnih voda. Dobijanje vode bezbedne za čovečanstvo, takođe, sve više dobija na značaju u proizvodnji zdravstveno bezbedne hrane, u aplikaciji melioracionih tehnika, ekonomskom benefitu, harmonizaciji nacionalnog sa zakonodavstvom najrazvijenijih država i sprovođenju osnovnih principa zaštite akvatičnih sistema u skladu sa principima održivosti.

5. LITERATURA

- [1] D. Polomčić, Z. Stevanović, D. Bajić, B. Hajdin, V. Ristić Vakanjac, P. Dokmanović, S. Milanović, Vodosnabdevanje i održivo upravljanje podzemnim vodnim resursima u Srbiji, *Vodoprivreda*, 44 (2012) 225-231.
- [2] B. Dalmacija, Strategija vodosnabdevanja i zaštite voda u AP Vojvodini, in: Pokrajinski sekretarijat za nauku i tehnološki razvoj, Departman za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, (2009), pp. 248.
- [3] R. Monastersky, Anthropocene: The human age, *Nature* 519 (2015) 144–147.
- [4] B. International, Predinvesticioni program vodosnabdevanja fekalne i kišne kanalizacije grada Kikinde, period do nastupajuće 2025. God. (tehno-ekonomski pokazatelji), in: Beograd, (2008).
- [5] M. Krneta, D. Babac, P. Gunjić, P. Babac, P. Mijanović, S. Vuković, T. Kisić, M. Milovanović, V. Bukor, Z. Pavlović, O. Anđelić, Vodosnabdevanje Bačke Palanke Juče- danas-sutra, (2004) Javno komunalno preduzeće "Komunalprojekt", Bačka Palanka.
- [6] S.I. SRJ, Pravilniko higijenskoj ispravnosti vode za piće br. 42/98 i 44/99, in: Beograd, (1999).
- [7] Iron bacteria, in: C. Stearns (Ed.) *Problems organisms in water: Identification and treatment*, American Water Works Association, Denver, (2004), pp. 7-16.
- [8] M. Kukučka, N. Kukučka, Fizičko-hemijski sastav svetskih prirodnih voda, Tehnološko-metalurški fakultet, EnviroTech, Beograd, (2013).
- [9] L. Yang, X. Li, Z. Chu, Y. Ren, J. Zhang, Distribution and genetic diversity of the microorganisms in the biofilter for the simultaneous removal of arsenic, iron and manganese from simulated groundwater, *Bioresour. Technol.*, 156 (2014) 384-388.
- [10] H.M. El-Naggar, Development of low-cost technology for the removal of iron and manganese from ground water in siwa oasis, *J Egypt Public Health Assoc*, 85 (2010) 169-188.
- [11] K.S. Nitzsche, P. Weigold, T. Lösekann-Behrens, A. Kappler, S. Behrens, Microbial community composition of a household sand filter used for arsenic, iron, and manganese removal from groundwater in Vietnam, *Chemosphere*, 138 (2015) 47-59.
- [12] K. Vaaramaa, J. Lehto, Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange, *Desalination*, 155 (2003) 157-170.
- [13] S.S. Tahir, N. Rauf, Removal of Fe(II) from the wastewater of a galvanized pipe manufacturing industry by adsorption onto bentonite clay, *Journal of Environmental Management*, 73 (2004) 285-292.
- [14] S. Chaturvedi, P.N. Dave, Removal of iron for safe drinking water, *Desalination*, 303 (2012) 1-11.
- [15] M. Scholz, Chapter 16 - Iron and Manganese Removal, in: M. Scholz (Ed.) *Wetlands for Water Pollution Control (Second Edition)*, Elsevier, (2016), pp. 107-109.
- [16] J.H. Potgieter, S.S. Potgieter-Vermaak, J. Modise, N. Basson, Removal of Iron and Manganese from Water with a High Organic Carbon Loading. Part II: The Effect of Various Adsorbents and Nanofiltration Membranes, *Water, Air, Soil Pollut.*, 162 61-70.
- [17] B. Al-Rashdi, C. Somerfield, N. Hilal, Heavy Metals Removal Using Adsorption and Nanofiltration Techniques, *Separation & Purification Reviews*, 40 (2011) 209-259.
- [18] Pawlak Z., Zak S., Z. L., Removal of Hazardous Metals from Groundwater by Reverse Osmosis *Polish Journal of Environmental Studies*, 15 (2006) 579-583.
- [19] H.S. Ewart, A. Klip, Hormonal regulation of the Na(+)-K(+)-ATPase: mechanisms underlying rapid and sustained changes in pump activity, *Am J Physiol*, 269 (1995) C295-311.
- [20] T.L. Schlenker, Sodium in Drinking Water, Public Health Madison and Dane County, (2009).
- [21] M. Kukučka, Određivanje fizičko-hemijskog sastava podzemnih voda grada Kikinde, in: Envirotech, Kikinda, (2009).

- [22] K. Popper, R.J. Bouthilet, V. Slamecka, Ion-Exchange Removal of Sodium Chloride from Water with Calcium Hydroxide as Recoverable Regenerant, *Science*, 141 (1963) 1038-1039.
- [23] H.S. Ghaziaskar, J. Razavizade, K.F. Zare, Hydrolysis and oxidation of sodium toluene sulfonate in sub-/supercritical water in the presence of CO₂ or H₂O₂, *The Journal of Supercritical Fluids*, 107 (2016) 61-68.
- [24] W. Li, B. Van der Bruggen, P. Luis, Integration of reverse osmosis and membrane crystallization for sodium sulphate recovery, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 85 (2014) 57-68.
- [25] R.S. Gawaad, S.K. Sharma, S.S. S., Comparative study of nano and RO membrane for sodium sulphate recovery from industrial waste water, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 6 (2011) 1-6.
- [26] EPA Secondary Maximum Contaminant Levels: A Strategy for Drinking Water Quality and Consumer Acceptability, (2015).
- [27] A. Azoulay, P. Garzon, M.J. Eisenberg, Comparison of the Mineral Content of Tap Water and Bottled Waters, *Journal of General Internal Medicine*, 16 (2001) 168-175.
- [28] G.F. Combs, Geological impacts on nutrition, in: O. Selenius, B.J. Alloway, J.A. Centeno, R.B. Finkleman, R. Fuge, U. Lindh, Pauline, P., P.L. Smedley (Eds.) *Essentials of Medical Geology*, Elsevier Academic Press, London, (2005), pp. 812.
- [29] Skipton O. Sheron, D.I. Bruce, *Drinking Water: Hard Water (Calcium and Magnesium)*, in: *NebGuide*, (2009).
- [30] S. Zhao, G. Huang, G. Cheng, Y. Wang, H. Fu, Hardness, COD and turbidity removals from produced water by electrocoagulation pretreatment prior to Reverse Osmosis membranes, *Desalination*, 344 (2014) 454-462.
- [31] J.-S. Park, J.-H. Song, K.-H. Yeon, S.-H. Moon, Removal of hardness ions from tap water using electromembrane processes, *Desalination*, 202 (2007) 1-8.
- [32] S.E.H. Comstock, T.H. Boyer, Combined magnetic ion exchange and cation exchange for removal of DOC and hardness, *Chem. Eng. J.*, 241 (2014) 366-375.
- [33] B. Van der Bruggen, K. Everaert, D. Wilms, C. Vandecasteele, Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation, *Journal of Membrane Science*, 193 (2001) 239-248.
- [34] C. Liu, L. Shi, R. Wang, Crosslinked layer-by-layer polyelectrolyte nanofiltration hollow fiber membrane for low-pressure water softening with the presence of SO₄²⁻ in feed water, *Journal of Membrane Science*, 486 (2015) 169-176.
- [35] S.-J. Seo, H. Jeon, J.K. Lee, G.-Y. Kim, D. Park, H. Nojima, J. Lee, S.-H. Moon, Investigation on removal of hardness ions by capacitive deionization (CDI) for water softening applications, *Water Res.*, 44 (2010) 2267-2275.
- [36] M.N. Sepehr, K. Yetilmezsoy, S. Marofi, M. Zarrabi, H.R. Ghaffari, M. Fingas, M. Foroughi, Synthesis of nanosheet layered double hydroxides at lower pH: Optimization of hardness and sulfate removal from drinking water samples, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (2014) 2786-2800.
- [37] S.I. Amer, Simplified removal of chelated metals, *Metal Finishing*, 102 (2004) 36-40.
- [38] J.L. Pierre, I. Gautier-Luneau, Iron and citric acid: A fuzzy chemistry of ubiquitous biological relevance, *Biometals*, 13 (2000) 91-96.
- [39] G.D. Sadler, P.A. Murphy, pH and titratable acidity, in: N.N. Nielsen (Ed.) *Food analysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, (2003), pp. 207-226.
- [40] J.P. Glusker, Citrate conformation and chelation: enzymic implications, *Acc. Chem. Res.*, 13 (1980) 345-352.
- [41] L.O. Tiffin, Iron translocation II. Citrate/iron ratios in plant stem exsudates, *Plant Physiology*, 41 (1966) 515-518.

- [42] A. Pichi, G. Scholz, K. Seifert, Effect of nicotianamine on iron uptake and citrate accumulation in two genotypes of tomato, *Lycopersicon esculentum* Mill, *Journal of Plant Physiology*, 137 (1991) 323-326.
- [43] H.G. Parkes, R.E. Allen, A. Furst, D.R. Blake, M.C. Grootveld, Speciation of non-transferrin-bound iron ions in synovial fluid from patients with rheumatoid arthritis by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 9 (1991) 29-32.
- [44] D.L. Bakkeren, C.M.H. De Jeu-Jaspars, C. Van Der Heul, H.G. Van Eijk, Analysis of iron-binding components in the low molecular weight fraction of rat reticulocyte cytosol, *Int. J. Biochem.*, 17 (1985) 925-930.
- [45] J.L. Pierre, M. Fontecave, Iron and activated oxygen species in biology: The basic chemistry, *Biometals*, 12 (1999) 195-199.
- [46] J.J. Villafranca, A.S. Mildvan, The Mechanism of Aconitase Action: III. DETECTION AND PROPERTIES OF ENZYME-METAL-SUBSTRATE AND ENZYME-METAL-INHIBITOR BRIDGE COMPLEXES WITH MANGANESE(II) AND IRON(II) *The Journal of Biological Chemistry*, 247 (1972) 3454-3463.
- [47] I. Shweky, A. Bino, D.P. Goldberg, S.J. Lippard, Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Two Dinuclear Iron(III) Citrate Complexes, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 5161-5162.
- [48] G.R. Willey, U. Somasunderam, D.R. Aris, W. Errington, Ge(IV)-citrate complex formation: synthesis and structural characterisation of GeCl₄(bipy) and GeCl(bipy)(Hcit) (bipy=2,2'-bipyridine, H₄cit=citric acid), *Inorg. Chim. Acta*, 315 (2001) 191-195.
- [49] M. Kakihana, M. Tada, M. Shiro, V. Petrykin, M. Osada, Y. Nakamura, Structure and Stability of Water Soluble (NH₄)₈[Ti₄(C₆H₄O₇)₄(O₂)₄]-8H₂O, *Inorg. Chem.*, 40 (2001) 891-894.
- [50] M. Tsaramyrsi, D. Kavousanaki, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Salifoglou, Systematic synthesis, structural characterization, and reactivity studies of vanadium(V)-citrate anions [VO₂(C₆H₆O₇)]₂²⁻, isolated from aqueous solutions in the presence of different cations, *Inorg. Chim. Acta*, 320 (2001) 47-59.
- [51] M. Kourgiantakis, M. Matzapetakis, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Salifoglou, Lead-citrate chemistry. Synthesis, spectroscopic and structural studies of a novel lead(II)-citrate aqueous complex, *Inorg. Chim. Acta*, 297 (2000) 134-138.
- [52] J. Flanagan, W.P. Griffith, A.C. Skapski, R.W. Wiggins, The X-ray crystal structure of K₂[MoO(O₂)₂(O₇C₆H₆)] · 12·3H₂O, the first isolated citrate complexes, *Inorg. Chim. Acta*, 96 (1985) L23-L24.
- [53] M. Matzapetakis, N. Karligiano, A. Bino, M. Dakanali, C.P. Raptopoulou, V. Tangoulis, A. Terzis, J. Giapintzakis, A. Salifoglou, Manganese Citrate Chemistry: Syntheses, Spectroscopic Studies, and Structural Characterizations of Novel Mononuclear, Water-Soluble Manganese Citrate Complexes, *Inorg. Chem.*, 39 (2000) 4044-4051.
- [54] H.L. Carrell, J.P. Glusker, Manganous citrate decahydrate, *Acta Crystallographica Section B*, 29 (1973) 638-640.
- [55] Y.-F. Deng, Z.-H. Zhou, H.-L. Wan, S.W. Ng, [Delta]-Aqua-S-citrate(2-)manganese(II), *Acta Crystallographica Section E*, 59 (2003) m310-m312.
- [56] P. Aedelroth, K. Lindberg, L.-E. Andreasson, Studies of Ca²⁺ Binding in Spinach Photosystem II Using ⁴⁵Ca²⁺, *Biochemistry*, 34 (1995) 9021-9027.
- [57] W. Wang, X. Zhang, F. Chen, C. Ma, C. Chen, Q. Liu, D. Liao, L. Li, Homo- and hetero-metallic manganese citrate complexes: Syntheses, crystal structures and magnetic properties, *Polyhedron*, 24 (2005) 1656-1668.
- [58] C.J. Milne, D.G. Kinniburgh, W.H. van Riemsdijk, E. Tipping, Generic NICA-Donnan Model Parameters for Metal-Ion Binding by Humic Substances, *Environmental Science & Technology*, 37 (2003) 958-971.
- [59] Q. Li, M. Elimelech, Organic Fouling and Chemical Cleaning of Nanofiltration Membranes: Measurements and Mechanisms, *Environmental Science & Technology*, 38 (2004) 4683-4693.

- [60] E.T. Tipper, J. Gaillardet, P. Louvat, F. Capmas, A.F. White, Mg isotope constraints on soil pore-fluid chemistry: Evidence from Santa Cruz, California, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74 (2010) 3883-3896.
- [61] C. Oviedo, J. Rodríguez, EDTA: the chelating agent under environmental scrutiny, *Quim. Nova*, 26 (2003) 901-905.
- [62] L. Suárez, M.A. Díez, R. García, F.A. Riera, Recovery of Na₄EDTA from aqueous solutions using nanofiltration, *Sep. Purif. Technol.*, 118 (2013) 144-150.
- [63] S.J.S. Flora, V. Pachauri, Chelation in Metal Intoxication, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7 (2010) 2745.
- [64] S. Ahrland, Å. Dahlgren, I. Persson, Stabilities and Hydrolysis of Some Iron(III) and Manganese(III) Complexes with Chelating Ligands, *Acta Agriculturae Scandinavica*, 40 (1990) 101-111.
- [65] I. Robles, T. Serrano, J.J. Pérez, G. Hernández, S. Solís, R. García, T. Pi, E. Bustos, Influence of EDTA on the Electrochemical Removal of Mercury (II) in Soil from San Joaquín, Querétaro, México, *Journal of the Mexican Chemical Society*, 58 (2014) 332-338.
- [66] J. Oakes, E.G. Smith, Structure of Mn-EDTA²⁻ complex in aqueous solution by relaxation nuclear magnetic resonance, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 77 (1981) 299-308.
- [67] Y. Yoshino, A. Ouchi, Y. Tsunoda, M. Kojima, MANGANESE (III) COMPLEXES WITH ETHYLENEDIAMINETETRAACETIC ACID, *Can. J. Chem.*, 40 (1962) 775-783.
- [68] J.M. Santana-Casiano, M. González-Dávila, M.J. Rodríguez, F.J. Millero, The effect of organic compounds in the oxidation kinetics of Fe(II), *Mar. Chem.*, 70 (2000) 211-222.
- [69] G.N. Berestovsky, A.A. Kataev, A.A. Grinevich, A slow calcium-binding Mg-EDTA buffer for intracellular perfusion, *BIOPHYSICS*, 52 (2007) 298-300.
- [70] M. Fujii, A.C.Y. Yeung, T.D. Waite, Competitive Effects of Calcium and Magnesium Ions on the Photochemical Transformation and Associated Cellular Uptake of Iron by the Freshwater Cyanobacterial Phytoplankton *Microcystis aeruginosa*, *Environmental Science & Technology*, 49 (2015) 9133-9142.
- [71] R.P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, Oxford University Press, Oxford, (1991).
- [72] S.-T. Pei, S. Jiang, Y.-R. Liu, T. Huang, K.-M. Xu, H. Wen, Y.-P. Zhu, W. Huang, Properties of Ammonium Ion–Water Clusters: Analyses of Structure Evolution, Noncovalent Interactions, and Temperature and Humidity Effects, *The Journal of Physical Chemistry A*, 119 (2015) 3035-3047.
- [73] EFSA (European Food Safety Authority), 16 pp. doi:, Health risk of ammonium released from water filters, *EFSA Journal* 10 (2012) 16.
- [74] J. Deak, I. Forizs, É. Deseo, E. Hertlendi, Origin of groundwater and dissolved ammonium in SE Hungary: Evaluation by environmental isotopes, in: H.E. Peters NE, Leibundgut Ch, Tase N, Walling DE (Ed.) *Tracers in Hydrology*, Yokohama, (1993).
- [75] V. Smil, *Cycles of Life*, Scientific American Library, New York, (2000).
- [76] P.M. Vitousek, J.D. Aber, R.W. Howarth, G.E. Likens, P.A. Matson, D.W. Schindler, W.H. Schlesinger, D.G. Tilman, HUMAN ALTERATION OF THE GLOBAL NITROGEN CYCLE: SOURCES AND CONSEQUENCES, *Ecological Applications*, 7 (1997) 737-750.
- [77] H. Abu Hasan, S.R. Sheikh Abdullah, S.K. Kamarudin, N. Tan Kofli, N. Anuar, Kinetic evaluation of simultaneous COD, ammonia and manganese removal from drinking water using a biological aerated filter system, *Sep. Purif. Technol.*, 130 (2014) 56-64.
- [78] R. Boopathy, S. Karthikeyan, A. Mandal, G. Sekaran, Adsorption of ammonium ion by coconut shell-activated carbon from aqueous solution: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies, *Environ Sci Pollut Res*, 20 (2013) 533-542.
- [79] D. Kučić, M. Markić, F. Briški, Ammonium adsorption on natural zeolite (clinoptilolite): adsorption isotherms and kinetics modeling, *The Holistic Approach to Environment*, 2 (2012) 145-158.

- [80] M. Šiljeg, L. Foglar, M. Kukučka, The ground water ammonium sorption onto Croatian and Serbian clinoptilolite, *J. Hazard. Mater.*, 178 (2010) 572-577.
- [81] M. Zhang, H. Zhang, D. Xu, L. Han, D. Niu, L. Zhang, W. Wu, B. Tian, Ammonium removal from aqueous solution by zeolites synthesized from low-calcium and high-calcium fly ashes, *Desalination*, 277 (2011) 46-53.
- [82] D. Qu, D. Sun, H. Wang, Y. Yun, Experimental study of ammonia removal from water by modified direct contact membrane distillation, *Desalination*, 326 (2013) 135-140.
- [83] C.F. Hurtado, B. Cancino-Madariaga, Ammonia retention capacity of nanofiltration and reverse osmosis membranes in a non steady state system, to be use in recirculation aquaculture systems (RAS), *Aquacultural Engineering*, 58 (2014) 29-34.
- [84] N. Kukučka, Engineering design of nanofiltration modules for the reduction of organic matter and arsenic from the groundwater aquifer, in: *Environmental Engineering, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad*, (2013), pp. 152.
- [85] M.Đ. Kukučka, N.M. Kukučka, Groundwater nanofiltration process efficiency improvement with additional concentrate membrane treatment *Hemijska industrija*, (2015).
- [86] A. Matilainen, E.T. Gjessing, T. Lahtinen, L. Hed, A. Bhatnagar, M. Sillanpää, An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment, *Chemosphere*, 83 (2011) 1431-1442.
- [87] M. Kukučka, M. Habuda-Stanić, M. Šiljeg, Ground water treatment by nanofiltration - Pilot study in Kikinda Northern Serbia, in: *11th International Conference on Environmental Science and Technology, Chania, Crete, Greece*, (2009), pp. 649-655.
- [88] N. Kukučka, M. Kukučka, M. Pavlov, Upotreba nanofiltracije za prečišćavanje podzemne vode grada Kikinda – Pilot uređaj, in: *Prvi naučni skup "Zaštita životne sredine"*, Univerzitet Educons, Sremska Kamenica, (2011), pp. 5-10.
- [89] M. Kukučka, N. Kukučka, Effect of Extremely High Specific Flow Rates on the Ion- Exchange Resin Sorption Characteristics, in: A. Kilislioglu (Ed.) *Ion Exchange - Studies and Applications*, Intech, (2015), pp. 73-102.
- [90] M. Kukučka, N. Kukučka, M. Vojinović-Miloradov, Ž. Tomić, M. Šiljeg, A novel approach to determine a resin's sorption characteristics for the removal of natural organic matter and arsenic from groundwater, *Water Science & Technology: Water Supply*, 11 (2011) 726-736.
- [91] M. Čikara, M. Šiljeg, M. Kukučka, Pilot istraživanje korišćenja nanofiltracijskih membrana za obradu podzemnih voda Baranje., in: *Međunarodno savjetovanje o materijalima, tribologiji i recikliranju - Matrib Vela luka*, (2011).
- [92] D. Šmejkalová, A. Piccolo, M. Spiteller, Oligomerization of Humic Phenolic Monomers by Oxidative Coupling under Biomimetic Catalysis, *Environmental Science & Technology*, 40 (2006) 6955-6962.
- [93] F. Stevenson, *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions.*, in: John Wiley & Sons, New York, (1994).
- [94] A. Piccolo, The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science, in: *Advances in Agronomy*, Academic Press, (2002), pp. 57-134.
- [95] A. Piccolo, F.J. Stevenson, Infrared spectra of Cu²⁺ Pb²⁺ and Ca²⁺ complexes of soil humic substances, *Geoderma*, 27 (1982) 195-208.
- [96] M. Yan, Y. Lu, Y. Gao, M.F. Benedetti, G.V. Korshin, In-Situ Investigation of Interactions between Magnesium Ion and Natural Organic Matter, *Environmental Science & Technology*, 49 (2015) 8323-8329.
- [97] H. Ødegaard, S. Østerhus, E. Melin, B. Eikebrokk, NOM removal technologies – Norwegian experiences, *Drink Water Eng Sci Discuss*, 2 (2009) 161-187.
- [98] C.A. Murray, S.A. Parsons, Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes, *Chemosphere*, 54 (2004) 1017-1023.

- [99] F.J. Stevenson, K.M. Goh, Infrared spectra of humic acids and related substances, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35 (1971) 471-483.
- [100] G. Blair, R. Lefroy, L. Lisle, Soil carbon fractions based on their degree of oxidation, and the development of a carbon management index for agricultural systems, *Australian Journal of Agricultural Research*, 46 (1995) 1459-1466.
- [101] D.W. Anderson, J.J. Schoenaun, Soil humus fractions, in: M.R. Carter (Ed.) *Soil Sampling and Methods of Analysis*, CRC Press, Florida, (1993), pp. 391–395.
- [102] J.J. Rook, Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Water, *Water treatment and examination*, 23 (1974) 234-243.
- [103] Z. Xiangru, Which Drinking Water Disinfection Process Generates the Least Toxic DBP Mixture: Chlorination, Chloramination, Ozonation, or Chlorine Dioxide Treatment?, *Journal of Civil & Environmental Engineering*, 2 (2012).
- [104] H. Särkkä, M. Vepsäläinen, M. Sillanpää, Natural organic matter (NOM) removal by electrochemical methods — A review, *J. Electroanal. Chem.*, 755 (2015) 100-108.
- [105] M. Sillanpää, A. Matilainen, Chapter 6 - NOM Removal by Advanced Oxidation Processes, in: M. Sillanpää (Ed.) *Natural Organic Matter in Water*, Butterworth-Heinemann, (2015), pp. 159-211.
- [106] H.-C. Kim, B.A. Dempsey, Removal of organic acids from EfOM using anion exchange resins and consequent reduction of fouling in UF and MF, *Journal of Membrane Science*, 364 (2010) 325-330.
- [107] J. Shen, A.I. Schäfer, Factors affecting fluoride and natural organic matter (NOM) removal from natural waters in Tanzania by nanofiltration/reverse osmosis, *Sci. Total Environ.*, 527–528 (2015) 520-529.
- [108] M. Alborzfar, G. Jonsson, C. Grøen, Removal of natural organic matter from two types of humic ground waters by nanofiltration, *Water Res.*, 32 (1998) 2983-2994.
- [109] S.M. Serkiz, E.M. Perdue, Isolation of dissolved organic matter from the suwannee river using reverse osmosis, *Water Res.*, 24 (1990) 911-916.
- [110] P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Appl. Geochem.*, 17 (2002) 517-568.
- [111] D.G. Brookins, *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, (1988).
- [112] J.C. Ng, J. Wang, A. Shraim, A global health problem caused by arsenic from natural sources, *Chemosphere*, 52 (2003) 1353-1359.
- [113] C.H. Tseng, Blackfoot disease and arsenic: a never-ending story, *J Environ Sci Health C Environ Carcinog Ecotoxicol Rev*, 23 (2005) 55-74.
- [114] J. Emsley, *The elements of murder*, Oxford University Press, Oxford, (2005).
- [115] S.A. Ahmad, M.H. Khan, 2 - Ground Water Arsenic Contamination and Its Health Effects in Bangladesh, in: S.J.S. Flora (Ed.) *Handbook of Arsenic Toxicology*, Academic Press, Oxford, (2015), pp. 51-72.
- [116] M.M. Rahman, Z. Dong, R. Naidu, Concentrations of arsenic and other elements in groundwater of Bangladesh and West Bengal, India: Potential cancer risk, *Chemosphere*, 139 (2015) 54-64.
- [117] S. Datta, Chapter Three - Hydrological Aspects of Arsenic Contamination of Groundwater in Eastern India, in: L.S. Donald (Ed.) *Advances in Agronomy*, Academic Press, (2015), pp. 75-137.
- [118] P. Bhattacharya, A. Mukherjee, A.B. Mukherjee, Groundwater Arsenic in India: Source, Distribution, Effects and Alternate Safe Drinking Water Sources☆, in: *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, Elsevier, (2015).
- [119] D.D. Jovanović, K. Paunović, D.D. Manojlović, B. Jakovljević, Z. Rasic-Milutinović, B.P. Dojcinović, Arsenic in drinking water and acute coronary syndrome in Zrenjanin municipality, Serbia, *Environ. Res.*, 117 (2012) 75-82.

- [120] D. Jovanovic, Z. Rasic-Milutinovic, K. Paunovic, B. Jakovljevic, S. Plavsic, J. Milosevic, Low levels of arsenic in drinking water and type 2 diabetes in Middle Banat region, Serbia, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 216 (2013) 50-55.
- [121] M. Habuda-Stanić, M. Kuleš, B. Kalajdžić, Ž. Romić, Quality of groundwater in eastern Croatia. The problem of arsenic pollution, *Desalination*, 210 (2007) 157-162.
- [122] Ž. Romić, M. Habuda-Stanić, B. Kalajdžić, M. Kuleš, Arsenic distribution, concentration and speciation in groundwater of the Osijek area, eastern Croatia, *Appl. Geochem.*, 26 (2011) 37-44.
- [123] T. Rudnai, J. Sándor, M. Kádár, M. Borsányi, J. Béres, J. Métneki, G. Marácz, P. Rudnai, Arsenic in drinking water and congenital heart anomalies in Hungary, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 217 (2014) 813-818.
- [124] É. Sugár, E. Tatár, G. Záray, V.G. Mihucz, Field separation-based speciation analysis of inorganic arsenic in public well water in Hungary, *Microchem. J.*, 107 (2013) 131-135.
- [125] D. Melak, C. Ferreccio, D. Kalman, R. Parra, J. Acevedo, L. Pérez, S. Cortés, A.H. Smith, Y. Yuan, J. Liaw, C. Steinmaus, Arsenic methylation and lung and bladder cancer in a case-control study in northern Chile, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 274 (2014) 225-231.
- [126] A.E. Bardach, A. Ciapponi, N. Soto, M.R. Chaparro, M. Calderon, A. Briatore, N. Cadoppi, R. Tassara, M.I. Litter, Epidemiology of chronic disease related to arsenic in Argentina: A systematic review, *Sci. Total Environ.*, 538 (2015) 802-816.
- [127] J.A. Navoni, D. De Pietri, V. Olmos, C. Gimenez, G. Bovi Mitre, E. de Titto, E.C. Villaamil Lepori, Human health risk assessment with spatial analysis: Study of a population chronically exposed to arsenic through drinking water from Argentina, *Sci. Total Environ.*, 499 (2014) 166-174.
- [128] T.-C. Yeh, Y.-S. Tai, Y.-S. Pu, C.-H. Chen, Characteristics of arsenic-related bladder cancer: A study from Nationwide Cancer Registry Database in Taiwan, *Urological Science*, 26 (2015) 103-108.
- [129] S. Sengupta, O. Sracek, J.S. Jean, H.Y. Lu, C.H. Wang, L. Palcsu, C.C. Liu, C.H. Jen, P. Bhattacharya, Spatial variation of groundwater arsenic distribution in the Chianan Plain, SW Taiwan: Role of local hydrogeological factors and geothermal sources, *Journal of Hydrology*, 518, Part C (2014) 393-409.
- [130] K.A. Asante, T. Agusa, A. Subramanian, O.D. Ansa-Asare, C.A. Biney, S. Tanabe, Contamination status of arsenic and other trace elements in drinking water and residents from Tarkwa, a historic mining township in Ghana, *Chemosphere*, 66 (2007) 1513-1522.
- [131] J. Wurl, L. Mendez-Rodriguez, B. Acosta-Vargas, Arsenic content in groundwater from the southern part of the San Antonio-El Triunfo mining district, Baja California Sur, Mexico, *Journal of Hydrology*, 518, Part C (2014) 447-459.
- [132] L.M. Camacho, M. Gutiérrez, M.T. Alarcón-Herrera, M.d.L. Villalba, S. Deng, Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA, *Chemosphere*, 83 (2011) 211-225.
- [133] E.K. Mroczek, Contributions of arsenic and chloride from the Kawerau geothermal field to the Tarawera River, New Zealand, *Geothermics*, 34 (2005) 218-233.
- [134] T.W. Horton, J.A. Becker, D. Craw, P.O. Koons, C.P. Chamberlain, Hydrothermal arsenic enrichment in an active mountain belt: Southern Alps, New Zealand, *Chem. Geol.*, 177 (2001) 323-339.
- [135] T.J. Sorg, A.S.C. Chen, L. Wang, Arsenic species in drinking water wells in the USA with high arsenic concentrations, *Water Res.*, 48 (2014) 156-169.
- [136] Q. Yang, C.W. Culbertson, M.G. Nielsen, C.W. Schalk, C.D. Johnson, R.G. Marvinney, M. Stute, Y. Zheng, Flow and sorption controls of groundwater arsenic in individual boreholes from bedrock aquifers in central Maine, USA, *Sci. Total Environ.*, 505 (2015) 1291-1307.
- [137] M. Kukučka, N. Kukučka, M. Šiljeg, Influence of the extremely high specific flow rates on arsenic removal from groundwater using macroporous resin: A pilot plant study in Northern Serbia, in: T.D. Lekkas (Ed.) 12th International Conference on Environmental Science and technology, Rhodes, Greece, (2011), pp. 1014-1021.

- [138] E.U. Council, Council Directive 98/83 EC on the Quality of Water Intended for Human Consumption, in, Official Journal of the European Communities, (1998).
- [139] A. Zouboulis, I. Katsoyiannis, REMOVAL OF ARSENATES FROM CONTAMINATED WATER BY COAGULATION–DIRECT FILTRATION, *Separation Science & Technology*, 37 (2002) 2859.
- [140] L. Yan, H. Yin, S. Zhang, F. Leng, W. Nan, H. Li, Biosorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solution by *Acidithiobacillus ferrooxidans* BY-3, *J. Hazard. Mater.*, 178 (2010) 209-217.
- [141] J. Gregor, Arsenic removal during conventional aluminium-based drinking-water treatment, *Water Res.*, 35 (2001) 1659-1664.
- [142] V. Pallier, G. Feuillade-Cathalifaud, B. Serpaud, J.-C. Bollinger, Effect of organic matter on arsenic removal during coagulation/flocculation treatment, *J. Colloid Interface Sci.*, 342 (2010) 26-32.
- [143] S.R. Wickramasinghe, B. Han, J. Zimbron, Z. Shen, M.N. Karim, Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh, *Desalination*, 169 (2004) 231-244.
- [144] B.F. Urbano, B.L. Rivas, F. Martinez, S.D. Alexandratos, Water-insoluble polymer–clay nanocomposite ion exchange resin based on N-methyl-d-glucamine ligand groups for arsenic removal, *React. Funct. Polym.*, 72 (2012) 642-649.
- [145] S. Padungthon, M. German, S. Wiriathamcharoen, A.K. SenGupta, Polymeric anion exchanger supported hydrated Zr(IV) oxide nanoparticles: A reusable hybrid sorbent for selective trace arsenic removal, *React. Funct. Polym.*, 93 (2015) 84-94.
- [146] M. Yazdani, T. Tuutijärvi, A. Bhatnagar, R. Vahala, Adsorptive removal of arsenic(V) from aqueous phase by feldspars: Kinetics, mechanism, and thermodynamic aspects of adsorption, *J. Mol. Liq.*, 214 (2016) 149-156.
- [147] S. Lata, S.R. Samadder, Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review, *Journal of Environmental Management*, 166 (2016) 387-406.
- [148] X.-J. Gong, W.-G. Li, D.-Y. Zhang, W.-B. Fan, X.-R. Zhang, Adsorption of arsenic from micro-polluted water by an innovative coal-based mesoporous activated carbon in the presence of co-existing ions, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 102 (2015) 256-264.
- [149] R.S. Harisha, K.M. Hosamani, R.S. Keri, S.K. Nataraj, T.M. Aminabhavi, Arsenic removal from drinking water using thin film composite nanofiltration membrane, *Desalination*, 252 (2010) 75-80.
- [150] F.-f. Chang, W.-j. Liu, X.-m. Wang, Comparison of polyamide nanofiltration and low-pressure reverse osmosis membranes on As(III) rejection under various operational conditions, *Desalination*, 334 (2014) 10-16.
- [151] R.Y. Ning, Arsenic removal by reverse osmosis, *Desalination*, 143 (2002) 237-241.
- [152] A. Gholami, A.R. Moghadassi, S.M. Hosseini, S. Shabani, F. Gholami, Preparation and characterization of polyvinyl chloride based nanocomposite nanofiltration-membrane modified by iron oxide nanoparticles for lead removal from water, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 1517-1522.
- [153] J. Wu, O.D. Simmons Iii, M.D. Sobsey, Uncertainty analysis of the recovery of hollow-fiber ultrafiltration for multiple microbe classes from water: A Bayesian approach, *J. Microbiol. Methods*, 93 (2013) 161-167.
- [154] I. Petrinic, J. Korenak, D. Povodnik, C. Hélix-Nielsen, A feasibility study of ultrafiltration/reverse osmosis (UF/RO)-based wastewater treatment and reuse in the metal finishing industry, *Journal of Cleaner Production*, 101 (2015) 292-300.
- [155] M.A. Sari, S. Chellam, Surface water nanofiltration incorporating (electro) coagulation–microfiltration pretreatment: Fouling control and membrane characterization, *Journal of Membrane Science*, 437 (2013) 249-256.
- [156] R. Rosberg, Ultrafiltration (new technology), a viable cost-saving pretreatment for reverse osmosis and nanofiltration — A new approach to reduce costs, *Desalination*, 110 (1997) 107-113.

- [157] A.F. Corral,U. Yenal,R. Strickle,D. Yan,E. Holler,C. Hill,W.P. Ela, R.G. Arnold, Comparison of slow sand filtration and microfiltration as pretreatments for inland desalination via reverse osmosis, *Desalination*, 334 (2014) 1-9.
- [158] Y.C. Woo,J.J. Lee,L.D. Tijing,H.K. Shon,M. Yao, H.-S. Kim, Characteristics of membrane fouling by consecutive chemical cleaning in pressurized ultrafiltration as pre-treatment of seawater desalination, *Desalination*, 369 (2015) 51-61.
- [159] R. Bergman, Reverse osmosis and nanofiltration, in, American Water Works Association, Denver, (2007).
- [160] Compendium of Chemical Terminology - the Gold Book, second ed., International Union of Pure and Applied Chemistry, (1997).
- [161] H. Saitua,R. Gil, A.P. Padilla, Experimental investigation on arsenic removal with a nanofiltration pilot plant from naturally contaminated groundwater, *Desalination*, 274 (2011) 1-6.
- [162] R. Levenstein,D. Hasson, R. Semiat, Utilization of the Donnan effect for improving electrolyte separation with nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 116 (1996) 77-92.
- [163] A.G. Tony Fane,Rong Wang, Y. Jia., Membrane Technology: Past, Present and Future. , in: Lawrence K. Wang, Jiaping Paul Chen, Yung-Tse Hung, N.K. Shamas. (Eds.) *Membrane and Desalination Technologies*, Humana Press, (2011).
- [164] S. Sourirajan, Mechanism of Demineralization of Aqueous Sodium Chloride Solutions by Flow, under Pressure, through Porous Membranes, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 2 (1963) 51-55.
- [165] N. Kishizawa,K. Tsuzuki, M. Hayatsu, Low pressure multi-stage RO system developed in “Megaton Water System” for large-scaled SWRO plant, *Desalination*, 368 (2015) 81-88.
- [166] A. Altaee, N. Hilal, High recovery rate NF–FO–RO hybrid system for inland brackish water treatment, *Desalination*, 363 (2015) 19-25.
- [167] D. Norberg,S. Hong,J. Taylor, Y. Zhao, Surface characterization and performance evaluation of commercial fouling resistant low-pressure RO membranes, *Desalination*, 202 (2007) 45-52.
- [168] X. Huang,G.R. Guillen, E.M.V. Hoek, A new high-pressure optical membrane module for direct observation of seawater RO membrane fouling and cleaning, *Journal of Membrane Science*, 364 (2010) 149-156.
- [169] R. Rautenbach,T. Linn, L. Eilers, Treatment of severely contaminated waste water by a combination of RO, high-pressure RO and NF — potential and limits of the process, *Journal of Membrane Science*, 174 (2000) 231-241.
- [170] W.J. Conlon, Pilot field test Data for prototype ultra low pressure reverse osmosis elements, *Desalination*, 56 (1985) 203-226.
- [171] P. Eriksson, Nanofiltration extends the range of membrane filtration, *Environ. Prog.*, 7 (1988) 58-62.
- [172] R.W. Baker, *Membrane technology and applications*, John Wiley & Sons Ltd, New York, (2004).
- [173] J. Ren, R. Wang., Preparation of Polymeric Membranes, in: K. L. Wang, J. P. Chen, Y.-T. Hung, N.K. Shamas. (Eds.) *Membrane and Desalination Technologies; Handbook of environmental engineering.* , (2011).
- [174] W.J. Lau,A.F. Ismail,N. Misdan, M.A. Kassim, A recent progress in thin film composite membrane: A review, *Desalination*, 287 (2012) 190-199.
- [175] H. Strathmann, *Handbook of industrial membrane technology*, in: M. Porter (Ed.) *Synthetic membranes and their preparation*, Noyes Data Corporation Park Ridge, New Jersey, , (1990), pp. 1–60.
- [176] R.I. Petersen, J.E. Cadotte, Thin film composite reverse osmosis membranes, in: M. Porter (Ed.) *Handbook of industrial membrane technology*, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey (1990), pp. 307–348.

- [177] P.W. Morgan, Condensation polymers: by interfacial and solution methods, in: *Polymer Reviews*, Wiley, New York, (1965), pp. 19-64.
- [178] S.A. Stern, T. F. Sinclair, P. J. Gareis, N. P. Vahldieck, P.H. Mohr., Helium recovery by permeation, *Ind. Eng. Chem.*, 57 (1965) 49-60.
- [179] A. I. Schäfer, A. G. Fane, T.D. Waite., Nanofiltration – principles and applications, in, Elsevier, Oxford, (2005).
- [180] L.K. Keong, Feed spacer of spiral wound membrane module for nanofiltration and reverse osmosis: modeling, simulation and design, in, Universiti Sains Malaysia, (2007).
- [181] D. Bray, Reverse osmosis purification apparatus, in, (1968).
- [182] EPA, Membrane filtration guidance manual, in, United States Environmental Protection Agency (2005).
- [183] M. Pontié, H. Dach, J. Leparç, M. Hafsi, A. Lhassani, Novel approach combining physico-chemical characterizations and mass transfer modelling of nanofiltration and low pressure reverse osmosis membranes for brackish water desalination intensification, *Desalination*, 221 (2008) 174-191.
- [184] A.W. Mohammad, Y.H. Teow, W.L. Ang, Y.T. Chung, D.L. Oatley-Radcliffe, N. Hilal, Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects, *Desalination*, 356 (2015) 226-254.
- [185] Y. Yu, C. Zhao, Y. Wang, W. Fan, Z. Luan, Effects of ion concentration and natural organic matter on arsenic(V) removal by nanofiltration under different transmembrane pressures, *Journal of Environmental Sciences*, 25 (2013) 302-307.
- [186] S. Ahmed, M.G. Rasul, M.A. Hasib, Y. Watanabe, Performance of nanofiltration membrane in a vibrating module (VSEP-NF) for arsenic removal, *Desalination*, 252 (2010) 127-134.
- [187] A. Figoli, A. Cassano, A. Criscuoli, M.S.I. Mozumder, M.T. Uddin, M.A. Islam, E. Drioli, Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration, *Water Res.*, 44 (2010) 97-104.
- [188] M. Sen, A. Manna, P. Pal, Removal of arsenic from contaminated groundwater by membrane-integrated hybrid treatment system, *Journal of Membrane Science*, 354 (2010) 108-113.
- [189] A. De Munari, A.J.C. Semiao, B. Antizar-Ladislao, Retention of pesticide Endosulfan by nanofiltration: Influence of organic matter–pesticide complexation and solute–membrane interactions, *Water Res.*, 47 (2013) 3484-3496.
- [190] N. Ghaemi, S.S. Madaeni, A. Alizadeh, P. Daraei, V. Vatanpour, M. Falsafi, Fabrication of cellulose acetate/sodium dodecyl sulfate nanofiltration membrane: Characterization and performance in rejection of pesticides, *Desalination*, 290 (2012) 99-106.
- [191] N. Ghaemi, S.S. Madaeni, A. Alizadeh, H. Rajabi, P. Daraei, M. Falsafi, Effect of fatty acids on the structure and performance of cellulose acetate nanofiltration membranes in retention of nitroaromatic pesticides, *Desalination*, 301 (2012) 26-41.
- [192] I. Musbah, D. Cicéron, A. Saboni, S. Alexandrova, Retention of pesticides and metabolites by nanofiltration by effects of size and dipole moment, *Desalination*, 313 (2013) 51-56.
- [193] S. Sanches, A. Penetra, A. Rodrigues, V.V. Cardoso, E. Ferreira, M.J. Benoliel, M.T. Barreto Crespo, J.G. Crespo, V.J. Pereira, Removal of pesticides from water combining low pressure UV photolysis with nanofiltration, *Sep. Purif. Technol.*, 115 (2013) 73-82.
- [194] Y. Zhang, K. Pagilla, Treatment of malathion pesticide wastewater with nanofiltration and photo-Fenton oxidation, *Desalination*, 263 (2010) 36-44.
- [195] H.T. Madsen, E.G. Søggaard, Applicability and modelling of nanofiltration and reverse osmosis for remediation of groundwater polluted with pesticides and pesticide transformation products, *Sep. Purif. Technol.*, 125 (2014) 111-119.
- [196] M. Homayoonfal, A. Akbari, M.R. Mehrnia, Preparation of polysulfone nanofiltration membranes by UV-assisted grafting polymerization for water softening, *Desalination*, 263 (2010) 217-225.
- [197] D. Nanda, K.-L. Tung, Y.-L. Li, N.-J. Lin, C.-J. Chuang, Effect of pH on membrane morphology, fouling potential, and filtration performance of nanofiltration membrane for water softening, *Journal of Membrane Science*, 349 (2010) 411-420.

- [198] A. Rahimpour, M. Jahanshahi, N. Mortazavian, S.S. Madaeni, Y. Mansourpanah, Preparation and characterization of asymmetric polyethersulfone and thin-film composite polyamide nanofiltration membranes for water softening, *Appl. Surf. Sci.*, 256 (2010) 1657-1663.
- [199] A. Gorenflo, D. Velázquez-Padrón, F.H. Frimmel, Nanofiltration of a German groundwater of high hardness and NOM content: performance and costs, *Desalination*, 151 (2003) 253-265.
- [200] S. Chakraborty, M. Roy, P. Pal, Removal of fluoride from contaminated groundwater by cross flow nanofiltration: Transport modeling and economic evaluation, *Desalination*, 313 (2013) 115-124.
- [201] S.V. Jadhav, E. Bringas, G.D. Yadav, V.K. Rathod, I. Ortiz, K.V. Marathe, Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal, *Journal of Environmental Management*, 162 (2015) 306-325.
- [202] M. Gamal Khedr, Radioactive contamination of groundwater, special aspects and advantages of removal by reverse osmosis and nanofiltration, *Desalination*, 321 (2013) 47-54.
- [203] J. Shen, A. Schäfer, Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: A review, *Chemosphere*, 117 (2014) 679-691.
- [204] L.A. Richards, B.S. Richards, A.I. Schäfer, Renewable energy powered membrane technology: Salt and inorganic contaminant removal by nanofiltration/reverse osmosis, *Journal of Membrane Science*, 369 (2011) 188-195.
- [205] F. Beyer, B.M. Rietman, A. Zwijnenburg, P. van den Brink, J.S. Vrouwenvelder, M. Jarzembowska, J. Laurinonyte, A.J.M. Stams, C.M. Plugge, Long-term performance and fouling analysis of full-scale direct nanofiltration (NF) installations treating anoxic groundwater, *Journal of Membrane Science*, 468 (2014) 339-348.
- [206] B.A.M. Al-Rashdi, D.J. Johnson, N. Hilal, Removal of heavy metal ions by nanofiltration, *Desalination*, 315 (2013) 2-17.
- [207] M. Bodzek, 15 - Membrane technologies for the removal of micropollutants in water treatment, in: A. Basile, A.C.K. Rastogi (Eds.) *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment*, Woodhead Publishing, Oxford, (2015), pp. 465-517.
- [208] K. Listiarini, J.T. Tor, D.D. Sun, J.O. Leckie, Hybrid coagulation–nanofiltration membrane for removal of bromate and humic acid in water, *Journal of Membrane Science*, 365 (2010) 154-159.
- [209] R. Sobhani, R. McVicker, C. Spangenberg, D. Rosso, Process analysis and economics of drinking water production from coastal aquifers containing chromophoric dissolved organic matter and bromide using nanofiltration and ozonation, *Journal of Environmental Management*, 93 (2012) 209-217.
- [210] Á. de la Rubia, M. Rodríguez, V.M. León, D. Prats, Removal of natural organic matter and THM formation potential by ultra- and nanofiltration of surface water, *Water Res.*, 42 (2008) 714-722.
- [211] N. Her, G. Amy, J. Chung, J. Yoon, Y. Yoon, Characterizing dissolved organic matter and evaluating associated nanofiltration membrane fouling, *Chemosphere*, 70 (2008) 495-502.
- [212] W. Song, V. Ravindran, B.E. Koel, M. Pirbazari, Nanofiltration of natural organic matter with H₂O₂/UV pretreatment: fouling mitigation and membrane surface characterization, *Journal of Membrane Science*, 241 (2004) 143-160.
- [213] D.B. Mosqueda-Jimenez, P.M. Huck, Effect of biofiltration as pretreatment on the fouling of nanofiltration membranes, *Desalination*, 245 (2009) 60-72.
- [214] B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele, Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry, *Environ. Pollut.*, 122 (2003) 435-445.
- [215] L.A. Richards, M. Vuachère, A.I. Schäfer, Impact of pH on the removal of fluoride, nitrate and boron by nanofiltration/reverse osmosis, *Desalination*, 261 (2010) 331-337.
- [216] A. Santafé-Moros, J.M. Gozávez-Zafrilla, J. Lora-García, Performance of commercial nanofiltration membranes in the removal of nitrate ions, *Desalination*, 185 (2005) 281-287.

- [217] R. Epsztein, O. Nir, O. Lahav, M. Green, Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration–reverse osmosis filtration scheme, *Chem. Eng. J.*, 279 (2015) 372-378.
- [218] J. Radjenović, M. Petrović, F. Ventura, D. Barceló, Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment, *Water Res.*, 42 (2008) 3601-3610.
- [219] G. Ungureanu, S. Santos, R. Boaventura, C. Botelho, Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption, *Journal of Environmental Management*, 151 (2015) 326-342.
- [220] M. Taleb Ahmed, T. Chaabane, S. Taha, R. Maachi, Treatment of heavy metals by nanofiltration present in the lake Reghaïa, *Desalination*, 221 (2008) 277-283.
- [221] W. Fang, L. Shi, R. Wang, Interfacially polymerized composite nanofiltration hollow fiber membranes for low-pressure water softening, *Journal of Membrane Science*, 430 (2013) 129-139.
- [222] C. Zwiener, Occurrence and analysis of pharmaceuticals and their transformation products in drinking water treatment, *Anal Bioanal Chem*, 387 (2007) 1159-1162.
- [223] A. Verliefde, E. Cornelissen, G. Amy, B. Van der Bruggen, H. van Dijk, Priority organic micropollutants in water sources in Flanders and the Netherlands and assessment of removal possibilities with nanofiltration, *Environ. Pollut.*, 146 (2007) 281-289.
- [224] I. Vergili, Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources, *Journal of Environmental Management*, 127 (2013) 177-187.
- [225] S. Sanches, A. Penetra, A. Rodrigues, E. Ferreira, V.V. Cardoso, M.J. Benoliel, M.T. Barreto Crespo, V.J. Pereira, J.G. Crespo, Nanofiltration of hormones and pesticides in different real drinking water sources, *Sep. Purif. Technol.*, 94 (2012) 44-53.
- [226] Y. Zhang, B. Van der Bruggen, G.X. Chen, L. Braeken, C. Vandecasteele, Removal of pesticides by nanofiltration: effect of the water matrix, *Sep. Purif. Technol.*, 38 (2004) 163-172.
- [227] H. Saitúa, F. Giannini, A.P. Padilla, Drinking water obtaining by nanofiltration from waters contaminated with glyphosate formulations: Process evaluation by means of toxicity tests and studies on operating parameters, *J. Hazard. Mater.*, 227–228 (2012) 204-210.
- [228] B. Ericsson, M. Hallberg, J. Wachenfeldt, Nanofiltration of highly colored raw water for drinking water production, *Desalination*, 108 (1997) 129-141.
- [229] C.D. Roth, S.C. Poh, D.X. Vuong, Chapter 13 - Customization and Multistage Nanofiltration Applications for Potable Water, Treatment, and Reuse, in: A.S.S.D. Savage (Ed.) *Nanotechnology Applications for Clean Water (Second Edition)*, William Andrew Publishing, Oxford, (2014), pp. 201-207.
- [230] F. Zhao, K. Xu, H. Ren, L. Ding, J. Geng, Y. Zhang, Combined effects of organic matter and calcium on biofouling of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 486 (2015) 177-188.
- [231] I. Michael-Kordatou, C. Michael, X. Duan, X. He, D.D. Dionysiou, M.A. Mills, D. Fatta-Kassinos, Dissolved effluent organic matter: Characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications, *Water Res.*, 77 (2015) 213-248.
- [232] L.H. Andrade, F.D.S. Mendes, J.C. Espindola, M.C.S. Amaral, Nanofiltration as tertiary treatment for the reuse of dairy wastewater treated by membrane bioreactor, *Sep. Purif. Technol.*, 126 (2014) 21-29.
- [233] C.-V. Gherasim, P. Mikulášek, Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration, *Desalination*, 343 (2014) 67-74.
- [234] A. Nędzarek, A. Drost, F.B. Harasimiuk, A. Tórz, The influence of pH and BSA on the retention of selected heavy metals in the nanofiltration process using ceramic membrane, *Desalination*, 369 (2015) 62-67.
- [235] J. Dasgupta, D. Mondal, S. Chakraborty, J. Sikder, S. Curcio, H.A. Arafat, Nanofiltration based water reclamation from tannery effluent following coagulation pretreatment, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 121 (2015) 22-30.

- [236] W.-P. Zhu, S.-P. Sun, J. Gao, F.-J. Fu, T.-S. Chung, Dual-layer polybenzimidazole/polyethersulfone (PBI/PES) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metals removal from wastewater, *Journal of Membrane Science*, 456 (2014) 117-127.
- [237] X. Ren, C. Zhao, S. Du, T. Wang, Z. Luan, J. Wang, D. Hou, Fabrication of asymmetric poly (m-phenylene isophthalamide) nanofiltration membrane for chromium(VI) removal, *Journal of Environmental Sciences*, 22 (2010) 1335-1341.
- [238] Z. Chen, J. Luo, X. Chen, X. Hang, F. Shen, Y. Wan, Fully recycling dairy wastewater by an integrated isoelectric precipitation–nanofiltration–anaerobic fermentation process, *Chem. Eng. J.*, 283 (2016) 476-485.
- [239] J. Luo, L. Ding, B. Qi, M.Y. Jaffrin, Y. Wan, A two-stage ultrafiltration and nanofiltration process for recycling dairy wastewater, *Bioresour. Technol.*, 102 (2011) 7437-7442.
- [240] J. Luo, L. Ding, Y. Wan, P. Paullier, M.Y. Jaffrin, Application of NF-RDM (nanofiltration rotating disk membrane) module under extreme hydraulic conditions for the treatment of dairy wastewater, *Chem. Eng. J.*, 163 (2010) 307-316.
- [241] M. Kukučka, N. Kukučka, Investigation of whey protein concentration by ultrafiltration elements designed for water treatment, *Hemijska industrija*, 67 (2013) 835-842.
- [242] F. Zaviska, P. Drogui, A. Grasmick, A. Azais, M. Héran, Nanofiltration membrane bioreactor for removing pharmaceutical compounds, *Journal of Membrane Science*, 429 (2013) 121-129.
- [243] Y.-L. Lin, J.-H. Chiou, C.-H. Lee, Effect of silica fouling on the removal of pharmaceuticals and personal care products by nanofiltration and reverse osmosis membranes, *J. Hazard. Mater.*, 277 (2014) 102-109.
- [244] M. Röhricht, J. Krisam, U. Weise, U.R. Kraus, R.-A. Düring, Elimination of pharmaceuticals from wastewater by submerged nanofiltration plate modules, *Desalination*, 250 (2010) 1025-1026.
- [245] S. Miralles-Cuevas, I. Oller, J.A.S. Pérez, S. Malato, Removal of pharmaceuticals from MWTP effluent by nanofiltration and solar photo-Fenton using two different iron complexes at neutral pH, *Water Res.*, 64 (2014) 23-31.
- [246] J. Huang, K. Zhang, The high flux poly (m-phenylene isophthalamide) nanofiltration membrane for dye purification and desalination, *Desalination*, 282 (2011) 19-26.
- [247] P.S. Zhong, N. Widjojo, T.-S. Chung, M. Weber, C. Maletzko, Positively charged nanofiltration (NF) membranes via UV grafting on sulfonated polyphenylenesulfone (sPPSU) for effective removal of textile dyes from wastewater, *Journal of Membrane Science*, 417–418 (2012) 52-60.
- [248] Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendation 1996), *Journal of Membrane Science*, 120 (1996) 149-159.
- [249] A. Simon, W.E. Price, L.D. Nghiem, Impact of chemical cleaning on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): The role of cleaning temperature, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44 (2013) 713-723.
- [250] E. Staude, *Membranen und Membranprozesse - Grundlagen und Anwendungen*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1992).
- [251] A. Schäfer, Andritsos, N., Karabelas, A.J., Hoek, E.M.V., Schneider, R., Nyström, M., Fouling in Nanofiltration, in: W.T.D. Schäfer A.I., Fane A.G. (Ed.) *Nanofiltration – Principles and Applications*, Elsevier, (2004), pp. 169-239.
- [252] M. Nyström, L. Kaipia, S. Luque, Fouling and retention of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 98 (1995) 249-262.
- [253] M. Mänttari, L. Puro, J. Nuortila-Jokinen, M. Nyström, Fouling effects of polysaccharides and humic acid in nanofiltration, *Journal of Membrane Science*, 165 (2000) 1-17.
- [254] D. Spettmann, S. Eppmann, H.C. Flemming, J. Wingender, Simultaneous visualisation of biofouling, organic and inorganic particle fouling on separation membranes, *Water Sci. Technol.*, 55 (2007) 207-210.

- [255] E.G. Darton, Scale inhibition techniques used in membrane systems, *Desalination*, 113 (1997) 227-229.
- [256] H.M. Lappin-Scott, J.W. Costerton, Bacterial biofilms and surface fouling, *Biofouling*, 1 (1989) 323-342.
- [257] H.C. Flemming, G. Schaule, T. Griebe, J. Schmitt, A. Tamachkiarowa, Biofouling—the Achilles heel of membrane processes, *Desalination*, 113 (1997) 215-225.
- [258] A.C.M. Franken, Prevention and control of membrane fouling: Practical implications and examining recent innovations, (2009), 1-47.
- [259] L. Song, M. Elimelech, Theory of concentration polarization in crossflow filtration, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 91 (1995) 3389-3398.
- [260] K. Scott, *Handbook of Industrial Membranes*, 1st ed., Elsevier Advanced Technologies, Oxford, (1995).
- [261] R.W. Field, D. Wu, J.A. Howell, B.B. Gupta, Critical flux concept for microfiltration fouling, *Journal of Membrane Science*, 100 (1995) 259-272.
- [262] T.Y. Qiu, P.A. Davies, Concentration polarization model of spiral-wound membrane modules with application to batch-mode RO desalination of brackish water, *Desalination*, 368 (2015) 36-47.
- [263] ASTM, Standard Test Method for Silt Density Index (SDI) of Water, in.
- [264] A.R. Roudman, F.A. DiGianno, Surface energy of experimental and commercial nanofiltration membranes: effects of wetting and natural organic matter fouling, *Journal of Membrane Science*, 175 (2000) 61-73.
- [265] C.L. Tiller, C.R. O'Melia, Natural organic matter and colloidal stability: Models and measurements, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 73 (1993) 89-102.
- [266] R. Beckett, N.P. Le, The role of organic matter and ionic composition in determining the surface charge of suspended particles in natural waters, *Colloids and Surfaces*, 44 (1990) 35-49.
- [267] S. Hong, M. Elimelech, Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 132 (1997) 159-181.
- [268] Committee Report: membrane processes in potable water treatment, (1992) AWWA, 59-64.
- [269] S. Mitrouli, A.J. Karabelas, A. Karanasiou, M. Kostoglou, Incipient calcium carbonate scaling of desalination membranes in narrow channels with spacers—experimental insights, *Journal of Membrane Science*, 425–426 (2013) 48-57.
- [270] *Water Chemistry and Pretreatment: Prevention of Iron and Manganese Fouling Tech Manual Excerpt 2*.
- [271] J.R. Lead, W. Davison, J. Hamilton-Taylor, J. Buffle, Characterizing Colloidal Material in Natural Waters, *Aquatic Geochemistry*, 3 (1997) 213-232.
- [272] G.J. Celenza, *Industrial Waste Treatment Processes Engineering: Facility evaluation and pretreatment*, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, Basel, (1999).
- [273] R. Muppalla, S.K. Jewrajka, A.V.R. Reddy, Fouling resistant nanofiltration membranes for the separation of oil–water emulsion and micropollutants from water, *Sep. Purif. Technol.*, 143 (2015) 125-134.
- [274] A. Azaïs, J. Mendret, S. Gassara, E. Petit, A. Deratani, S. Brosillon, Nanofiltration for wastewater reuse: Counteractive effects of fouling and matrix on the rejection of pharmaceutical active compounds, *Sep. Purif. Technol.*, 133 (2014) 313-327.
- [275] A.S. Gorzalski, O. Coronell, Fouling of nanofiltration membranes in full- and bench-scale systems treating groundwater containing silica, *Journal of Membrane Science*, 468 (2014) 349-359.
- [276] A. Simon, W.E. Price, L.D. Nghiem, Changes in surface properties and separation efficiency of a nanofiltration membrane after repeated fouling and chemical cleaning cycles, *Sep. Purif. Technol.*, 113 (2013) 42-50.

- [277] W.J. Lau, A.F. Ismail, S. Firdaus, Car wash industry in Malaysia: Treatment of car wash effluent using ultrafiltration and nanofiltration membranes, *Sep. Purif. Technol.*, 104 (2013) 26-31.
- [278] Y. Song, J. Xu, Y. Xu, X. Gao, C. Gao, Performance of UF–NF integrated membrane process for seawater softening, *Desalination*, 276 (2011) 109-116.
- [279] M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R.A. Williams, J. Gregory, X. Jia, R.A. Williams, *Particle Deposition & Aggregation*, Butterworth-Heinemann, Woburn, (1995).
- [280] C. Yu, J. Wu, A.E. Contreras, Q. Li, Control of nanofiltration membrane biofouling by *Pseudomonas aeruginosa* using d-tyrosine, *Journal of Membrane Science*, 423–424 (2012) 487-494.
- [281] S.S. Branda, Å. Vik, L. Friedman, R. Kolter, Biofilms: the matrix revisited, *Trends in Microbiology*, 13 (2005) 20-26.
- [282] H.S. Vrouwenvelder, J.A.M. van Paassen, H.C. Folmer, J.A.M.H. Hofman, M.M. Nederlof, D. van der Kooij, Biofouling of membranes for drinking water production, *Desalination*, 118 (1998) 157-166.
- [283] M. Kuhl, B.B. Jorgensen, Microsensor measurements of sulfate reduction and sulfide oxidation in compact microbial communities of aerobic biofilms, *Appl. Environ. Microbiol.*, 58 (1992) 1164-1174.
- [284] K.C. Marshall, Adsorption and adhesion processes in microbial growth at interfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 25 (1986) 59-86.
- [285] K. Power, K.C. Marshall, Cellular growth and reproduction of marine bacteria on surface-bound substrate, *Biofouling*, 1 (1988) 163-174.
- [286] M. Schuster, C.P. Lostroh, T. Ogi, E.P. Greenberg, Identification, Timing, and Signal Specificity of *Pseudomonas aeruginosa* Quorum-Controlled Genes: a Transcriptome Analysis, *J. Bacteriol.*, 185 (2003) 2066-2079.
- [287] V.E. Wagner, D. Bushnell, L. Passador, A.I. Brooks, B.H. Iglewski, Microarray Analysis of *Pseudomonas aeruginosa* Quorum-Sensing Regulons: Effects of Growth Phase and Environment, *J. Bacteriol.*, 185 (2003) 2080-2095.
- [288] C. Gabelich, T.I. Yun, J.F. Green, I.H. Suffet, W.R. Chen, Evaluation of precipitative fouling for Colorado river water desalination using reverse osmosis (2002) U.S. Department of the Interior, Bureau of Reclamation, Denver Office, Denver.
- [289] B. Van der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, Reuse, Treatment, and Discharge of the Concentrate of Pressure-Driven Membrane Processes, *Environmental Science & Technology*, 37 (2003) 3733-3738.
- [290] M. Chaulk, G. Sheppard, Study on Characteristics and Removal of Natural Organic Matter in Drinking Water Systems in Newfoundland and Labrador, (2011) Newfoundland Labrador Department of Environment and Conservation 205.
- [291] T. Meyn, NOM Removal in Drinking Water Treatment Using Dead-End Ceramic Microfiltration, in: Faculty for Engineering Science and Technology, Department of Hydraulic and Environmental Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, (2011), pp. 279.
- [292] J. Molnar, J. Agbaba, B. Dalmacija, A. Tubić, M. Watson, D. Krčmar, L. Rajić, Effects of Pre-ozonation on the Removal of Natural Organic Matter and Haloacetic Acids Precursors by Coagulation, *Water Research and Management*, 2 (2012) 21-28.
- [293] C. Volk, L. Wood, B. Johnson, J. Robinson, H.W. Zhu, L. Kaplan, Monitoring dissolved organic carbon in surface and drinking waters, *J. Environ. Monit.*, 4 (2002) 43-47.
- [294] H.M. Szabo, T. Tuhkanen, The application of HPLC–SEC for the simultaneous characterization of NOM and nitrate in well waters, *Chemosphere*, 80 (2010) 779-786.
- [295] T. Meyn, T.O. Leiknes, A. König, MS2 removal from high NOM content surface water by coagulation - ceramic microfiltration, for potable water production, *AIChE J.*, 58 (2012) 2270-2281.

- [296] G. Juby, A. Zacheis, J. Brown, E. Torres, Wastewater NOM Composition July 26-29, 2011 Following Chemically Enhanced Primary Treatment and Microfiltration, in: 2011 IWA Specialty Conference on: Natural Organic Matter: From Source to Tap and Beyond, (2011).
- [297] WHO, Guidelines for drinking-water quality - Volume 1: Recommendations, (2008), Geneva.
- [298] M.F. Hossain, Arsenic contamination in Bangladesh—An overview, *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 113 (2006) 1-16.
- [299] D. Chakraborti, M.M. Rahman, B. Das, M. Murrill, S. Dey, S. Chandra Mukherjee, R.K. Dhar, B.K. Biswas, U.K. Chowdhury, S. Roy, S. Sorif, M. Selim, M. Rahman, Q. Quamruzzaman, Status of groundwater arsenic contamination in Bangladesh: A 14-year study report, *Water Res.*, 44 (2010) 5789-5802.
- [300] C.-L. Chen, H.-Y. Chiou, L.-I. Hsu, Y.-M. Hsueh, M.-M. Wu, C.-J. Chen, Ingested arsenic, characteristics of well water consumption and risk of different histological types of lung cancer in northeastern Taiwan, *Environ. Res.*, 110 (2010) 455-462.
- [301] M.F. Naujokas, B. Anderson, H. Ahsan, H. Vasken Aposhian, J.H. Graziano, C. Thompson, W.A. Suk, The broad scope of health effects from chronic arsenic exposure: Update on a worldwide public health problem, *Environ. Health Perspect.*, 121 (2013) 295-302.
- [302] M.T. Uddin, M.S.I. Mozumder, M.A. Islam, S.A. Deowan, J. Hoinkis, Nanofiltration Membrane Process for the Removal of Arsenic from Drinking Water, *Chemical Engineering & Technology*, 30 (2007) 1248-1254.
- [303] P. Pal, S. Chakraborty, L. Linnanen, A nanofiltration-coagulation integrated system for separation and stabilization of arsenic from groundwater, *Sci. Total Environ.*, 476-477 (2014) 601-610.
- [304] E. Fogarassy, I. Galambos, E. Bekassy-Molnar, G. Vatai, Treatment of high arsenic content wastewater by membrane filtration, *Desalination*, 240 (2009) 270-273.
- [305] H.R. Akbari, A. Rashidi Mehrabadi, A. Torabian, Determination of nanofiltration efficiency in arsenic removal from drinking water, *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 7 (2010) 273-278.
- [306] Y. Xie, C. Guo, R. Ma, B. Xu, N. Gao, B. Dong, S. Xia, Effect of dissolved organic matter on arsenic removal by nanofiltration, *Desalination and Water Treatment*, 51 (2013) 2269-2274.
- [307] EPA, Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water, 815-p-01-001 (2009) Environmental protection agency, Washington D.C.
- [308] Implementation of Arsenic Treatment Systems Part 1. Process Selection, Awwa Research Foundation and American Water Works Association, USA, (2002).
- [309] P. Brandhuber, G. Amy, Alternative methods for membrane filtration of arsenic from drinking water, *Desalination*, 117 (1998) 1-10.
- [310] Md Tamez Uddin, Md Salatul Islam Mozumder, A Figoli, Md Akhtarul Islam, E. Driolib., Arsenic removal by conventional and membrane technology: An overview, *Indian J. Chem. Technol.*, 14 (2007) 441-450.
- [311] P. Warwick, E. Inam, N. Evans, Arsenic's Interaction with Humic Acid, *Environmental Chemistry*, 2 (2005) 119-124.
- [312] H. Guo, B. Zhang, Y. Zhang, Control of organic and iron colloids on arsenic partition and transport in high arsenic groundwaters in the Hetao basin, Inner Mongolia, *Appl. Geochem.*, 26 (2011) 360-370.
- [313] A.D. Redman, D.L. Macalady, D. Ahmann, Natural Organic Matter Affects Arsenic Speciation and Sorption onto Hematite, *Environmental Science & Technology*, 36 (2002) 2889-2896.
- [314] Y. Yu, C. Zhao, Y. Wang, W. Fan, Z. Luan, Effects of ion concentration and natural organic matter on arsenic(V) removal by nanofiltration under different transmembrane pressures, *J. Environ. Sci.*, 25 (2013) 302-307.
- [315] NASA, Quality Requirements for Reclaimed/Recycled Water, (1987).

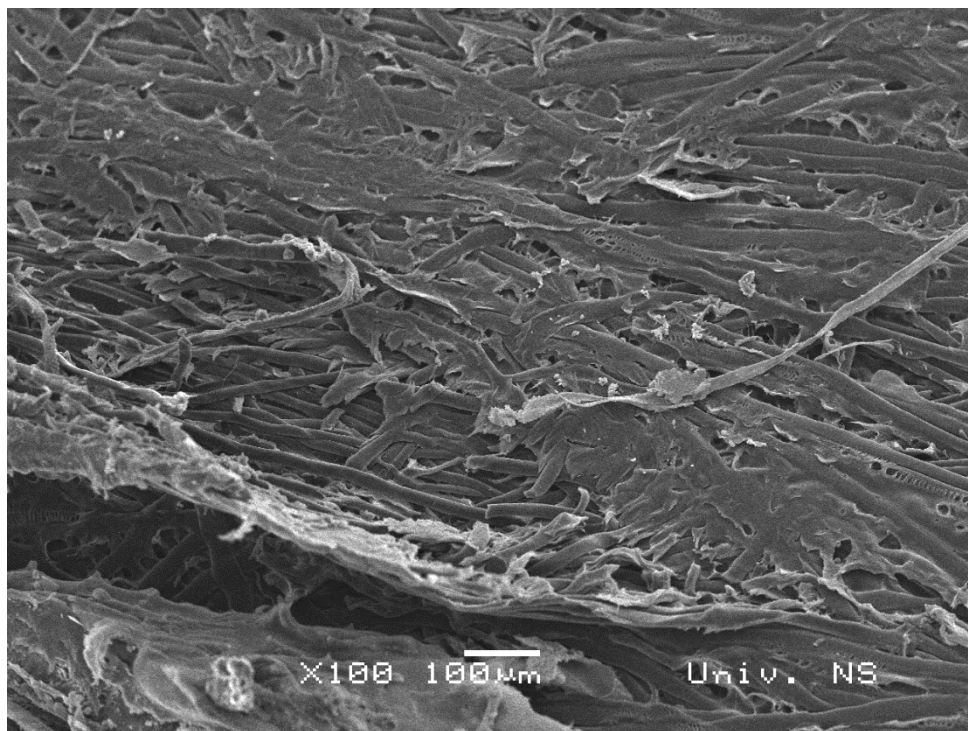
- [316] H. Runlin, Formation and characterization of (melamine–TMC) based thin film composite NF membranes for improved thermal and chlorine resistances, *J. Memb. Sci.*, 425–426 (2013) 176-181.
- [317] W. Fang, R. Wang, S. Chou, L. Setiawan, A.G. Fane, Composite forward osmosis hollow fiber membranes: Integration of RO- and NF-like selective layers to enhance membrane properties of anti-scaling and anti-internal concentration polarization., *J. Memb. Sci.*, 394–395 (2012) 140-150.
- [318] P. Marchetti, A. Butté, A.G. Livingston, An improved phenomenological model for prediction of solvent permeation through ceramic NF and UF membranes, *J. Memb. Sci.*, 415–416 (2012) 444-458.
- [319] A.Y. Bagastyo, J. Keller, D.J. Batstone, Size fractionation characterisation of removed organics in reverse osmosis concentrates by ferric chloride, *Water Sci. Technol.*, 63 (2011) 1795–1800.
- [320] X. Xu, L. Lin, C. Papelis, M. Myint, T.Y. Cath, P. Xu, Use of drinking water treatment solids for arsenate removal from desalination concentrate, *J. Colloid Interface Sci.*, 445 (2015) 252-261.
- [321] P. Xu, M. Capito, T.Y. Cath, Selective removal of arsenic and monovalent ions from brackish water reverse osmosis concentrate, *J. Hazard. Mater.*, 260 (2013) 885-891.
- [322] F.C. Kent, K. Farahbakhsh, B. Mahendran, M. Jaklewicz, S.N. Liss, H. Zhou, Water reclamation using reverse osmosis: Analysis of fouling propagation given tertiary membrane filtration and MBR pretreatments, *J. Memb. Sci.*, 382 (2011) 328-338.
- [323] J. Kim, F.A. DiGiano, R.D. Reardon, Autopsy of high-pressure membranes to compare effectiveness of MF and UF pretreatment in water reclamation, *Water Res.*, 42 (2008) 697-706.
- [324] J. Meier, T. Melin, Wastewater reclamation by the PAC-NF process, *Desalination*, 178 (2005) 27-40.
- [325] J. Dasgupta, J. Sikder, S. Chakraborty, S. Curcio, E. Drioli, Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review, *Journal of Environmental Management*, 147 (2015) 55-72.
- [326] S. Shanmuganathan, S. Vigneswaran, T.V. Nguyen, P. Loganathan, J. Kandasamy, Use of nanofiltration and reverse osmosis in reclaiming micro-filtered biologically treated sewage effluent for irrigation, *Desalination*, 364 (2015) 119-125.
- [327] F.C. Kramer, R. Shang, S.G.J. Heijman, S.M. Scherrenberg, J.B. van Lier, L.C. Rietveld, Direct water reclamation from sewage using ceramic tight ultra- and nanofiltration, *Sep. Purif. Technol.*
- [328] D. Ellis, C. Bouchard, G. Lantagne, Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration, *Desalination*, 130 (2000) 255-264.
- [329] J. Buschmann, M. Berg, C. Stengel, M.L. Sampson, Arsenic and Manganese Contamination of Drinking Water Resources in Cambodia: Coincidence of Risk Areas with Low Relief Topography, *Environmental Science & Technology*, 41 (2007) 2146-2152.
- [330] M. Berg, S. Luzi, P.T.K. Trang, P.H. Viet, W. Giger, D. Stüben, Arsenic Removal from Groundwater by Household Sand Filters: Comparative Field Study, Model Calculations, and Health Benefits, *Environmental Science & Technology*, 40 (2006) 5567-5573.
- [331] N. Kabay, M. Demircioglu, E. Ersöz, I. Kurucaovali, Removal of calcium and magnesium hardness by electrodialysis, *Desalination*, 149 (2002) 343-349.
- [332] A.H. Bannoud, Elimination de la dureté et des sulfates contenus dans les eaux par nanofiltration, *Desalination*, 137 (2001) 133-139.
- [333] A. Bannoud, The electrochemical way of removing the hardness of water, *Desalination*, 93 (1993) 545-555.
- [334] J.S. Taylor, M. Wiesner, Membranes, in: R.D. Letterman (Ed.) *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*, American Water Works Association-McGraw-Hill, U.S.A., (1999), pp. 11.11-11.71.
- [335] D.L. Comstock, Desal-5 membrane for water softening, *Desalination*, 76 (1989) 61-72.

- [336] F. Elazhar, R. Elhabbani, M. Elazhar, M. Hafsi, A. Elmidaoui, Comparison of the performances of two commercial membranes in hardness removal from underground water using Nanofiltration membranes, 2013, 1 (2013) 10.
- [337] M.A. Amouha, G. Bidhendi, R., N., B. Hooshyari, Nanofiltration Efficiency in Nitrate Removal from Groundwater: A Semi-Industrial Case Study, in: 2nd International Conference on Environmental Engineering and Applications IPCBEE, Singapore, (2011), pp. 232-236.
- [338] A.A. Izadpanah, A. Javidnia, The Ability of a Nanofiltration Membrane to Remove Hardness and Ions from Diluted Seawater, *Water*, 4 (2012) 283.
- [339] P. Eriksson, U. Bharwada, Q. Niu, R. Reddy, P.R. Dontula, Y. Tayalia, Nanofiltration for Seawater Softening: An Emerging and Economically Viable Process, *IDA Journal of Desalination and Water Reuse*, 2 (2010) 26-33.
- [340] P.C.W. Cheung, D.R. Williams, Separation of transition metals and chelated complexes in wastewaters, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34 (2015) 761-783.
- [341] R.-S. Juang, I.P. Huang, Hollow-Fiber Membrane Extraction of Copper(II) from Aqueous Ethylenediaminetetraacetic Acid Solutions with Aliquat 336, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (2000) 1409-1415.
- [342] J. Landaburu-Aguirre, E. Pongrácz, R.L. Keiski, Separation of cadmium and copper from phosphorous rich synthetic waters by micellar-enhanced ultrafiltration, *Sep. Purif. Technol.*, 81 (2011) 41-48.
- [343] F. Chitry, R. Garcia, L. Nicod, J.L. Gass, C. Madic, M. Lemaire, Separation of gadolinium(III) and lanthanum(III) by nanofiltration-complexation in aqueous medium, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 240 (1999) 931-934.
- [344] A. De Munari, A. Schäfer, Impact of speciation on removal of manganese and organic matter by nanofiltration *Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua*, 59 (2010) 152-163.
- [345] J. Zhou, N. Gao, G. Peng, Y. Deng, Pilot Study of Ultrafiltration-Nanofiltration Process for the Treatment of Raw Water from Huangpu River in China, *Journal of Water Resource and Protection*, 1 (2009) 203-209.
- [346] P. Lipp, G. Baldauf, Nanofiltration in Combination with Limestone Filtration for Treating a Soft Spring Water Containing High Amounts of Humic Substances, *Acta Hydroch. Hydrob.*, 24 (1996) 267-276.
- [347] M.J. Chéry Leal, P.A.P. do Amaral, M.E. Nagel-Hassemer, M.Á. Lobo-Recio, F.R. Lapolli, Aquatic humic substances, iron, and manganese removal by ultrafiltration and nanofiltration membranes combined with coagulation–flocculation–sedimentation, *Desalination and Water Treatment*, 55 (2015) 1662-1671.
- [348] E.T.R. Bastos, C.C.R. Barbosa, E.E.M. Oliveira, L.M. de Carvalho, A. Pedro Junior, V.B.C. de Queiroz, Application of nanofiltration to the treatment of acid mine drainage waters, in: *International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2009, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR - ABEN*, Rio de Janeiro, (2009).
- [349] K.H. Choo, S.C. Han, S.J. Choi, J.H. Jung, D. Chang, J.H. Ahn, M.M. Benjamin, Use of Chelating Polymers to Enhance Manganese Removal in Ultrafiltration for Drinking Water Treatment, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13 (2007) 163-169.
- [350] M. Elimelech, W.H. Chen, J.J. Waypa, Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer, *Desalination*, 95 (1994) 269-286.
- [351] A.E. Childress, M. Elimelech, Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 119 (1996) 253-268.
- [352] A.D. Christensen, *Introduction to biomedical engineering: Biomechanics and bioelectricity*, Morgan and Claypool Publishers, (2009).

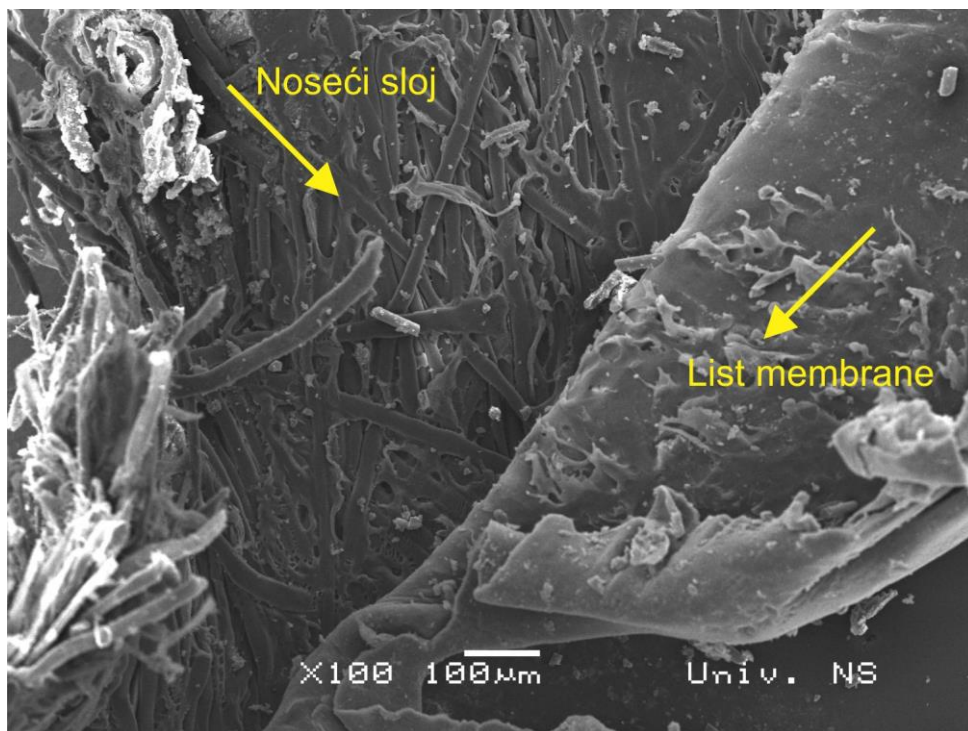
- [353] A.M. Comerton, R.C. Andrews, D.M. Bagley, The influence of natural organic matter and cations on fouled nanofiltration membrane effective molecular weight cut-off, *Journal of Membrane Science*, 327 (2009) 155-163.
- [354] C. Bellona, J.E. Drewes, P. Xu, G. Amy, Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review, *Water Res.*, 38 (2004) 2795-2809.
- [355] B. Van der Bruggen, J. Schaep, D. Wilms, C. Vandecasteele, Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration, *Journal of Membrane Science*, 156 (1999) 29-41.
- [356] A. Eaton, L. Clesceri, A. Greenberg, M.A.H. Franson, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19 ed., American Public Health Association Publications, Washington, D.C., (1995).
- [357] D.A. Cornwell, Y.A. Le Gouellec, R.C. Cheng, A Novel Approach to Seawater Desalination Using Dual-staged Nanofiltration, *American Water Works Association*, (2006).
- [358] M. Kukučka, N. Kukučka, M. Habuda-Stanić, Water reclamation during drinking water treatments using polyamide nanofiltration membranes *Environ Sci Pollut Res*, ACCEPTED (2016).
- [359] M. Kumaran, S. Bajpai, Application of Extended Nernst Planck Model in Nano Filtration Process –A Critical Review, *International Journal of Engineering Research and Reviews* 3(2015) 40-49 2015.
- [360] M.M. Benjamin, D.F. Lowler, *Water quality engineering*, John Wiley and Sons, New Jersey, (2013).
- [361] E. O'Loughlin, Y.-P. Chin, Effect of detector wavelength on the determination of the molecular weight of humic substances by high-pressure size exclusion chromatography, *Water Res.*, 35 (2001) 333-338.
- [362] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, 92 (2011) 407-418.
- [363] M. Bodzek, I. Korus, K. Loska, Application of the hybrid complexation-ultrafiltration process for removal of metal ions from galvanic wastewater, *Desalination*, 121 (1999) 117-121.
- [364] A. Alpatova, S. Verbych, M. Bryk, R. Nigmatullin, N. Hilal, Ultrafiltration of water containing natural organic matter: heavy metal removing in the hybrid complexation–ultrafiltration process, *Sep. Purif. Technol.*, 40 (2004) 155-162.
- [365] A. Alshameri, A. Ibrahim, A.M. Assabri, X. Lei, H. Wang, C. Yan, The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite: Modification, ion exchange mechanism, and thermodynamics, *Powder Technol.*, 258 (2014) 20-31.
- [366] P. Ertl, B. Rohde, P. Selzer, Fast Calculation of Molecular Polar Surface Area as a Sum of Fragment-Based Contributions and Its Application to the Prediction of Drug Transport Properties, *J. Med. Chem.*, 43 (2000) 3714-3717.
- [367] J. O'M. B., Review: Ionic hydration in chemistry and biophysics, by B. E. Conway, Elsevier Publishing Company, 1981, *J. Solution Chem.*, 11 (1982) 221-222.
- [368] A.S. Colburn, N. Meeks, S.T. Weinman, D. Bhattacharyya, High Total Dissolved Solids Water Treatment by Charged Nanofiltration Membranes Relating to Power Plant Applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (2016) 4089-4097.

6. PRILOZI

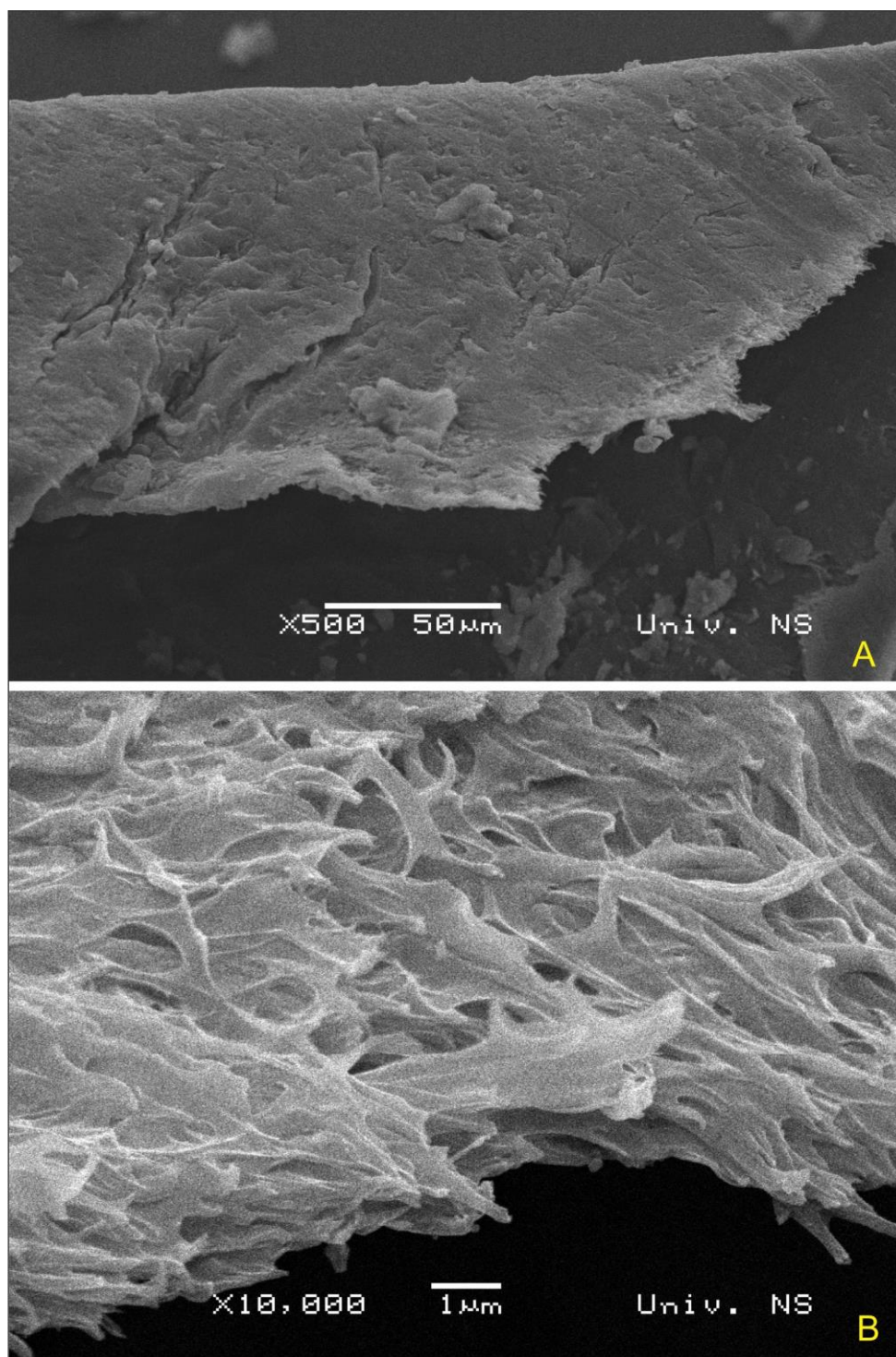
Prilog 6.1. Fotografski prikazi nekorišćenog lista membrane NE90 snimane pomoću SEM



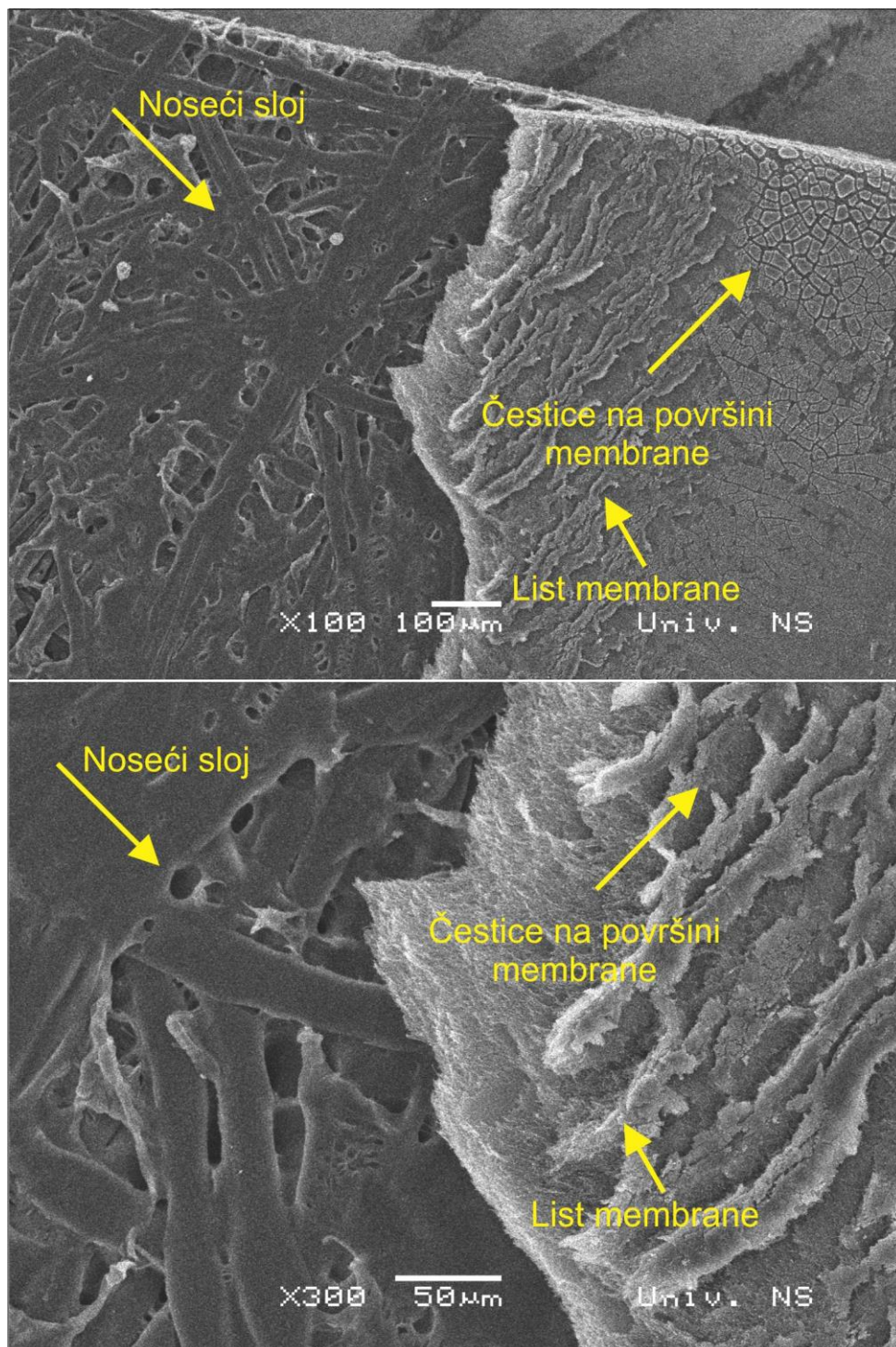
Slika 6-1. Izgled nosećeg sloja nanofiltracione membrane



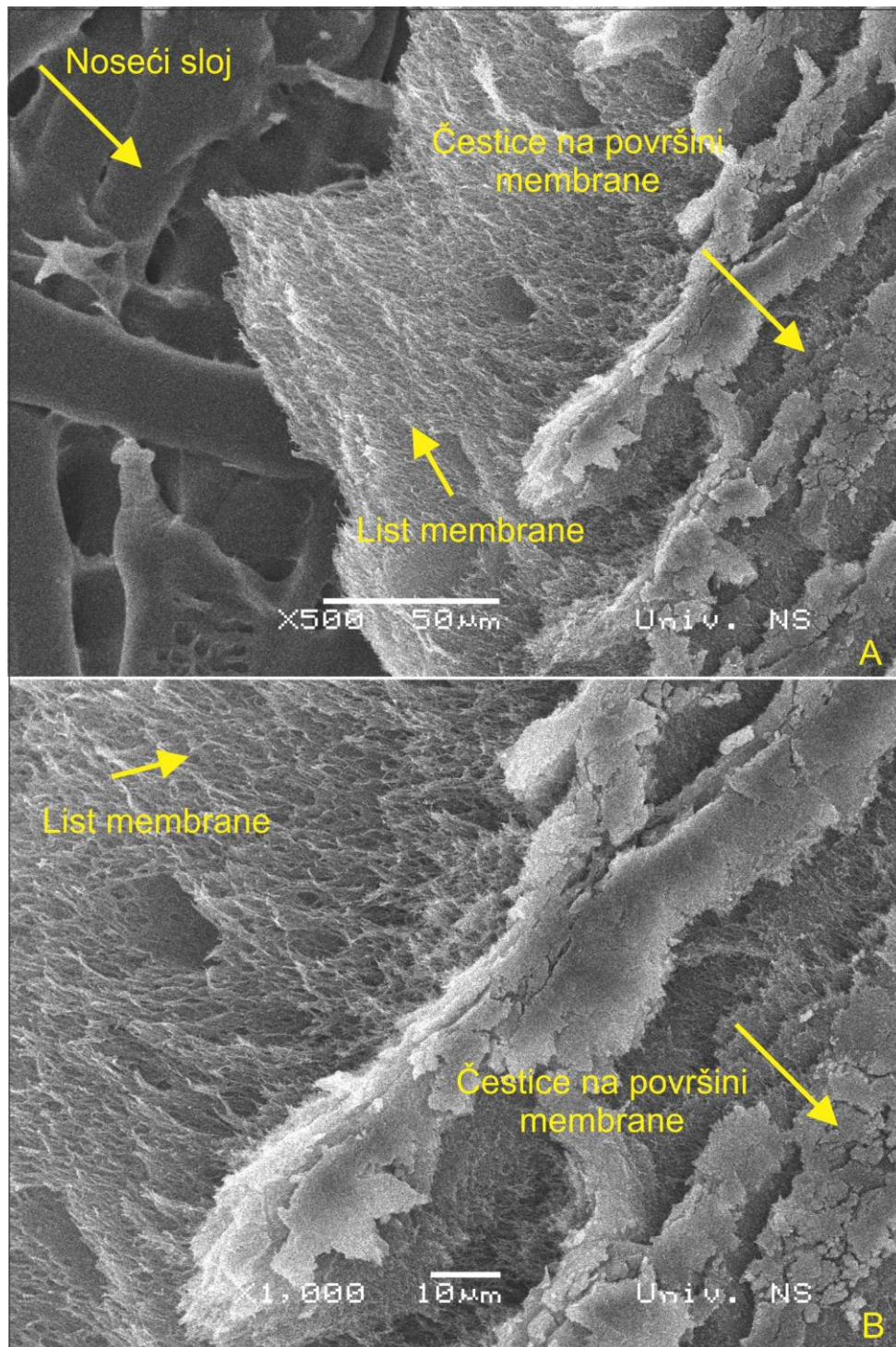
Slika 6-2. Izgled nosećeg sloja nanofiltracione membrane i lista membrane



Slika 6-3. Izgled neiskorišćenog lista membrane pri različitim uvećanjima (A) 500 puta uvećanje; (B) 10.000 puta uvećanje



Slika 6-4. Izgled iskorišćene membrane pri uvećanju od 100 puta (A) i 300 puta (B)



Slika 6-5. Izgled iskorišćene membrane pri različitim uvećanjima (A) 500 puta i (B) 1.000 puta

Prilog 6.3. Fotografije PNF uređaja



Slika 6-6. Izgled industrijskog postrojenja (levo) i PNF uređaja (desno) u Zrenjaninu



Slika 6-7. Izgled PNF uređaja na bunaru „Sterija“ u Kikindi

Prilog 6.4. Prikaz hidrauličkih parametara zabeleženih u eksperimentima serije NFCP i NFWP

6.4.1. Zabeleženi hidraulički parametri u eksperimentima NFWP-ZR (EX1) i NFWP-KI (EX2)

Tabela 6-1. Zabeleženi hidraulički parametri u eksperimentu NFCP-ZR (EX1)

Redni br.	p_1 (bar)	p_2 (bar)	p_3 (bar)	p_4 (bar)	p_p (bar)	Δp (bar)	TMP (bar)	Q_i (L/h)	Q_p (L/h)	Q_c (L/h)	R (%)	J (L/h·m ²)
1.1.	3,3	2,5	12,2	12,0	1,0	0,2	11,1	1.900	1.000	850	52,63	42,19
1.2.	2,5	1,6	11,0	10,5	0,8	0,5	10,0	2.000	900	1.050	45,00	37,97
1.3.	1,7	0,8	10,0	9,5	0,8	0,5	9,0	2.000	800	1.120	40,00	33,76
1.4.	0,6	0,7	8,1	8,0	0,2	0,1	7,9	2.000	700	1.300	35,00	29,54
1.5.	0,5	0,8	7,5	7,0	0	0,5	7,3	2.000	600	1.350	30,00	25,32

Tabela 6-2. Hidraulički parametri u eksperimentu NFCP-KI (EX2)

Redni br.	p_1 (bar)	p_2 (bar)	p_3 (bar)	p_4 (bar)	p_p (bar)	Δp (bar)	TMP (bar)	Q_i (L/h)	Q_p (L/h)	Q_c (L/h)	Q_r (L/h)	Q_f (L/h)	Q_i/Q_f	Q_r/Q_f	R (%)	J (L/h·m ²)
2.1.	2,4	1,5	4,2	3,0	0,0	1,20	3,6	2.700	300	1.850	700	3.400	0,79	0,21	8,82	12,66
2.2.	2,9	2,0	5,0	4,0	0,0	1,00	4,5	2.250	400	1.700	700	2.950	0,76	0,24	13,56	16,88
2.3.	3,0	2,2	6,0	5,0	0,0	1,00	5,5	2.080	500	1.520	700	2.780	0,75	0,25	17,99	21,10
2.4.	3,1	2,4	6,1	5,2	0,0	0,90	5,7	2.080	550	1.500	700	2.780	0,75	0,25	19,78	23,21
2.5.	3,4	2,5	7,0	6,0	0,5	1,00	6,0	2.000	600	1.400	700	2.700	0,74	0,26	22,22	25,32
2.6.	3,4	2,5	7,0	6,0	0,0	1,00	6,5	2.000	650	1.300	700	2.700	0,74	0,26	24,07	27,43
2.7.	3,8	3,0	8,0	7,2	0,8	0,80	6,8	1.900	700	1.200	700	2.600	0,73	0,27	26,92	29,54
2.8.	3,8	3,0	8,1	7,9	0,5	0,20	7,5	1.900	750	1.100	700	2.600	0,73	0,27	28,85	31,65
2.9.	4,0	3,2	9,0	8,2	0,5	0,80	8,1	1.800	800	1.000	700	2.500	0,72	0,28	32,00	33,76
2.10.	4,2	3,5	10,0	9,2	0,8	0,80	8,8	1.700	900	850	700	2.400	0,71	0,29	37,50	37,97
2.11.	4,8	4,1	12,1	12,0	0,8	0,10	11,3	1.450	950	550	700	2.150	0,67	0,33	44,19	40,08

Oznake u tabelama: p_1 – pritisak pre mikrofiltera MF5; p_2 – pritisak posle mikrofiltera MF5; p_3 – pritisak na ulasku u membranski uređaj; p_4 – pritisak posle membranskog uređaja; Δp – diferencijalni pritisak ($p_3 - p_4$); p_p – pritisak permeata; TMP – transmembranski pritisak; Q_i – protok sirove vode; $Q_f = Q_i + Q_r$, protok influenta; Q_p – protok permeata; Q_r – protok recirkulata; Q_c – protok koncentrata; Q_o – zbir protoka koncentrata i permeata (izlaz); J – membranski fluks permeata; R – iskorišćenje sistema.

6.4.2. Zabeleženi hidraulički parametri u eksperimentima serije NFWP

6.4.2.1. Podserija NFWP NF90-70-90

6.4.2.1.1. Hidraulički uslovi eksperimenata sa bunarskom vodom i doziranjem limunske kiseline (EX3-1 do EX3-4)

Tabela 6-3. Hidraulički parametri u podseriji NFWP NF90-70-90 sa bunarskom vodom (EX3-1)

Redni br.	p_1 (bar)	p_2 (bar)	p_3 (bar)	p_4 (bar)	p_p (bar)	Δp (bar)	TMP (bar)	Q_i (L/h)	Q_p (L/h)	Q_c (L/h)	Q_r (L/h)	Q_f (L/h)	Q_i/Q_f	Q_r/Q_f	R (%)	J (L/h·m ²)
EX3-1.1	0,8	0,0	11,8	11,5	5,0	0,3	6,7	1.500	880	530	90	1.590	0,94	0,06	55,35	37,13
EX3-1.2	1,3	0,6	10,8	10,2	4,3	0,6	6,2	1.380	800	470	110	1.490	0,93	0,07	53,69	33,76
EX3-1.3	1,8	1,1	9,1	8,2	3,2	0,9	5,5	1.200	720	400	80	1.280	0,94	0,06	56,25	30,38
EX3-1.4	2,5	1,7	7,2	6,1	2,2	1,1	4,5	1.000	610	320	70	1.070	0,93	0,07	57,01	25,74
EX3-1.5	2,8	2,1	6,0	4,8	1,5	1,2	3,9	840	530	250	60	900	0,93	0,07	58,89	22,36
EX3-1.6	2,8	2,0	4,8	3,2	1,0	1,6	3,0	680	410	200	70	750	0,91	0,09	54,67	17,30

Tabela 6-4. Hidraulički parametri u podseriji NFWP NF90-70-90 sa doziranjem 0,1 mol/h limunske kiseline (EX3-2)

Redni br.	p_1 (bar)	p_2 (bar)	p_3 (bar)	p_4 (bar)	p_p (bar)	Δp (bar)	TMP (bar)	Q_i (L/h)	Q_p (L/h)	Q_c (L/h)	Q_r (L/h)	Q_f (L/h)	Q_i/Q_f	Q_r/Q_f	R (%)	J (L/h·m ²)	CD (mmol/L)
EX3-2.1	1,2	0,5	11,6	11,2	4,4	0,4	7,0	1.450	900	480	70	1.520	0,95	0,05	59,21	37,97	0,069
EX3-2.2	1,5	0,8	10,0	9,2	3,7	0,8	5,9	1.300	800	440	60	1.360	0,96	0,04	58,82	33,76	0,077
EX3-2.3	2,0	1,3	8,8	8,0	2,9	0,8	5,5	1.180	700	400	80	1.260	0,94	0,06	55,56	29,54	0,085
EX3-2.4	2,5	1,7	7,0	6,0	2,0	1,0	4,5	1.000	600	330	70	1.070	0,93	0,07	56,07	25,32	0,100
EX3-2.5	3,0	2,2	5,5	4,2	1,2	1,3	3,7	830	500	270	60	890	0,93	0,07	56,18	21,10	0,120
EX3-2.6	3,2	2,3	5,0	3,5	1,0	1,5	3,3	760	460	240	60	820	0,93	0,07	56,10	19,41	0,131

CD – Koncentracija doziranja

Tabela 6-5. Hidraulički parametri u podseriji NFWP NF90-70-90 sa doziranjem 0,2 mol/h limunske kiseline (EX3-3)

Redni br.	p_1 (bar)	p_2 (bar)	p_3 (bar)	p_4 (bar)	p_p (bar)	Δp (bar)	TMP (bar)	Q_i (L/h)	Q_p (L/h)	Q_c (L/h)	Q_r (L/h)	Q_f (L/h)	Q_i/Q_f	Q_r/Q_f	R (%)	J (L/h·m ²)	CD (mmol/L)
EX3-3.1	1,1	0,4	11,9	11,5	5,0	0,4	6,7	1.500	900	500	100	1.600	0,94	0,06	56,25	37,97	0,133
EX3-3.2	1,3	0,6	10,2	9,9	3,9	0,3	6,2	1.350	800	450	100	1.450	0,93	0,07	55,17	33,76	0,148
EX3-3.3	2,0	1,2	8,8	7,9	2,9	0,9	5,5	1.150	700	380	70	1.220	0,94	0,06	57,38	29,54	0,174
EX3-3.4	2,4	1,6	7,0	6,0	1,9	1,0	4,6	960	600	310	50	1.010	0,95	0,05	59,41	25,32	0,208
EX3-3.5	3,1	2,2	5,7	4,2	1,2	1,5	3,8	800	500	250	50	850	0,94	0,06	58,82	21,10	0,250
EX3-3.6	3,2	2,3	5,0	3,5	1,0	1,5	3,3	700	450	210	40	740	0,95	0,05	60,81	18,99	0,286

Tabela 6-6. Hidraulički parametri u podseriji NFWP NF90-70-90 sa doziranjem 0,3 mol/h limunske kiseline (EX3-4)

Redni br.	p_1 (bar)	p_2 (bar)	p_3 (bar)	p_4 (bar)	p_p (bar)	Δp (bar)	TMP (bar)	Q_i (L/h)	Q_p (L/h)	Q_c (L/h)	Q_r (L/h)	Q_f (L/h)	Q_i/Q_f	Q_r/Q_f	R (%)	J (L/h·m ²)	CD (mmol/L)
EX3-4.1	0,8	0,0	11,9	11,5	5,1	0,4	6,6	1.500	880	530	90	1.590	0,94	0,06	55,35	37,13	0,200
EX3-4.2	1,25	0,6	10,6	10,0	4,3	0,6	6,0	1.360	800	460	100	1.460	0,93	0,07	54,79	33,76	0,220
EX3-4.3	1,9	1,2	8,8	8,0	3,2	0,8	5,2	1.180	720	390	70	1.250	0,94	0,06	57,60	30,38	0,254
EX3-4.4	2,5	1,7	7,1	6,0	2,1	1,1	4,5	980	610	300	70	1.050	0,93	0,07	58,10	25,74	0,306
EX3-4.5	2,8	2,0	5,9	4,7	1,5	1,2	3,8	830	530	250	50	880	0,94	0,06	60,23	22,36	0,361
EX3-4.6	2,9	2,2	4,8	3,5	1,1	1,3	3,1	700	440	210	50	750	0,93	0,07	58,67	18,57	0,428

6.4.2.1.2. Hidraulički uslovi eksperimenata sa doziranjem Na4EDTA (EX3-5 do EX3-7)

Tabela 6-7. Hidraulički parametri u podseriji NFWP NF90-70-90 sa doziranjem 0,016 mol/h Na4EDTA (EX3-5)

Redni br.	p_1 (bar)	p_2 (bar)	p_3 (bar)	p_4 (bar)	p_p (bar)	Δp (bar)	TMP (bar)	Q_i (L/h)	Q_p (L/h)	Q_c (L/h)	Q_r (L/h)	Q_f (L/h)	Q_i/Q_f	Q_r/Q_f	R (%)	J (L/h·m ²)	CD (mmol/L)
EX3-5.1	0,8	0,0	11,9	11,7	4,8	0,2	7,0	1.500	880	530	90	1.590	0,94	0,06	55,35	37,13	0,011
EX3-5.2	1,5	0,8	10,0	9,5	3,8	0,5	6,0	1.340	800	450	90	1.430	0,94	0,06	55,94	33,76	0,012
EX3-5.3	2,0	1,3	8,6	7,8	2,8	0,8	5,4	1.160	700	380	80	1.240	0,94	0,06	56,45	29,54	0,014
EX3-5.4	2,5	1,7	7,1	6,0	2,0	1,1	4,6	980	600	300	80	1.060	0,92	0,08	56,60	25,32	0,016
EX3-5.5	3,0	2,2	5,9	4,8	1,4	1,1	4,0	820	530	240	50	870	0,94	0,06	60,92	22,36	0,019
EX3-5.6	3,3	2,5	5,1	3,9	1,1	1,2	3,4	700	450	200	50	750	0,93	0,07	60,00	18,99	0,023

Tabela 6-8. Hidraulički parametri u podseriji NFWP NF90-70-90 sa doziranjem 0,032 mol/h Na4EDTA (EX3-6)

Redni br.	p_1 (bar)	p_2 (bar)	p_3 (bar)	p_4 (bar)	p_p (bar)	Δp (bar)	TMP (bar)	Q_i (L/h)	Q_p (L/h)	Q_c (L/h)	Q_r (L/h)	Q_f (L/h)	Q_i/Q_f	Q_r/Q_f	R (%)	J (L/h·m ²)	CD (mmol/L)
EX3-6.1	0,8	0,0	11,8	11,5	4,9	0,3	6,8	1.500	900	540	60	1.560	0,96	0,04	57,69	37,97	0,021
EX3-6.2	1,5	0,7	10,3	10,0	4,0	0,3	6,2	1.350	800	460	90	1.440	0,94	0,06	55,56	33,76	0,023
EX3-6.3	2,1	1,3	8,6	7,8	2,8	0,8	5,4	1.150	700	380	70	1.220	0,94	0,06	57,38	29,54	0,027
EX3-6.4	2,6	1,8	7,1	6,1	2,1	1,0	4,5	990	600	300	90	1.080	0,92	0,08	55,56	25,32	0,032
EX3-6.5	2,9	2,2	5,9	4,7	1,4	1,2	3,9	830	530	250	50	880	0,94	0,06	60,23	22,36	0,038
EX3-6.6	2,8	2,0	4,8	3,2	1,0	1,6	3,0	690	430	200	60	750	0,92	0,08	57,33	18,14	0,046

Tabela 6-9. Hidraulički parametri u podseriji NFWP NF90-70-90 sa doziranjem 0,047 mol/h Na4EDTA (EX3-7)

Redni br.	p_1 (bar)	p_2 (bar)	p_3 (bar)	p_4 (bar)	p_p (bar)	Δp (bar)	TMP (bar)	Q_i (L/h)	Q_p (L/h)	Q_c (L/h)	Q_r (L/h)	Q_f (L/h)	Q_i/Q_f	Q_r/Q_f	R (%)	J (L/h·m ²)	CD (mmol/L)
EX3-7.1	0,8	0,0	11,8	11,5	5,0	0,3	6,6	1.490	860	540	90	1.580	0,94	0,06	54,43	36,29	0,032
EX3-7.2	1,2	0,6	10,9	10,0	4,4	0,9	6,1	1.400	820	480	100	1.500	0,93	0,07	54,67	34,60	0,034
EX3-7.3	2,0	1,2	8,8	8,0	3,1	0,8	5,3	1.180	700	390	90	1.270	0,93	0,07	55,12	29,54	0,040
EX3-7.4	2,6	1,7	7,1	6,0	2,1	1,1	4,5	980	600	300	80	1.060	0,92	0,08	56,60	25,32	0,048
EX3-7.5	2,8	2,1	6,0	4,7	1,5	1,3	3,9	830	530	260	40	870	0,95	0,05	60,92	22,36	0,057
EX3-7.6	2,5	1,7	4,4	3,0	0,8	1,4	2,9	640	410	190	40	680	0,94	0,06	60,29	17,30	0,074

6.4.2.2. Podserija NFWP NF3-90

6.4.2.2.1. Hidraulički uslovi eksperimenata sa bunarskom vodom i doziranjem limunske kiseline (EX3-8 do EX3-11)

Tabela 6-10. Hidraulički parametri u podseriji NFWP NF3-90 sa bunarskom vodom (EX3-8)

Redni br.	p_1 (bar)	p_2 (bar)	p_3 (bar)	p_4 (bar)	p_p (bar)	Δp (bar)	TMP (bar)	Q_i (L/h)	Q_p (L/h)	Q_c (L/h)	Q_r (L/h)	Q_f (L/h)	Q_i/Q_f	Q_r/Q_f	R (%)	J (L/h·m ²)
EX3-8.1	1,5	1,0	13,1	13	3,8	0,1	9,3	1.300	800	410	90	1.390	0,94	0,06	57,55	33,76
EX3-8.2	2,1	1,5	11,2	11	2,9	0,2	8,2	1.100	700	340	60	1.160	0,95	0,05	60,34	29,54
EX3-8.3	2,6	1,9	9,2	8,2	2,0	1,0	6,7	900	600	260	40	940	0,96	0,04	63,83	25,32
EX3-8.4	3,0	2,2	7,8	6,6	1,3	1,2	5,9	720	500	190	30	750	0,96	0,04	66,67	21,10
EX3-8.5	3,0	2,2	6,0	4,8	0,8	1,2	4,6	580	400	140	40	620	0,94	0,06	64,52	16,88

Tabela 6-11. Hidraulički parametri u podseriji NFWP NF3-90 sa doziranjem 0,1 mol/h limunske kiseline (EX3-9)

Redni br.	p_1 (bar)	p_2 (bar)	p_3 (bar)	p_4 (bar)	p_p (bar)	Δp (bar)	TMP (bar)	Q_i (L/h)	Q_p (L/h)	Q_c (L/h)	Q_r (L/h)	Q_f (L/h)	Q_i/Q_f	Q_r/Q_f	R (%)	J (L/h·m ²)	CD (mmol/L)
EX3-9.1	1,5	0,9	13,0	12,9	4,5	0,1	8,5	1.300	850	400	50	1.350	0,96	0,04	62,96	35,86	0,077
EX3-9.2	2,2	1,5	10,5	9,8	3,0	0,7	7,2	1.050	700	300	50	1.100	0,95	0,05	63,64	29,54	0,095
EX3-9.3	2,7	2,0	9,0	8,0	2,1	1,0	6,4	900	600	230	70	970	0,93	0,07	61,86	25,32	0,111
EX3-9.4	3,1	2,3	7,0	6,0	1,4	1,0	5,1	700	500	180	20	720	0,97	0,03	69,44	21,10	0,143
EX3-9.5	3,1	2,3	5,5	4,0	0,7	1,5	4,1	550	400	100	50	600	0,92	0,08	66,67	16,88	0,182

Tabela 6-12. Hidraulički parametri u podseriji NFWP NF3-90 sa doziranjem 0,2 mol/h limunske kiseline (EX3-10)

Redni br.	p_1 (bar)	p_2 (bar)	p_3 (bar)	p_4 (bar)	p_p (bar)	Δp (bar)	TMP (bar)	Q_i (L/h)	Q_p (L/h)	Q_c (L/h)	Q_r (L/h)	Q_f (L/h)	Q_i/Q_f	Q_r/Q_f	R (%)	J (L/h·m ²)	CD (mmol/L)
EX3-10.1	1,5	1,0	13,0	13,0	4,5	0,0	8,5	1.300	800	410	90	1.390	0,94	0,06	57,55	33,76	0,154
EX3-10.2	2,1	1,4	11,0	10,5	3,2	0,5	7,6	1.100	700	310	90	1.190	0,92	0,08	58,82	29,54	0,182
EX3-10.3	2,6	1,9	8,9	8,0	2,1	0,9	6,4	900	600	240	60	960	0,94	0,06	62,50	25,32	0,222
EX3-10.4	3,0	2,2	7,2	6,1	1,5	1,1	5,2	710	500	190	20	730	0,97	0,03	68,49	21,10	0,282
EX3-10.5	3,1	2,2	5,5	4,1	0,8	1,4	4,0	550	400	120	30	580	0,95	0,05	68,97	16,88	0,363

Tabela 6-13. Hidraulički parametri u podseriji NFWP NF3-90 sa doziranjem 0,3 mol/h limunske kiseline (EX3-11)

Redni br.	p_1 (bar)	p_2 (bar)	p_3 (bar)	p_4 (bar)	p_p (bar)	Δp (bar)	TMP (bar)	Q_i (L/h)	Q_p (L/h)	Q_c (L/h)	Q_r (L/h)	Q_f (L/h)	Q_i/Q_f	Q_r/Q_f	R (%)	J (L/h·m ²)	CD (mmol/L)
EX3-11.1	1,5	0,9	13,0	12,9	4,6	0,1	8,4	1.300	840	400	60	1.360	0,96	0,04	61,76	35,44	0,231
EX3-11.2	1,9	1,3	10,9	10,1	3,4	0,8	7,1	1.100	700	300	100	1.200	0,92	0,08	58,33	29,54	0,273
EX3-11.3	2,6	1,9	9,0	8,0	2,1	1,0	6,4	900	600	240	60	960	0,94	0,06	62,50	25,32	0,333
EX3-11.4	3,0	2,3	7,5	6,4	1,5	1,1	5,5	720	520	150	50	770	0,94	0,06	67,53	21,94	0,416
EX3-11.5	3,0	2,2	5,7	4,1	0,7	1,6	4,2	530	380	100	50	580	0,91	0,09	65,52	16,03	0,566

6.4.2.2.2. Hidraulički uslovi eksperimenata sa doziranjem Na4EDTA (EX3-12 do EX3-14)

Tabela 6-14. Hidraulički parametri u podseriji NFWP NF3-90 sa doziranjem 0,016 mol/h Na4EDTA (EX3-12)

Redni br.	p_1 (bar)	p_2 (bar)	p_3 (bar)	p_4 (bar)	p_p (bar)	Δp (bar)	TMP (bar)	Q_i (L/h)	Q_p (L/h)	Q_c (L/h)	Q_r (L/h)	Q_f (L/h)	Q_i/Q_f	Q_r/Q_f	R (%)	J (L/h·m ²)	CD (mmol/L)
EX3-12.1	1,5	1,0	13,1	13,0	4,0	0,1	9,1	1.300	800	410	90	1.390	0,94	0,06	57,55	33,76	0,012
EX3-12.2	2,0	1,4	11,1	10,9	3,0	0,2	8,0	1.100	700	340	60	1.160	0,95	0,05	60,34	29,54	0,014
EX3-12.3	2,6	2,0	9,2	8,8	2,1	0,4	6,9	910	600	260	50	960	0,95	0,05	62,50	25,32	0,017
EX3-12.4	2,9	2,1	7,2	6,5	1,3	0,7	5,6	700	500	190	10	710	0,99	0,01	70,42	21,10	0,023
EX3-12.5	3,1	2,4	6,1	5,0	0,9	1,1	4,7	610	400	150	60	670	0,91	0,09	59,70	16,88	0,026

Tabela 6-15. Hidraulički parametri u podseriji NFWP NF3-90 sa doziranjem 0,032 mol/h Na4EDTA (EX3-13)

Redni br.	p_1 (bar)	p_2 (bar)	p_3 (bar)	p_4 (bar)	p_p (bar)	Δp (bar)	TMP (bar)	Q_i (L/h)	Q_p (L/h)	Q_c (L/h)	Q_r (L/h)	Q_f (L/h)	Q_i/Q_f	Q_r/Q_f	R (%)	J (L/h·m ²)	CD (mmol/L)
EX3-13.1	1,4	0,8	13,0	12,8	4,4	0,2	8,5	1.300	820	420	60	1.360	0,96	0,04	60,29	34,60	0,024
EX3-13.2	2,0	1,4	10,5	10,0	3,0	0,5	7,3	1.100	700	320	80	1.180	0,93	0,07	59,32	29,54	0,029
EX3-13.3	2,7	2,0	8,9	7,9	2,0	1,0	6,4	900	600	250	50	950	0,95	0,05	63,16	25,32	0,035
EX3-13.4	2,9	2,1	7,0	6,0	1,3	1,0	5,2	700	500	200	0	700	1,00	0,00	71,43	21,10	0,045
EX3-13.5	3,1	2,4	6,0	4,5	0,8	1,5	4,5	600	400	140	60	660	0,91	0,09	60,61	16,88	0,053

Tabela 6-16. Hidraulički parametri u podseriji NFWP NF3-90 sa doziranjem 0,047 mol/h Na4EDTA (EX3-14)

Redni br.	p_1 (bar)	p_2 (bar)	p_3 (bar)	p_4 (bar)	p_p (bar)	Δp (bar)	TMP (bar)	Q_i (L/h)	Q_p (L/h)	Q_c (L/h)	Q_r (L/h)	Q_f (L/h)	Q_i/Q_f	Q_r/Q_f	R (%)	J (L/h·m ²)	CD (mmol/L)
EX3-14.1	1,4	0,8	13,0	12,9	4,6	0,1	8,4	1.320	830	430	60	1.380	0,96	0,04	60,14	35,02	0,036
EX3-14.2	2,0	1,3	10,5	9,8	3,0	0,7	7,2	1.080	700	300	80	1.160	0,93	0,07	60,34	29,54	0,044
EX3-14.3	2,6	1,9	8,8	8,0	2,0	0,8	6,4	900	600	240	60	960	0,94	0,06	62,50	25,32	0,053
EX3-14.4	2,9	2,1	7,0	6,0	1,3	1,0	5,2	700	500	180	20	720	0,97	0,03	69,44	21,10	0,068
EX3-14.5	3,1	2,4	5,9	4,2	0,8	1,7	4,3	580	400	130	50	630	0,92	0,08	63,49	16,88	0,082

6.4.2.3. Podserija NFWP NF3-70

6.4.2.3.1. Hidraulički uslovi eksperimenata sa bunarskom vodom i doziranjem limunske kiseline (EX3-15 do EX3-18)

Tabela 6-17. Hidraulički parametri u podseriji NFWP NF3-70 sa bunarskom vodom (EX3-15)

Redni br.	p_1 (bar)	p_2 (bar)	p_3 (bar)	p_4 (bar)	p_p (bar)	Δp (bar)	TMP (bar)	Q_i (L/h)	Q_p (L/h)	Q_c (L/h)	Q_r (L/h)	Q_f (L/h)	Q_i/Q_f	Q_r/Q_f	R (%)	J (L/h·m ²)
EX3-15.1	1,4	0,8	13,0	12,9	5,0	0,1	8,0	1.350	770	500	80	1.430	0,94	0,06	53,85	32,49
EX3-15.2	1,9	1,3	11,1	10,8	4,0	0,3	7,0	1.200	700	400	100	1.300	0,92	0,08	53,85	29,54
EX3-15.3	2,4	1,6	9,3	8,8	3,2	0,5	5,9	1.000	630	330	40	1.040	0,96	0,04	60,58	26,58
EX3-15.4	2,7	2,0	7,8	6,9	2,2	0,9	5,2	850	550	250	50	900	0,94	0,06	61,11	23,21
EX3-15.5	3,1	2,4	6,1	5,0	1,5	1,1	4,1	700	460	200	40	740	0,95	0,05	62,16	19,41
EX3-15.6	3,2	2,4	5,0	4,9	1,1	0,1	3,9	600	400	150	50	650	0,92	0,08	61,54	16,88

Tabela 6-18. Hidraulički parametri u podseriji NFWP NF3-70 sa doziranjem 0,1 mol/h limunske kiseline (EX3-16)

Redni br.	p_1 (bar)	p_2 (bar)	p_3 (bar)	p_4 (bar)	p_p (bar)	Δp (bar)	TMP (bar)	Q_i (L/h)	Q_p (L/h)	Q_c (L/h)	Q_r (L/h)	Q_f (L/h)	Q_i/Q_f	Q_r/Q_f	R (%)	J (L/h·m ²)	CD (mmol/L)
EX3-16.1	1,1	0,5	12,2	12,0	5,0	0,2	7,1	1.400	800	500	100	1.500	0,93	0,07	53,33	33,76	0,071
EX3-16.2	1,6	0,9	10,9	10,2	4,2	0,7	6,4	1.250	720	430	100	1.350	0,93	0,07	53,33	30,38	0,080
EX3-16.3	2,1	1,5	9,1	8,4	3,2	0,7	5,6	1.100	650	350	100	1.200	0,92	0,08	54,17	27,43	0,091
EX3-16.4	2,6	1,8	7,2	6,4	2,2	0,8	4,6	900	570	280	50	950	0,95	0,05	60,00	24,05	0,111
EX3-16.5	2,9	2,1	6,1	5,0	1,6	1,1	4,0	800	500	220	80	880	0,91	0,09	56,82	21,10	0,125
EX3-16.6	3,1	2,4	5,0	3,8	1,1	1,2	3,3	650	420	170	60	710	0,92	0,08	59,15	17,72	0,154

Tabela 6-19. Hidraulički parametri u podseriji NFWP NF3-70 sa doziranjem 0,2 mol/h limunske kiseline (EX3-17)

Redni br.	p_1 (bar)	p_2 (bar)	p_3 (bar)	p_4 (bar)	p_p (bar)	Δp (bar)	TMP (bar)	Q_i (L/h)	Q_p (L/h)	Q_c (L/h)	Q_r (L/h)	Q_f (L/h)	Q_i/Q_f	Q_r/Q_f	R (%)	J (L/h·m ²)	CD (mmol/L)
EX3-17.1	1,0	0,5	12,4	12,1	5,0	0,3	7,3	1.400	800	500	100	1.500	0,93	0,07	53,33	33,76	0,143
EX3-17.2	1,6	1,0	10,4	10,0	3,9	0,4	6,3	1.200	720	430	50	1.250	0,96	0,04	57,60	30,38	0,167
EX3-17.3	2,1	1,4	8,8	8,0	2,9	0,8	5,5	1.000	640	340	20	1.020	0,98	0,02	62,75	27,00	0,200
EX3-17.4	2,5	1,7	7,0	6,1	2,0	0,9	4,6	900	560	270	70	970	0,93	0,07	57,73	23,63	0,222
EX3-17.5	2,9	2,1	5,8	4,8	1,4	1,0	3,9	750	480	200	70	820	0,91	0,09	58,54	20,25	0,266
EX3-17.6	3,1	2,3	4,9	3,5	1,0	1,4	3,2	650	420	170	60	710	0,92	0,08	59,15	17,72	0,307

Tabela 6-20. Hidraulički parametri u podseriji NFWP NF3-70 sa doziranjem 0,3 mol/h limunske kiseline (EX3-18)

Redni br.	p_1 (bar)	p_2 (bar)	p_3 (bar)	p_4 (bar)	p_p (bar)	Δp (bar)	TMP (bar)	Q_i (L/h)	Q_p (L/h)	Q_c (L/h)	Q_r (L/h)	Q_f (L/h)	Q_i/Q_f	Q_r/Q_f	R (%)	J (L/h·m ²)	CD (mmol/L)
EX3-18.1	1,0	0,4	12,2	12,0	5,0	0,2	7,1	1.400	820	500	80	1.480	0,95	0,05	55,41	34,60	0,214
EX3-18.2	1,5	0,9	10,4	10,0	4,0	0,4	6,2	1.250	740	430	80	1.330	0,94	0,06	55,64	31,22	0,240
EX3-18.3	2,0	1,4	8,9	8,2	3,1	0,7	5,5	1.100	660	350	90	1.190	0,92	0,08	55,46	27,85	0,273
EX3-18.4	2,5	1,7	7,0	6,1	2,1	0,9	4,5	900	580	260	60	960	0,94	0,06	60,42	24,47	0,333
EX3-18.5	2,9	2,2	6,0	5,0	1,5	1,0	4,0	750	500	200	50	800	0,94	0,06	62,50	21,10	0,400
EX3-18.6	3,1	2,5	5,0	3,9	1,1	1,1	3,4	650	420	170	60	710	0,92	0,08	59,15	17,72	0,461

6.4.2.3.2. Hidraulički uslovi eksperimenata sa doziranjem Na4EDTA (EX3-19 do EX3-21)

Tabela 6-21. Hidraulički parametri u podseriji NFWP NF3-70 sa doziranjem 0,016 mol/h Na4EDTA (EX3-19)

Redni br.	p_1 (bar)	p_2 (bar)	p_3 (bar)	p_4 (bar)	p_p (bar)	Δp (bar)	TMP (bar)	Q_i (L/h)	Q_p (L/h)	Q_c (L/h)	Q_r (L/h)	Q_f (L/h)	Q_i/Q_f	Q_r/Q_f	R (%)	J (L/h·m ²)	CD (mmol/L)
EX3-19.1	1,0	0,5	12,1	12,0	5,0	0,1	7,1	1.400	800	500	100	1.500	0,93	0,07	53,33	33,76	0,011
EX3-19.2	1,6	1,0	10,5	10,0	4,0	0,5	6,3	1.200	720	430	50	1.250	0,96	0,04	57,60	30,38	0,013
EX3-19.3	2,1	1,4	8,4	7,8	2,9	0,6	5,2	1.000	640	330	30	1.030	0,97	0,03	62,14	27,00	0,016
EX3-19.4	2,6	1,8	7,2	5,4	2,2	1,8	4,1	900	560	270	70	970	0,93	0,07	57,73	23,63	0,018
EX3-19.5	3,0	2,2	5,8	4,7	1,4	1,1	3,9	750	480	200	70	820	0,91	0,09	58,54	20,25	0,021
EX3-19.6	3,1	2,3	4,8	3,6	1,0	1,2	3,2	650	400	170	80	730	0,89	0,11	54,79	16,88	0,024

Tabela 6-22. Hidraulički parametri u podseriji NFWP NF3-70 sa doziranjem 0,032 mol/h Na4EDTA (EX3-20)

Redni br.	p_1 (bar)	p_2 (bar)	p_3 (bar)	p_4 (bar)	p_p (bar)	Δp (bar)	TMP (bar)	Q_i (L/h)	Q_p (L/h)	Q_c (L/h)	Q_r (L/h)	Q_f (L/h)	Q_i/Q_f	Q_r/Q_f	R (%)	J (L/h·m ²)	CD (mmol/L)
EX3-20.1	1,0	0,4	12,2	12,0	5,0	0,2	7,1	1.400	820	500	80	1.480	0,95	0,05	55,41	34,60	0,023
EX3-20.2	1,5	0,8	10,6	10,1	4,0	0,5	6,4	1.250	740	440	70	1.320	0,95	0,05	56,06	31,22	0,025
EX3-20.3	2,0	1,3	9,0	8,3	3,1	0,7	5,6	1.100	660	360	80	1.180	0,93	0,07	55,93	27,85	0,029
EX3-20.4	2,5	1,7	7,1	6,2	2,1	0,9	4,6	900	580	270	50	950	0,95	0,05	61,05	24,47	0,035
EX3-20.5	2,9	2,1	5,9	4,9	1,5	1,0	3,9	750	500	210	40	790	0,95	0,05	63,29	21,10	0,042
EX3-20.6	3,0	2,2	4,8	3,4	1,0	1,4	3,1	650	420	170	60	710	0,92	0,08	59,15	17,72	0,049

Tabela 6-23. Hidraulički parametri u podseriji NFWP NF3-70 sa doziranjem 0,047 mol/h Na4EDTA (EX3-21)

Redni br.	p_1 (bar)	p_2 (bar)	p_3 (bar)	p_4 (bar)	p_p (bar)	Δp (bar)	TMP (bar)	Q_i (L/h)	Q_p (L/h)	Q_c (L/h)	Q_r (L/h)	Q_f (L/h)	Q_i/Q_f	Q_r/Q_f	R (%)	J (L/h·m ²)	CD (mmol/L)
EX3-21.1	1,0	0,5	12,4	12,1	5,0	0,3	7,3	1.400	800	500	100	1.500	0,93	0,07	53,33	33,76	0,034
EX3-21.2	1,6	0,9	10,2	9,9	3,9	0,3	6,2	1.200	720	420	60	1.260	0,95	0,05	57,14	30,38	0,039
EX3-21.3	2,2	1,5	8,9	8,1	3,0	0,8	5,5	1.050	640	350	60	1.110	0,95	0,05	57,66	27,00	0,045
EX3-21.4	2,5	1,8	7,0	6,2	2,0	0,8	4,6	900	560	270	70	970	0,93	0,07	57,73	23,63	0,053
EX3-21.5	3,0	2,2	5,8	4,7	1,4	1,1	3,9	750	480	200	70	820	0,91	0,09	58,54	20,25	0,063
EX3-21.6	3,2	2,4	4,9	3,8	1,1	1,1	3,3	650	420	170	60	710	0,92	0,08	59,15	17,72	0,073

Prilog 6.5. Idejno rešenje postrojenja za pripremu pijaće vode velikog kapaciteta

Proračun potrebne količine pijaće vode

Potrebne količine pijaće vode za naseljena mesta su date na osnovu broja stanovnika i specifične potrošnje vode po stanovniku. Podaci dobijeni proračunom čine polaznu osnovu za dimenzionisanje objekata vodosnabdevanja. Na osnovu prethodnih empirijskih saynanja ulazni kalkulatívni podaci su bili sledeći:

- broj stanovnika, n
- specifična potrošnja vode po stanovniku na dan, $SC=150$ L/stanovnik/dan;
- empirijski koeficijenti neravnomernosti potrošnje vode:
 - dnevni $K_d=1,4$;
 - časovni $K_h=1,7$.

Hidraulički pokazatelji potrebne količine pijaće vode su izračunavani korišćenjem izraza E1 do E4:

$$V_d = \frac{n \cdot SC}{1.000} \quad (E1)$$

$$Q_{ave.d} = \frac{V_d}{24 \cdot 3.600} \cdot 1.000 \quad (E2)$$

$$V_{max.d} = V_d \cdot K_d \quad (E3)$$

$$Q_{max.h} = Q_{ave.d} \cdot K_h \quad (E4)$$

Gde su:

V_d - srednja dnevna potrošnja vode, m^3

$Q_{ave.d}$ - srednja dnevna potrošnja vode, L/s

$V_{max.d}$ - maksimalna dnevna potrošnja vode, m^3

$Q_{max.h}$ - maksimalna satna potrošnja, L/s

Tehnološki postupak prerade bunarske vode i potreban protok prečišćene vode je definisan na osnovu:

- * hidrauličkih pokazatelja,
- * proračuna nanofiltracionog membranskog sistema,
- * rezultata dobijenih na pilot uređajima, i
- * rezultata efikasnosti postojećih industrijskih nanofiltracionih uređaja.

Prilog 6.5.1. Idejno rešenje fabrike za pripremu pijaće vode grada Zrenjanina

Dobijeni rezultati iz poglavlja 3.3.1. su poslužili kao osnova za izradu idejnog rešenja industrijskog postrojenja za kondicioniranje pijaće vode od bunarske vode duboke izdani iz regiona grada Zrenjanina.

Blok šema idejnog rešenja sa dijagramom toka je prikazana na slici 6-8.

Rezultati potrebnih količina pijaće vode su prikazani u tabeli 6-24.

Tabela 6-24. Prikaz karakterističnih količina vode za grad Zrenjanin dobijenih proračunom

n	V _d (m ³)	Q _{ave.d} (L/s)	V _{max.d} (m ³)	Q _{max.h} (L/s)
76.000	11.400	131,94	15.960	224,30

Ovi teorijski podaci će svakako zadovoljiti redovne potrebe stanovništva iako su verovatno nerealni s obzirom da su evidentni značajni gubici vode u vodovodnoj mreži koja je dotrajala i određenim delom od nepodesnih je materijala (azbest cementne cevi). Projekat postrojenja za kondicioniranje pijaće vode mora dugoročno da prati kontinualno odvijanje programa zamene cevovoda, čime će se smanjiti i potrošnja vode. Uporedo se očekuje i porast broja stanovnika uz razvoj pratećih delatnosti koje će zahtevati povećanu količinu vode. Na osnovu podataka o aktuelnoj potrošnji vodovodne vode dobijenih od lokalne komunalne vodoprivredne organizacije predmet ovog idejnog rešenja je industrijsko postrojenje za pripremu pijaće vode koje će imati veće vrednosti srednje časovne proizvodnje vode i mogućnost većeg protoka vode prema potrošačima od vrednosti dobijenih proračunom.

Projektovani protok i kvalitet prečišćene bunarske vode u odnosu na najvažnije fizičko-hemijske sastojke

Tehnološki postupak prerade vode iz duboke izdani se zasniva na nanofiltraciji podzemne vode i sekundarnoj nanofiltraciji retentata dobijenih pri nanofiltraciji podzemne vode.

Dva permeata, definisana rezultatima eksperimentalnih i analitičkih određivanja se dobijaju specifičnim konfiguracijama nanofiltracionih membrana pri nanofiltraciji bunarske vode i nanofiltraciji retentata.

Na osnovu definisane količine pijaće vode dizajnirani su potrebni protoci permeata i koncentrata. Za buduću fabriku pijaće vode je potrebno koristiti NF membrane pojedinačnog protoka od ~1.000 L/h, Na osnovu rezultata prethodnih istraživanja izabrane su membrane proizvođača „Torey Korea Inc.“ tipa NE8040-70 (NE70I) i NE8040-90 (NE90I). Za tretman podzemne vode predviđena je kombinacija membrana NE70I i NE90I, a za preradu koncentrata isključivo membrane NE90I.

Projektovane količine proizvedene pijaće vode

- Proizvodnja vode u zavisnosti od potrošnje vode u gradu: $Q_{sr.sat}=100-300$ L/s
- Distribucija vode iz rezervoara, $Q_{max.sat}=400$ L/s

Potrebna količina sirove bunarske vode

- $Q_{sr.sat}=112-336$ L/s
Gde je $Q_{sr.sat}$ srednji časovni protok vode

Količina otpadne vode

- $Q_{sr.sat}=12-36$ L/s
- Stepen iskorišćenja resursa=93,57 %

Opis tehnološkog postupka za Fabriku vode

- **Dovod bunarske vode** magistralnim cevovodom \varnothing 600mm, $p_w=4$ bar
- **Predtretman** – mikrofiltracija
 - o Mikrofiltracija na samoperivom filteru (100 μ m)
 - o Mikrofiltracija na filter vrećama (5 μ m)
- **Tretman** – nanofiltracija
 - o Nanofiltracija bunarske vode – Dvostepena, Prvi stepen NE70I i NE90I, drugi stepen NE90I
 - o Nanofiltracija koncentrata iz CF filtracije bunarske vode– Dvostepena, oba stepena NE90I

Dezinfekcija

- o Doziranje rastvora Na-hipohlorita u sabirni rezervoar permeata

Sabirni rezervoar pijaće vode $V=5.000$ m³

Potis pijaće vode prema magistralnom cevovodu grada, \varnothing 800mm, $Q_{max,h}=400$ L/s, $p=4$ bar

Nanofiltracija bunarske vode

Protok permeata $Q_{max,h}=300$ L/s, $Q_{min,h}=100$ L/s; Protok koncentrata $Q_{max,h}=36$ L/s, $Q_{min,h}=12$ L/s

Tabela 6-25. Sastav permeata i koncentrata – NF90-70-90 pri R=90%

	pH	EC (μ S/cm)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	COD (mg KMnO ₄ /L)	TOC (mg/L)	Na (mg/L)	As (μ g/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)
B-NFP	7,20	299	0,16	1,00	0,82	44,61	<0,5	192,15
B-NFC	8,42	3.380	1,54	224,40	60,98	652,94	451,26	3.621,14

B-NFP predstavlja permeat proizveden od bunarske vode u fabrici za pripremu pijaće vode grada Zrenjanina

B-NFC predstavlja koncentrat proizveden od bunarske vode u fabrici za pripremu pijaće vode grada Zrenjanina

Nanofiltracija koncentrata

Protok permeata $Q_{max,h}=14,4$ L/s, $Q_{min,h}=4,8$ L/s; Protok koncentrata $Q_{max,h}=21,6$ L/s, $Q_{min,h}=7,2$ L/s

Tabela 6-26. Sastav permeata i koncentrata – NF3-90/K pri R=40%

	pH	EC (μ S/cm)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	COD (mg KMnO ₄ /L)	TOC (mg/L)	Na (mg/L)	As (μ g/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)
C-NFP	6,72	169	0,13	1,10	0,55	39,85	3,36	140,85
C-NFC	8,10	6.980	2,34	399,40	102,90	354,61	769,42	6.064,86

C-NFP predstavlja permeat proizveden od koncentrata u fabrici za pripremu pijaće vode grada Zrenjanina

C-NFC predstavlja koncentrat proizveden od koncentrata u fabrici za pripremu pijaće vode grada Zrenjanina

Sastav mešavine permeata iz Tabela 5-2 i 5-3

Dobijeni permeati se mešaju u sledećem odnosu:

83,3 % permeata iz bunarske vode i 16,7 % permeata dobijenog iz koncentrata

Protok permeata $Q_{\max,h}=314,4$ L/s, $Q_{\min,h}=104,8$ L/s;

Fizičko-hemijski sastav mešavine permeata

Tabela 6-27. Fizičko-hemijski sastav ukupnog permeata

pH	EC ($\mu\text{S/cm}$)	NH_4^+ (mg/L)	COD (mg KMnO_4/L)	TOC (mg/L)	Na (mg/L)	As ($\mu\text{g/L}$)	HCO_3^- (mg/L)
7,12	277,27	0,15	1,02	0,78	43,82	0,98	183,58

Kvalitet prečišćene pijaće vode u rezervoaru

U dobijenu smešu permeata se dozira Na-hipohlorit koji hemijski reaguje sa amonijum jonom, stvarajući hloramine pri čemu se smanjuje koncentracija NH_4^+ na ispod 0,1 mg/L.

Predviđeno je da koncentracija rezidualnog hlora u pijaćoj vodi na potisu prema potrošačima bude u opsegu od 0,3 do 0,5 mg/L.

Sadržaj rastvorenih organskih materija je veoma nizak, i ne očekuje se nastajanje trihalometana i drugih nuzproizvoda dezinfekcije.

Prečišćena voda ispunjava zahteve Pravilnika o higijenskoj ispravnosti vode za piće [6].

Karakteristike otpadne vode

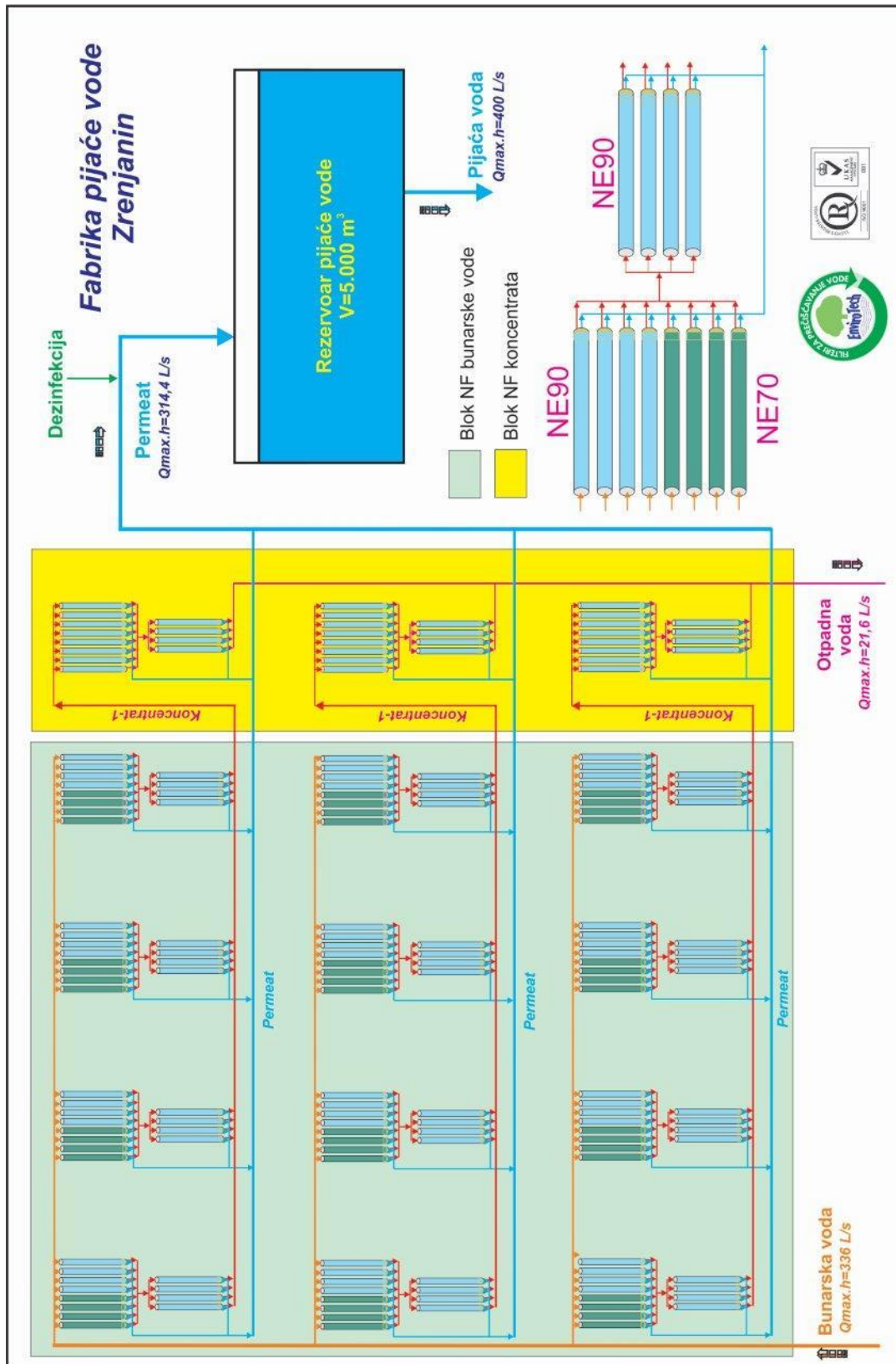
Protok koncentrata $Q_{\max,h}= 21,6$ L/s, $Q_{\min,h}=7,2$ L/s

Tabela 6-28. Očekivani fizičko-hemijski sastav otpadne vode - koncentrata

pH	EC ($\mu\text{S/cm}$)	NH_4^+ (mg/L)	COD (mg KMnO_4/L)	HPK (mg O_2/L)	TOC (mg/L)	BPK ₅ (mg O_2/L)	As ($\mu\text{g/L}$)
~8,1	~7.000	~2,5	~400	~380	~100	30	~800

Na osnovu "Uredbe o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje" ("Sl.glasnik RS", br. 67/2011 i 48/2012), tehnološka otpadna voda sa karakteristikama prikazanim u tabeli 5-5 ne premašuje maksimalno dozvoljene koncentracije materija koji se smeju ispuštati u javnu kanalizaciju.

S obzirom da će količina otpadne vode koja je projektovana na 25,9 do 77,8 m³/h u određenoj meri povećati hidrauličko opterećenje gradske kanalizacije, najbolje rešenje za sanaciju nastale otpadne vode je projektovanje i izgradnja sopstvenog prečištača otpadnih voda nastalih prilikom pripreme pijaće vode.



Slika 6-8. Šematski prikaz idejnog rešenja Fabrike pijaće vode za grad Zrenjanin

Tehničke karakteristike komponenti uređaja za predtretman bunarske vode

Tabela 6-29. Karakteristike JUDO mikrofiltera

Q_{\max} (L/s)	Pad pritiska Δp (bar)	Materijal kućišta	Materijal sita	Finoća filtracije (μm)	Priključak		Održavanje
					Voda	Struja	
42	0,1	METAL/ PLASTIKA	Polipropilen	100	d = 160 mm	220V 50 Hz	Automatsko vremenski programirano ispiranje

Tabela 6-30. Karakteristike mikrofiltera sa vrećama

p_{\max} (bar)	Kućište	Maksimalni protok (L/s)	Broj filter vreća	Finoća filtracije (μm)	Priključak vode	Merenje diferencijalnog pritiska
10	INOX 316	50	5	5	d = 110 mm	JUMO

Tehničke karakteristike komponenti uređaja za tretman bunarske vode

Tabela 6-31. Tehničke karakteristike uređaja ET-NF-70/90-20/A za tretman bunarske vode

R.B.	PROJEKTOVANE KARAKTERISTIKE		
1.	OPŠTE KARAKTERISTIKE		
1.1.	RADNI PROTOK PERMEATA (L/s)	20	
1.2.	FLUKS PERMEATA (L/h·m ²)	26,88	
1.3.	TRANSMEMBRANSKI PRITISAK (bar)	3,9 – 4,1	
1.4.	NEOPHODNI PROTOK ULAZNE VODE (L/s)	28	
1.5.	PROTOK KONCENTRATA (L/s)	8	
1.6.	ULAZNI PRITISAK VODE (bar)	3 - 6	
1.7.	RADNI PRITISAK (bar)	5 - 7	
1.8.	PRITISAK PERMEATA (bar)	2	
1.9.	RADNA TEMPERATURA VODE (°C)	10 – 35	
1.10.	ELEKTRIČNO NAPAJANJE	3 . 380 V, 50 Hz, 37 kW	
1.11.	ULAZNI PRIKLJUČAK VODE (d, (mm))	140	
1.12.	PRIKLJUČAK PERMEATA (d, (mm))	110	
1.13.	PRIKLJUČAK KONCENTRATA (d, (mm))	63	
2.	NF MEMBRANE		
2.1.	TORAY KOREA Inc. - TIP	NE-8040-70	NE-8040-90
2.2.	BROJ MEMBRANA	24	48
2.3.	DIMENZIJE MEMBRANA (Ø x H, inch)	8 x 40	
2.4.	VEK TRAJANJA MEMBRANA (godina)	Min. 3	
2.5.	KUĆIŠTE MEMBRANA	CODE LINE 80E40/6	
2.6.	BROJ KUĆIŠTA	12	
3.	UPRAVLJANJE I KONTROLA		
3.1.	INDUSTRIJSKI PLC	OMRON	
3.2.	KONTINUALNO MERENJE ELEKTROPROVODLJIVOSTI I pH PERMEATA SA ALARMOM (µS/cm)	JUMO	
3.3.	KONTINUALNO MERENJE ULAZNOG I IZLAZNOG PRITISKA NA MEMBRANAMA	JUMO	
3.4.	KONTINUALNO MERENJE PROTOKA PERMEATA, KONCENTRATA I POVRATNOG TOKA VODE (L/s)	JUMO	
3.5.	PUMPA VISOKOG PRITISKA	GRUNDFOS CR-120-4-1	

Tabela 6-32. Tehničke karakteristike uređaja ET-NF-90-20/A za preradu koncentrata

R.B.	PROJEKTOVANE KARAKTERISTIKE	
1.	OPŠTE KARAKTERISTIKE	
1.1.	RADNI PROTOK PERMEATA (L/s)	20
1.2.	FLUKS PERMEATA (L/h·m ²)	33,75
1.3.	TRANS MEMBRANSKI PRITISAK (bar)	6 – 7,5
1.4.	NEOPHODNI PROTOK ULAZNE VODE (L/s)	32
1.5.	PROTOK KONCENTRATA (L/s)	12
1.6.	ULAZNI PRITISAK VODE (bar)	3 - 6
1.7.	RADNI PRITISAK (bar)	6 - 8
1.8.	PRITISAK PERMEATA (bar)	0
1.9.	RADNA TEMPERATURA VODE (°C)	10 – 35
1.10.	ELEKTRIČNO NAPAJANJE	3 . 380 V, 50 Hz, 37 kW
1.11.	ULAZNI PRIKLJUČAK VODE (d, (mm))	140
1.12.	PRIKLJUČAK PERMEATA (d, (mm))	110
1.13.	PRIKLJUČAK KONCENTRATA (d, (mm))	63
2.	NF MEMBRANE	
2.1.	TORAY KOREA Inc. - TIP	NE-8040-70 NE-8040-90
2.2.	BROJ MEMBRANA	0 72
2.3.	DIMENZIJE MEMBRANA (Ø x H, inch)	8 x 40
2.4.	VEK TRAJANJA MEMBRANA (godina)	Min. 3
2.5.	KUĆIŠTE MEMBRANA	CODE LINE 80E40/6
2.6.	BROJ KUĆIŠTA	12
3.	UPRAVLJANJE I KONTROLA	
3.1.	INDUSTRIJSKI PLC	OMRON
3.2.	KONTINUALNO MERENJE ELEKTROPROVODLJIVOSTI I pH PERMEATA SA ALARMOM (µS/cm)	JUMO
3.3.	KONTINUALNO MERENJE ULAZNOG I IZLAZNOG PRITISKA NA MEMBRANAMA	JUMO
3.4.	KONTINUALNO MERENJE PROTOKA PERMEATA, KONCENTRATA I POVRATNOG TOKA VODE (L/s)	JUMO
3.5.	PUMPA VISOKOG PRITISKA	GRUNDFOS CR-120-4-1

Prilog 6.5.2. Idejno rešenje postrojenja za pripremu pijaće vode u naseljenom mestu Despotovo

Dobijeni rezultati iz poglavlja 3.3.2. su poslužili kao osnova za izradu idejnog rešenja industrijskog postrojenja za kondicioniranje pijaće vode od bunarske vode plitke izdani regiona grada Bačke Palanke za naseljeno mesto Despotovo.

Tehnološka šema sistema uređaja za pripremu pijaće vode sa dijagramom toka je prikazana na slici 6-9, a izgled postrojenja i rezervoara pijaće vode na slikama 6-10 i 6-11, respektivno.

Rezultati potrebnih količina pijaće vode su prikazani u tabeli 6-33.

Tabela 6-33. Prikaz karakterističnih količina vode za naselje Despotovo dobijenih proračunom

n	V _d (m ³)	Q _{ave.d} (L/s)	V _{max.d} (m ³)	Q _{max.h} (L/s)
1.900	285	3,30	399	5,61

Dobijene količine vode zadovoljavaju svakodnevne potrebe stanovništva. U distributivnoj mreži vodovoda ovog naselja postoje značajni gubici vode zbog čega je potrebno je u kontinuitetu obnavljati vodovodne instalacije. S obzirom da se deo stanovnika Despotova bavi povrtarstvom koje zahteva značajne količine vodovodne vode, bilo bi uputno edukacijom i subvencijama pomoći povrtarima da potrebne količine vode za zalivanje obezbede iz alternativnih bunara.

Projektovani protok i kvalitet prečišćene bunarske vode u odnosu na najvažnije fizičko-hemijske sastojke

Definisanje detalja tehnološkog postupka za preradu bunarske vode je nastalo na bazi eksperimentalnih rezultata dobijenih na pilot uređaju koji je bio u eksploataciji više od šest meseci tokom 2015. godine. Tehnološki postupak prerade vode iz plitke izdani se zasniva na dvostepenoj nanofiltraciji podzemne vode uz doziranje rastvora limunske kiseline u cilju kompleksiranja jona gvožđa i mangana. Za dispergovanje jona kalcijuma i magnezijuma predviđen je industrijski antiskalant.

Na osnovu definisane potrebne količine pijaće vode dizajnirani su potrebni protoci permeata i koncentrata. Za buduću fabriku pijaće vode je potrebno koristiti NF membrane pojedinačnog protoka od ~1.000 L/h, Na osnovu rezultata prethodnih istraživanja izabrane su membrane proizvođača „Torey Korea Inc.“ tipa NE8040-90. Ove membrane su izabrane zbog velike moći uklanjanja ukupnih rastvorenih materija, čiji sadržaj u bunarskoj vodi iskazan kao EC iznosi 1.760 μS/cm.

Projektovane količine proizvedene pijaće vode

- Proizvodnja vode iznosi: $Q_{sr.sat}=4,0$ L/s
- Distribucija vode iz rezervoara, $Q_{max.sat}= 10,0$ L/s

Potrebna količina sirove bunarske vode

- $Q_{sr.sat}=5,2$ L/s
Gde je $Q_{sr.sat}$ srednji časovni protok vode

Količina otpadne vode

- $Q_{sr.sat}=1,2$ L/s
- Stepen iskorišćenja resursa=77 %

Opis tehnološkog postupka za Fabriku vode

- **Dovod bunarske vode** magistralnim cevovodom \varnothing 90mm, P=4 bar
- **Doziranje limunske kiseline koncentracije 300 g/L i antiskalanta** koncentracije 10%
- **Predtretman**
 - o Mikrofiltracija na samoperivom filteru (100 μ m)
 - o Mikrofiltracija na polipropilenskim filter ulošcima (20 μ m)
 - o Mikrofiltracija na polipropilenskim filter ulošcima (5 μ m)
- **Tretman**
 - o Nanofiltracija bunarske vode – Dvostepena, membrane NE90I
 - o Doziranje rastvora NaOH koncentracije 400 g/L u cilju podešavanja pH vrednosti na ~7
 - o Doziranje dezinficijensa-NaOCl koncentracije 32 g/L
 - o Skladištenje permeata u sabirnom rezervoaru pijaće vode V=100 m³
 - o Potis pijaće vode prema magistralnom cevovodu naselja, \varnothing 110mm, Qmax.h=10 L/s, P=3,3 bar
 - o Uklanjanje preostalih jona arsena na granulovanom FeOOH

Nanofiltracija bunarske vode

Protok permeata $Q_{sr,h}=4$ L/s, Protok koncentrata $Q_{sr,h}=1,2$ L/s,

Tabela 6-34. Sastav permeata i koncentrata pri R=77%

	pH	EC (μ S/cm)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	COD (mg KMnO ₄ /L)	TOC (mg/L)	Fe _t (mg/L)	Mn ²⁺ (mg/L)	As (mg/L)
Permeat	6,0	90	0,42	1,30	0,87	0,017	0,005	0,011
Koncentrat	7,57	4.480	2,69	27,70	26,40	12,3	1,220	0,030

U dobijeni permeat se dozira rastvor NaOH koji neutralizuje ugljenu kiselinu nastalu degradacijom jona bikarbonata na NF membranama.

U dobijeni permeat se dozira Na-hipohlorit koji hemijski reaguje sa amonijum jonom, stvarajući hloramine što doprinosi smanjenju koncentracije NH₄⁺. Predviđeno je da koncentracija rezidualnog hlora u pijaćoj vodi na potisu prema potrošačima bude u opsegu od 0,3 do 0,5 mg/L [6].

Sadržaj rastvorenih organskih materija u permeatu je veoma nizak, i nije moguće nastajanje trihalometana i drugih nuzproizvoda dezinfekcije.

Prečišćena voda ispunjava zahteve Pravilnika o higijenskoj ispravnosti vode za piće [6]. Kompletna fizičko-hemijska, parazitološka, mikrobiološka i radiološka analiza dobijene pijaće vode koju je izradio Gradski zavod za javno zdravlje iz Beograda je prikazana u poglavlju 6.3.

Tabela 6-35. Fizičko-hemijski sastav pijaće vode

pH	EC ($\mu\text{S/cm}$)	NH_4^+ (mg/L)	COD (mg KMnO_4/L)	TOC (mg/L)	Fe_t (mg/L)	Mn^{2+} (mg/L)	As (mg/L)	Hlor rezidualni (mg/L)
7,4	330	0,28	1,30	0,87	0,017	0,005	0,001	0,3 – 0,5

Karakteristike otpadne vode

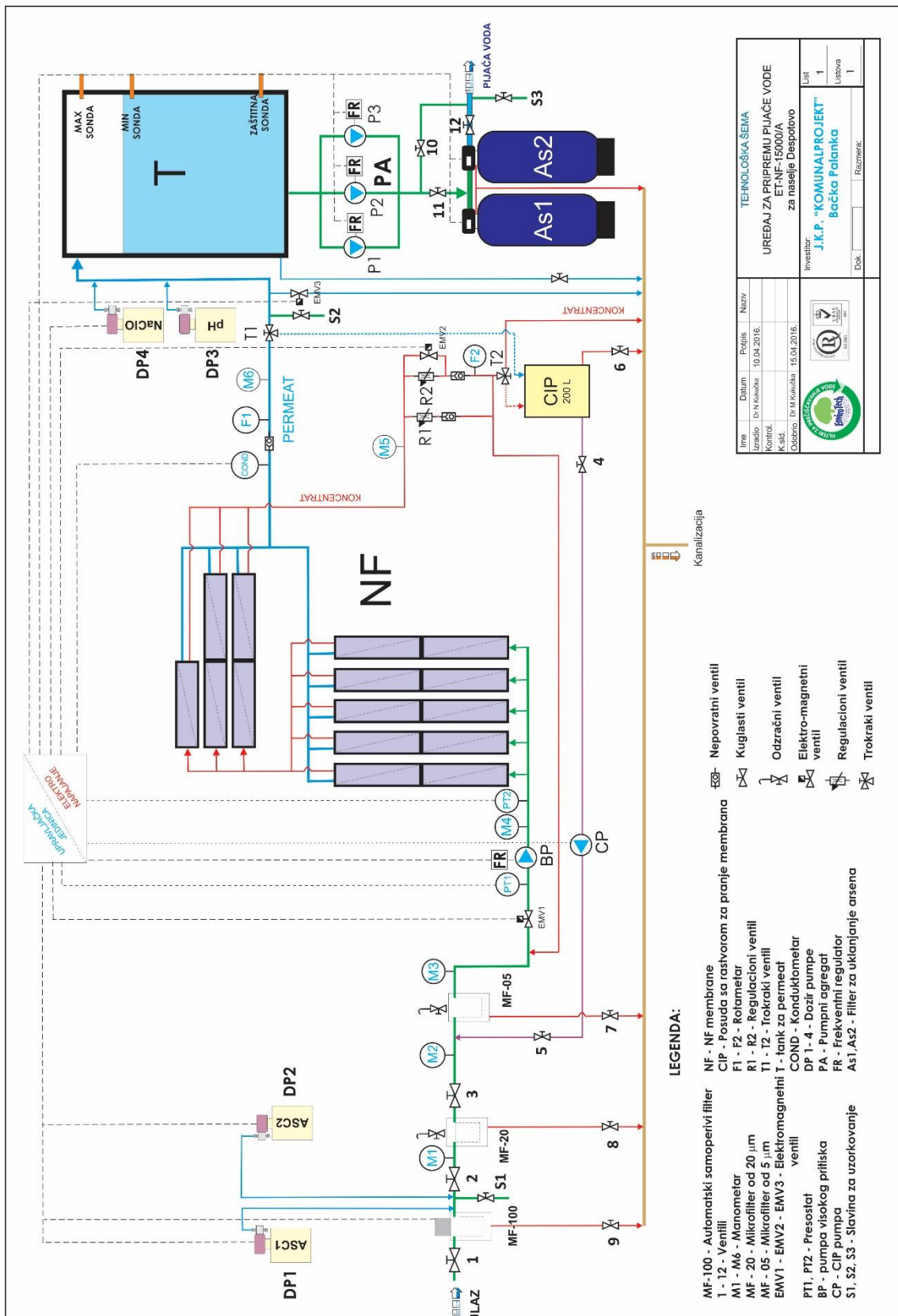
Protok koncentrata $Q_{\text{sr,h}} = 1,2 \text{ L/s}$

Tabela 6-36. Očekivani fizičko-hemijski sastav otpadne vode - koncentrata

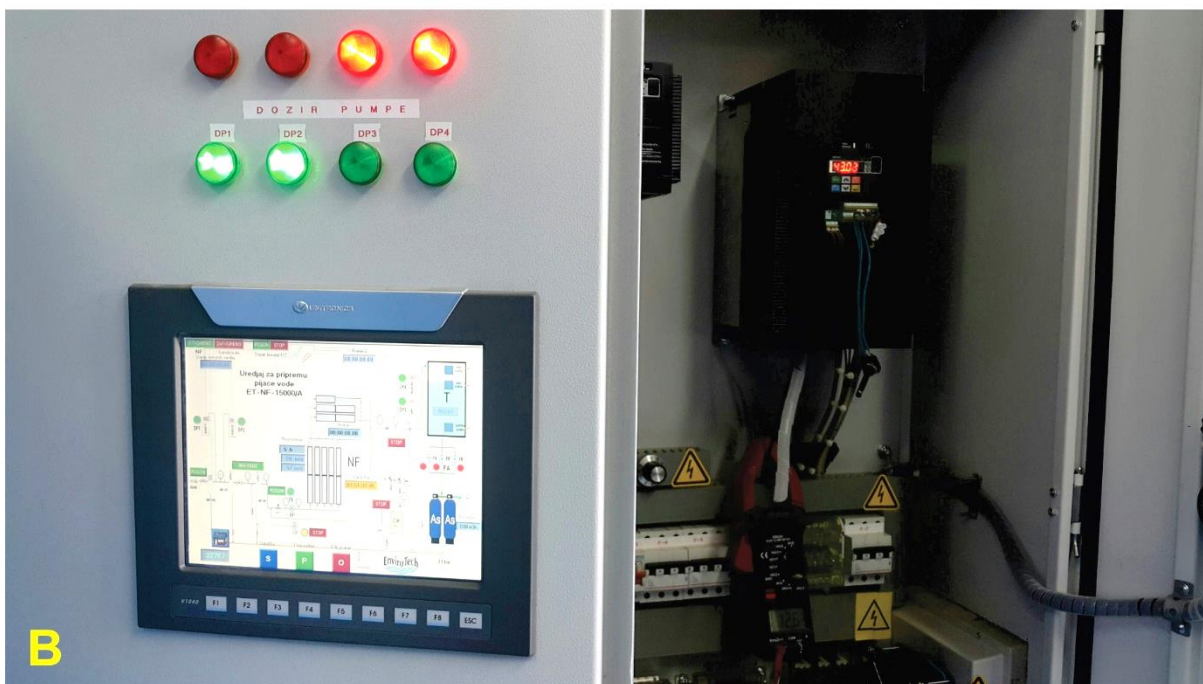
pH	EC ($\mu\text{S/cm}$)	NH_4^+ (mg/L)	COD (mg KMnO_4/L)	HPK (mg O_2/L)	TOC (mg/L)	BPK_5 (mg O_2/L)	As (mg/L)
~7,6	~4.500	~2,7	~28	~150	~27	~5	~0,03

Na osnovu "Uredbe o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje" ("Sl.glasnik RS", br. 67/2011 i 48/2012), tehnološka otpadna voda sa karakteristikama prikazanim u tabeli 6-13 ne premašuje maksimalno dozvoljene koncentracije materija koji se smeju ispuštati u javnu kanalizaciju.

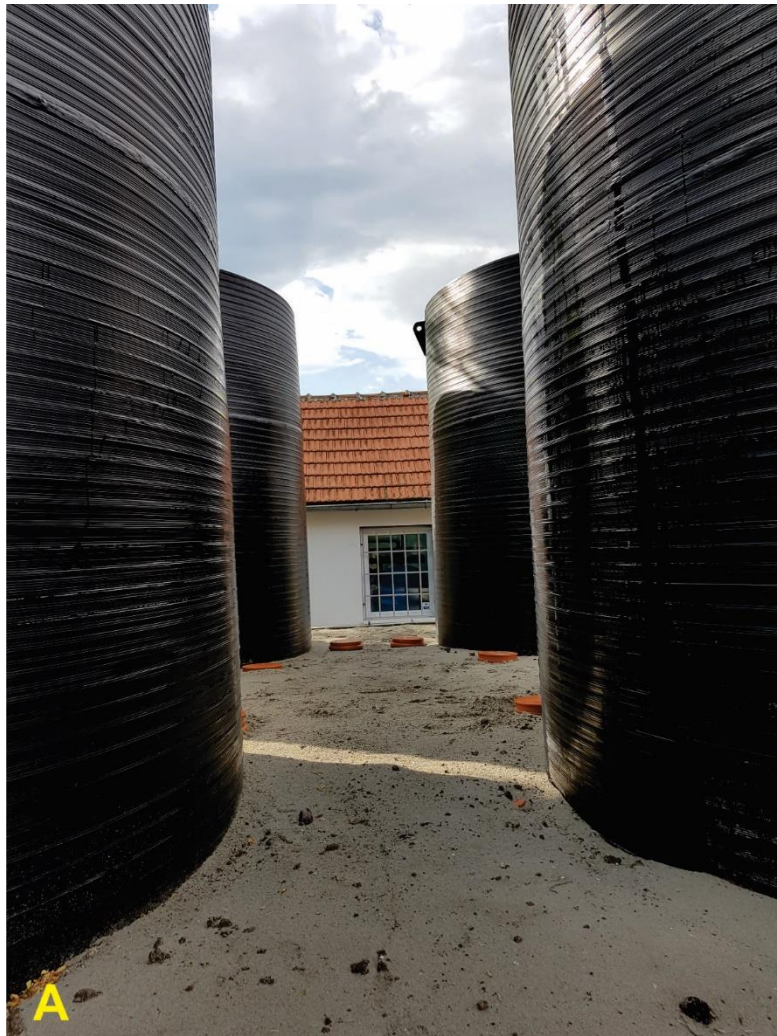
Količina otpadne vode koja je projektovana na $4,3 \text{ m}^3/\text{h}$ neće u značajnoj meri povećati hidrauličko opterećenje kanalizacije u naselju.



Slika 6-9. Tehnološka šema uređaja za pripremu pijaće vode u naselju Despotovo



*Slika 6-10. Izgled uređaja za pripremu pijaće vode u naselju Despotovo (A);
Izgled automatske upravljačke jedinice (B)*



Slika 6-11. Rezervoari pijaće vode (A); Potisni pumpni agregat (B)

Tehničke karakteristike komponenti uređaja za predtretman bunarske vode

Tabela 6-37. Karakteristike samoperivog mikrofiltera JUDO JPF+ AT DN65

Q_{\max} (m ³ /h)	Pad pritiska Δp (bar)	Materijal kućišta	Materijal sita	Finoća filtracije (μm)	Priključak		Održavanje
					Voda	Struja	
27	0,1	METAL/ PLASTIKA	Polipropilen	100	d = 75 mm	220V; 50 Hz	Automatsko vremenski programirano ispiranje

Tabela 6-38. Karakteristike mikrofiltera AQUA-SAND-SV-20

Q_{\max} (m ³ /h)	p_{\max} (bar)	Kućište	Broj filter uložaka	Finoća filtracije (μm)	Priključak vode
20	10	INOX 316	5	20	d = 50 mm

Tabela 6-39. Karakteristike mikrofiltera AQUA-SAND-SV-05

Q_{\max} (m ³ /h)	p_{\max} (bar)	Kućište	Broj filter uložaka	Finoća filtracije (μm)	Priključak vode
20	10	INOX 316	5	5	d = 50 mm

Tehničke karakteristike komponenti uređaja za tretman bunarske vode

Tabela 6-40. Tehničke karakteristike uređaja ET-NF-15000/A za tretman bunarske vode

R.B.	PROJEKTOVANE KARAKTERISTIKE		
1.	OPŠTE KARAKTERISTIKE		
1.1.	RADNI PROTOK PERMEATA (m ³ /h)	15	
1.2.	FLUKS PERMEATA (L/h·m ²)	26,88	
1.3.	TRANSMEMBRANSKI PRITISAK (bar)	0,5 – 1,0	
1.4.	NEOPHODNI PROTOK ULAZNE VODE (m ³ /h)	18 - 20	
1.5.	PROTOK KONCENTRATA (m ³ /h)	3 – 5	
1.6.	ULAZNI PRITISAK VODE (bar)	3 - 6	
1.7.	RADNI PRITISAK (bar)	10-12	
1.8.	PRITISAK PERMEATA (bar)	1	
1.9.	RADNA TEMPERATURA VODE (°C)	10 – 35	
1.10.	ELEKTRIČNO NAPAJANJE	3 . 380 V, 50 Hz, 11 kW	
1.11.	ULAZNI PRIKLJUČAK VODE (d, (mm))	63	
1.12.	PRIKLJUČAK PERMEATA (d, (mm))	50	
1.13.	PRIKLJUČAK KONCENTRATA (d, (mm))	50	
2.	NF MEMBRANE		
2.1.	TORAY KOREA Inc. - TIP	NE-8040-90	NE-8040-90
2.2.	BROJ MEMBRANA	10	5
2.3.	DIMENZIJE MEMBRANA (Ø x H, inch)	8 x 40	
2.4.	VEK TRAJANJA MEMBRANA (godina)	Min. 2	
2.5.	KUĆIŠTE MEMBRANA	MWG 80E40/2-7 kom	MWG 80E40/1-1 kom
2.6.	BROJ KUĆIŠTA	8	
3.	UPRAVLJANJE I KONTROLA		
3.1.	INDUSTRIJSKI PLC	UNITRONIX	
3.2.	KONTINUALNO MERENJE ELEKTROPROVODLJIVOSTI I pH PERMEATA SA ALARMOM (µS/cm)	0-700	
3.3.	KONTINUALNO MERENJE ULAZNOG I IZLAZNOG PRITISKA NA MEMBRANAMA	WIKA 0-10 WIKA 0-25	
3.4.	KONTINUALNO MERENJE PROTOKA PERMEATA, KONCENTRATA I POVRATNOG TOKA VODE (L/s)	FIP 2.000-25.000 FRANK PLASTIC 600-6.000	
3.5.	PUMPA VISOKOG PRITISKA	GRUNDFOS CR-20-10	
3.6.	CIP PUMPA	GRUNDFOS CM-15-3	

Tabela 6-41. Tehničke karakteristike uređaja za uklanjanje jona arsena ET-AS-20/AD

R.B.	PROJEKTOVANE KARAKTERISTIKE	
1.	OPŠTE KARAKTERISTIKE	
1.1.	RADNI PROTOK (m ³ /h)	11 - 24
1.2.	RADNI PRITISAK (bar)	3,3
1.3.	PAD PRITISKA (bar)	Max. 0,2
2.	TANK	
2.1.	TIP TANKA	C-3672
2.2.	MATERIJAL TANKA	TROSLOJNI KOMPOZIT
2.3.	DIMENZIJE TANKA Φ x H (mm)	927 x 2.095
2.4.	POPREČNI PRESEK (m ²)	0,675
2.5.	ZAPREMINA TANKA (L)	1.020
2.6.	BROJ TANKOVA	2
3.	SAPNICE	
3.1.	VELIČINA OTVORA - gornja i donja (μ m)	500/200
4.	MASA ZA PREČIŠĆAVANJE	
4.1.	AKTIVNA MASA	Hidratisani Fe oksid
4.2.	TIP MASE	GEH
4.3.	ZAPREMINA (L)	520
4.4.	VISINA SLOJA (mm)	770
4.5.	PAD PRITISKA Δ P (BAR)	Max. 0,2
4.6.	SPECIFIČNO OPTEREĆENJE (BV/h)	21-46
4.7.	LINEARNA BRZINA (m/h)	16-32
4.8.	SPECIFIČNO OPTEREĆENJE (L/h/dm ²)	160-320
5.	UPRAVLJANJE	
5.1.	UPRAVLJAČKI VENTILI	Automatski – CLACK S2
5.2.	PRIKLJUČAK VODE , ULAZ-IZLAZ	2"
5.3.	PRIKLJUČAK ZA KANALIZACIJU	2"
5.4.	RADNI PRITISAK (BAR)	1,8 – 9
5.5.	RADNA TEMPERATURA (°C)	1 – 40
6.	PROTIVSTRUJNO I ISTOSMERNO PRANJE	
6.1.	SREDSTVO	NF PERMEAT/VODA
6.2.	INICIRANJE	VREMENSKO
6.3.	NAČIN PRANJA	Automatski
6.4.	KOLIČINA OTPADNE VODE (m ³)	2-3