

# Primjena ultrafiltracije u pripremi vode za ljudsku potrošnju dubrovačkog područja

---

Radonić, Iva

Master's thesis / Diplomski rad

2020

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:827939>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-09**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**PRIMJENA ULTRAFILTRACIJE U PRIPREMI VODE ZA LJUDSKU  
POTROŠNJU DUBROVAČKOG PODRUČJA**

**DIPLOMSKI RAD**

**IVA RADONIĆ**

**Matični broj: 258**

**Split, listopad 2020.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**SMJER: MATERIJALI**

**PRIMJENA ULTRAFILTRACIJE U PRIPREMI VODE ZA LJUDSKU  
POTROŠNJU DUBROVAČKOG PODRUČJA**

**DIPLOMSKI RAD**

**IVA RADONIĆ**

**Matični broj: 258**

**Split, listopad 2020.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**ORIENTATION: MATERIALS**

**APPLICATION OF ULTRAFILTRATION IN DRINKING WATER  
TREATMENT IN THE DUBROVNIK AREA**

**DIPLOMA THESIS**

**IVA RADONIĆ**

**Parent number: 258**

**Split, October 2020**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij Kemijske tehnologije, smjer Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj 25. rujna 2019.

Mentor: Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić

Pomoć pri izradi: Doc. dr. sc. Selma Čustović

### PRIMJENA ULTRAFILTRACIJE U PRIPREMI VODE ZA LJUDSKU POTROŠNJU DUBROVAČKOG PODRUČJA

Iva Radonić, 258

**Sažetak:** U ovome radu proveden je detaljan prikaz i analiza uređaja za obradu pitke vode na izvorištu rijeke Omble (*UPPV Komolac*). Primijenjeni postupak uključuje ultrafiltracijsku separacijsku tehniku koja omogućuje stabilnu i sigurnu vodoopskrbu grada Dubrovnika, neovisno o značajnim promjenama u kvaliteti „sirove vode“. U radu su analizirane sve faze postupka obrade „sirove vode“: predobrada, ultrafiltracija, povratno ispiranje, dezinfekcija i distribucija pitke vode. Djelotvornost uređaja sagledana je preko vrijednosti mutnoće, ukupnog broja koliforma i *Escherichiae coli* u sirovoj i obrađenoj vodi i to u razdoblju od listopada 2019. do svibnja 2020. godine. Po izvršenoj obradi vode u *UPPV Komolac* može se zaključiti da su vrijednosti navedenih parametara djelovanjem ultrafiltracijskog postrojenja značajno smanjene. Najviša izmjerena vrijednost mutnoće obrađene vode u analiziranom periodu iznosila je 0,6 NTU, što ukazuje na izuzetnu učinkovitost postrojenja. Djelotvornost ultrafiltracije na uklanjanje koliformnih bakterija i *Escherichiae coli* nije moguće definirati, jer u sirovoj vodi, u analiziranom periodu, nije uočena prisutnost navedenih mikrobioloških pokazatelja. Uporaba analizirane membranske tehnologije definitivno osigurava visoku kvalitetu vode za piće Dubrovačko-neretvanske županije.

**Ključne riječi:** rijeka Ombla, ultrafiltracija, pitka voda, mutnoća, mikrobiološka analiza

**Rad sadrži:** 74 stranice, 45 slika, 2 tablice, 39 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

1. Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović - predsjednica
2. Doc. dr. sc. Ivona Nuić - član
3. Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić - mentor

**Datum obrane:** 16. listopada 2020.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.**

## BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology in Split**

**Graduate study of Chemical Technology, orientation Materials**

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, Session No. 28. on September 25<sup>th</sup>, 2019

**Mentor:** Nenad Kuzmanić, PhD, Full prof.

**Technical assistance:** Selma Čustović, PhD, Assistant prof.

### APPLICATION OF ULTRAFILTRATION IN DRINKING WATER TREATMENT IN THE DUBROVNIK AREA

**Iva Radonić, 258**

**Abstract:** In this paper, a detailed presentation and analysis of treatment plant for drinking water at source of Ombla river (*UPPV Komolac*) was performed. The applied procedure includes an ultrafiltration separation technique that enables a stable and secure water supply of the city Dubrovnik, regardless of significant changes in the quality of "raw water". The paper analyzes all phases of the "raw water" treatment process: raw water pretreatment, ultrafiltration, backwash, disinfection and distribution of drinking water. The efficiency of the plant was assessed through the values for turbidity, the total number of coliforms and *Escherichiae coli* in raw and treated water in the period from October 2019 to May 2020. After the water treatment in *UPPV Komolac*, it can be concluded that the values of these parameters are significantly reduced by the ultrafiltration operation. The highest measured value of turbidity of treated water in the analyzed period was 0,6 NTU, which indicates the exceptional efficiency of the plant. The effectiveness of ultrafiltration related to the removal of coliform bacteria and *Escherichiae coli* cannot be defined, since in given period, the presence of these microbiological indicators in the raw water was not observed. The use of the analyzed membrane technology definitely ensures the high quality of drinking water in the Dubrovnik-Neretva County.

**Keywords:** Ombla river, ultrafiltration, drinking water, turbidity, microbiological analysis

**Thesis contains:** 74 pages, 45 pictures, 2 tables, 39 literary references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. Sandra Svilović, PhD, Associate prof. - chair person
2. Ivona Nuić, PhD, Assistant prof. - member
3. Nenad Kuzmanić, PhD, Full prof. - supervisor

**Defence date:** 16 October 2020

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35.

*Diplomski rad je izrađen na uređaju za pročišćavanje pitke vode (UPPV Komolac) i u Vodovodu Dubrovnik u suradnji sa Zavodom za kemijsko inženjerstvo Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, a pod mentorstvom prof. dr. sc. Nenada Kuzmanića i neposrednim voditeljstvom doc. dr. sc. Selme Čustović. Rad je izrađen u razdoblju od prosinca 2019. do lipnja 2020. godine.*



## **ZAHVALA**

*Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Nenadu Kuzmaniću i doc. dr. sc. Selmi Čustović na pomoći, savjetima i strpljenju prilikom izrade diplomskog rada.*

*Iskreno hvala i doc. dr. sc. Ivoni Nuić na sugestijama tijekom pisanja ovog rada.*

*Zahvaljujem se i svojim bližnjima, obitelji, sestri i prijateljima koji su mi cijelo vrijeme bili podrška u svemu što radim pa tako i u ostvarivanju fakultetskih obaveza.*

*Iva*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Izvršiti detaljan prikaz i analizu uređaja za pročišćavanje pitke vode *UPPV Komolac* koji koristi ultrafiltracijsku membransku tehnologiju.
2. Prikazati prednosti i nedostatke korištenog membranskog postrojenja.
3. Analizirati mutnoću u uzorcima vode rijeke Omble na ulazu i izlazu iz uređaja za obradu pitke vode *UPPV Komolac* za razdoblje od listopada 2019. do svibnja 2020. godine.
4. Analizirati ukupan broj koliformnih bakterija i *Escherichiae coli* u uzorcima vode rijeke Omble na ulazu i izlazu iz uređaja za obradu pitke vode *UPPV Komolac* za navedeno razdoblje.
5. Na temelju provedenih analiza sagledati djelotvornost uređaja za pročišćavanje pitke vode *UPPV Komolac*.

## SAŽETAK

U ovome radu proveden je detaljan prikaz i analiza uređaja za obradu pitke vode na izvorištu rijeke Omble (*UPPV Komolac*). Primijenjeni postupak uključuje ultrafiltracijsku separacijsku tehniku koja omogućuje stabilnu i sigurnu vodoopskrbu grada Dubrovnika, neovisno o značajnim promjenama u kvaliteti „sirove vode“. U radu su analizirane sve faze postupka obrade „sirove vode“: predobrada, ultrafiltracija, povratno ispiranje, dezinfekcija i distribucija pitke vode. Djelotvornost uređaja sagledana je preko vrijednosti mutnoće, ukupnog broja koliforma i *Escherichiae coli* u sirovoj i obrađenoj vodi i to u razdoblju od listopada 2019. do svibnja 2020. godine. Po izvršenoj obradi vode u *UPPV Komolac* može se zaključiti da su vrijednosti navedenih parametara djelovanjem ultrafiltracijskog postrojenja značajno smanjene. Najviša izmjerena vrijednost mutnoće obrađene vode u analiziranom periodu iznosila je 0,6 NTU, što ukazuje na izuzetnu učinkovitost postrojenja. Djelotvornost ultrafiltracije na uklanjanje koliformnih bakterija i *Escherichiae coli* nije moguće definirati, jer u sirovoj vodi, u analiziranom periodu, nije uočena prisutnost navedenih mikrobioloških pokazatelja. Uporaba analizirane membranske tehnologije definitivno osigurava visoku kvalitetu vode za piće Dubrovačko-neretvanske županije.

**Ključne riječi:** rijeka Ombla, ultrafiltracija, pitka voda, mutnoća, mikrobiološka analiza

## SUMMARY

In this paper, a detailed presentation and analysis of treatment plant for drinking water at source of Ombla river (*UPPV Komolac*) was performed. The applied procedure includes an ultrafiltration separation technique that enables a stable and secure water supply of the city Dubrovnik, regardless of significant changes in the quality of "raw water". The paper analyzes all phases of the "raw water" treatment process: raw water pretreatment, ultrafiltration, backwash, disinfection and distribution of drinking water. The efficiency of the plant was assessed through the values for turbidity, the total number of coliforms and *Escherichiae coli* in raw and treated water in the period from October 2019 to May 2020. After the water treatment in *UPPV Komolac*, it can be concluded that the values of these parameters are significantly reduced by the ultrafiltration operation. The highest measured value of turbidity of treated water in the analyzed period was 0,6 NTU, which indicates the exceptional efficiency of the plant. The effectiveness of ultrafiltration related to the removal of coliform bacteria and *Escherichiae coli* cannot be defined, since in given period, the presence of these microbiological indicators in the raw water was not observed. The use of the analyzed membrane technology definitely ensures the high quality of drinking water in the Dubrovnik-Neretva County.

**Keywords:** Ombla river, ultrafiltration, drinking water, turbidity, microbiological analysis

# SADRŽAJ

UVOD .....	1
1. OPĆI DIO.....	3
1.1. ZNAČAJ VODE I NJENA RASPODJELA U BIOSFERI.....	4
1.1.1. Kružni tok vode u prirodi .....	5
1.2. KAKVOĆA VODE U PRIRODI.....	7
1.3. KARAKTERISTIKE VODA KRŠKOG PODRUČJA I IZVORI NJIHOVOG ONEČIŠĆENJA.....	9
1.4. PRIRODOSLOVNE ZNAČAJKE RIJEKE OMBLE I POVIJEST RAZVOJA VODOOPSKRBNOG SUSTAVA DUBROVAČKOG PODRUČJA .....	11
1.5. MEMBRANSKI PROCESI OBRADE VODA .....	15
1.5.1. Podjela membrana.....	18
1.5.2. Membranski moduli .....	19
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	26
2.1. METODOLOGIJA.....	27
2.2. PROVEDBA EKSPERIMENTA.....	28
2.2.1. Uzorkovanje vode rijeke Omble.....	28
2.2.2. Određivanje mutnoće uzoraka vode rijeke Omble .....	28
2.2.3. Određivanje ukupnog broja koliformnih bakterija i <i>Escherichiae coli</i> u uzorcima vode rijeke Omble .....	30
3. PRIKAZ REZULTATA.....	32
3.1. PRIKAZ I ANALIZA UREĐAJA ZA PROČIŠĆAVANJE PITKE VODE S ULTRAFILTRACIJSKIM SUSTAVOM <i>UPPV KOMOLAC</i> .....	33
3.2. ANALIZA MUTNOĆE U UZORCIMA RIJEKE OMBLE ZA JESENSKO - ZIMSKI PERIOD 2019./2020. GODINE.....	49
3.3. ANALIZA MUTNOĆE U UZORCIMA RIJEKE OMBLE ZA PROLJETNI PERIOD 2020. GODINE .....	52
3.4. ANALIZA UKUPNIH KOLIFORMNIH BAKTERIJA I <i>ESCHERICHIAE COLI</i> U UZORCIMA RIJEKE OMBLE ZA JESENSKO - ZIMSKI PERIOD 2019./2020. I PROLJETNI PERIOD 2020. GODINE.....	54
4. RASPRAVA .....	59
5. ZAKLJUČAK .....	68
6. LITERATURA.....	71

**UVOD**

Pitka voda se definira kao voda visoke kakvoće prikladna za ljudsku potrošnju. Već su stari narodi spoznali važnost vode, pa su sve velike civilizacije nastale na područjima s velikim količinama vode. S eksponencijalnim porastom broja stanovnika, a time u vezi i s povećanjem proizvodnje hrane i industrijskih proizvoda, povećavaju se i količine otpadnih tvari koje izravno ili neizravno dospijevaju u prirodne vodotoke. Stoga je vodu prije neposredne upotrebe potrebno obraditi različitim postupcima.

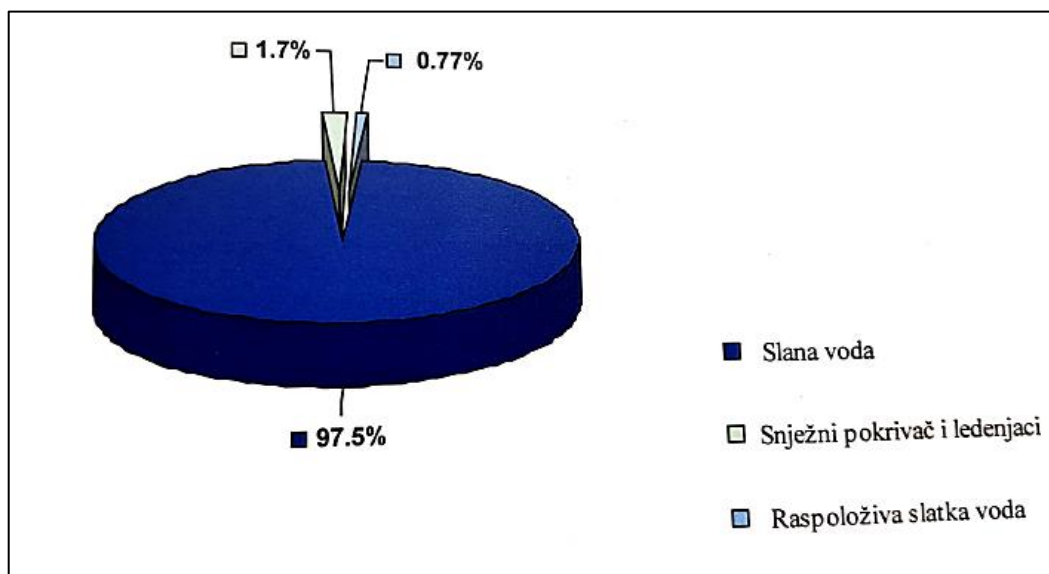
U ovome radu sagledan je problem opskrbe pitkom vodom grada Dubrovnika i njegove šire okolice. Naime, grad Dubrovnik i šire gradsko područje napajaju se vodom iz izvora rijeke Omble. Izvor rijeke Omble smješten je u podnožju strmog masiva Bjelotine, koja sa sjevera i istoka zatvara kotlinu Omble, neposredno ispod Golubovog kamena na nadmorskoj visini od 2 m. Nakon izvora, Ombla tvori potopljenu udolinu, koja postupno dobiva značajke krškog kanjona. Kao rijeka u kršu, Ombla nije izuzetak kada se govori o pojavi mutnoće. Intenzivne oborine izazivaju eroziju tla na površini sliva rijeka što dovodi do naglog unošenja krutih čestica s površina u krško podzemlje. Zamućenost prirodne vode u krškom području ovisi o dubini podzemne vode, propusnosti krša, a najvažniji i najčešći uzrok su padaline. Nakon obilnijih kiša na samom izvorištu Omble, povremeno se bilježe znatnija zamućenja zbog kojih voda postaje upitne kakvoće za upotrebu. Tada izvorište Omble kao vodocrpilište pitke vode za grad Dubrovnik i bližu okolicu postaje problematično. Povišena mutnoća izvorišta rijeke Omble, u posljednjih desetak godina bila je sve učestalija, a minimalno izmjerene vrijednosti sve više. Tijekom 2016. godine započeta je izgradnja uređaja za pročišćavanje pitke vode (*UPPV Komolac*) koji pri obradi vode koristi membransku filtraciju. Tim separacijskim procesom uklanjaju se sve suspendirane tvari, ali i virusi i bakterije čime se znatno poboljšavaju fizikalno - kemijske i mikrobiološke karakteristike obrađene vode.<sup>1</sup> Voda obrađena ovom tehnologijom zadovoljava i najstrože zahtjeve za pitku vodu propisane Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringa i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (*NN 125/2017*)<sup>2</sup>. U ovom radu je izvršena detaljna analiza svih faza postupka obrade pitke vode koja se provodi u *UPPV Komolac*. Djelotvornost uređaja sagledana je analizom vrijednosti mutnoće, ukupnog broja koliforma i *Escherichiae coli* u sirovoj i obrađenoj vodi i to u razdoblju od listopada 2019. do svibnja 2020. godine.

## **1. OPĆI DIO**



## 1.1. ZNAČAJ VODE I NJENA RASPODJELA U BIOSFERI

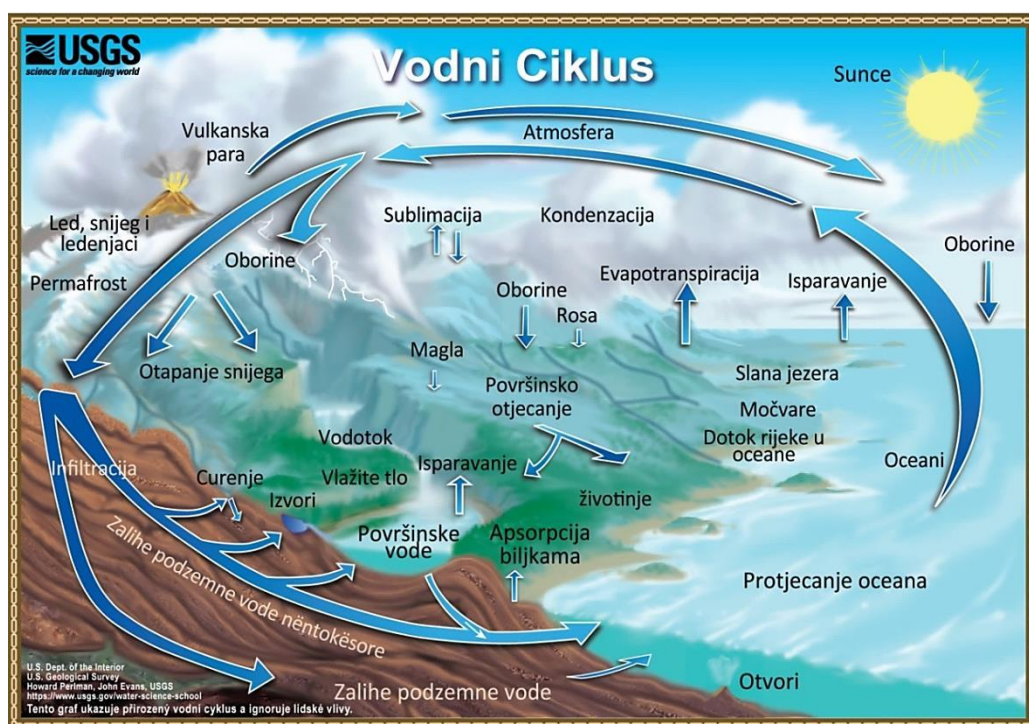
Voda je sastavni dio života na Zemlji. Ona prekriva čak  $\frac{3}{4}$  njene površine, pa se Zemlju često naziva i Plavim planetom. Već u dalekoj prošlosti, stari narodi su spoznali važnost vode pa su sve velike civilizacije nastale upravo na područjima s dovoljnom količinom vode. S eksponencijalnim porastom broja stanovnika, a time u vezi i s povećanjem proizvodnje hrane i industrijskih proizvoda, povećavaju se i količine otpadnih tvari koje se izravno ili neizravno ispuštaju u prirodne vodotoke. Posljedice ovakvog pristupa vidljive su danas posebice u zemljama u razvoju, a nedostatak vode, povoljne kakvoće, postaje tako ograničavajući činitelj daljnjeg razvitka. Nakon razdoblja ubrzanog razvoja i nekontrolirane uporabe prirodnih bogatstava, čovječanstvo se nalazi na prekretnici, a novi pristup održivog razvoja zahtijeva drugačiji način razmišljanja i ponašanja svakog pojedinca. Pod održivim razvojem se podrazumijeva zadovoljenje sadašnjih potreba bez ugrožavanja mogućnosti budućih naraštaja u zadovoljenju svojih potreba. Za postizanje navedenih ciljeva, nužno je osim opće izobrazbe stanovništva, osigurati i neprekidne informacije o stanju okoliša.<sup>3</sup> U prirodi se voda nalazi u sva tri agregatna stanja, čvrstom, kapljevitom i plinovitom. Od ukupne količine vode na Zemlji čak je 97,5% slana voda mora i oceana. Preostalih 2,5% je slatka voda, od koje se 0,77% nalazi u rijekama, jezerima, podzemnim vodama, tlu i atmosferi, a 1,7% u snježnim pokrivačima i ledenjacima.<sup>4</sup> Na slici 1 prikazana je raspodjela vode u biosferi.



Slika 1. Raspodjela vode u biosferi.<sup>4</sup>

### 1.1.1. Kružni tok vode u prirodi

Voda se u biosferi nalazi u neprekidnom kruženju. Količina vode pri tome ostaje konstantna, a mijenjaju joj se samo oblik i stanje. Voda predstavlja prirodni obnovljivi resurs koji se u atmosferi, litosferi i hidrosferi obnavlja kroz proces koji se naziva hidrološki ciklus ili kružni tok vode u prirodi, a koji je prikazan na slici 2.

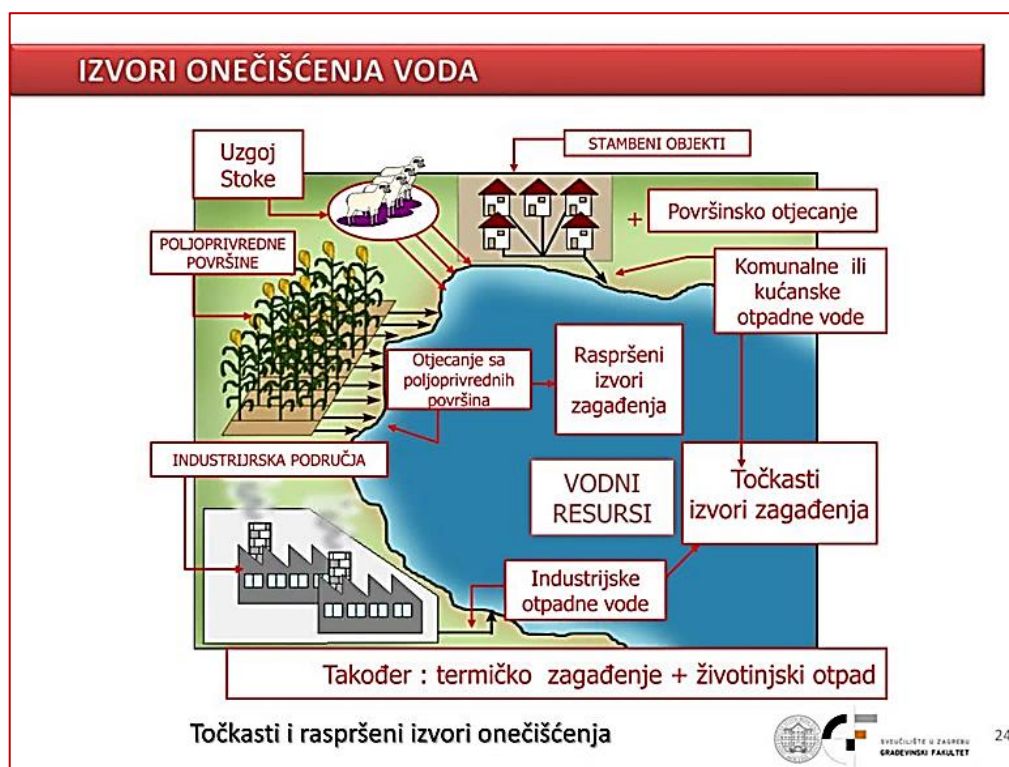


Slika 2. Hidrološki ciklus.<sup>5</sup>

Procesi koji se odvijaju tijekom hidrološkog ciklusa su isparavanje, kondenzacija, infiltracija, površinsko otjecanje, oborine i podzemno otjecanje. Najveća količina vode na Zemlji nalazi se u oceanima. Pod utjecajem Sunčeve energije s površine oceana, tla i biljnog pokrova isparava. U obliku vodene pare ta voda dopijeva u atmosferu, pri čemu otapa ili raspršuje sitne čestice. Kondenzacijom vodene pare u atmosferi voda se vraća na površinu Zemlje u obliku padalina ili kondenzata. Voda koja je dospjela na površinu Zemlje nastavlja kretanje u obliku jezera, rijeka ispiru tlo te otapa i raspršuje različite minerale. Dio vode ponire i čini podzemnu vodu, a dio dopijeva izravno u mora i oceane. Ispiranjem površine tla, tečenjem po površini, kao i procjeđivanjem u podzemlje dolazi do

promjene sastava vode. Dio vode isparava i vraća se u atmosferu kao najčišći oblik vode u prirodi.<sup>6</sup>

Zbog specifične strukture molekule, voda je dobro otapalo i zbog toga se u prirodi gotovo nikad ne nalazi u potpuno čistom obliku. Osim prirodnog onečišćenja, postoji i ono uzrokovano urbanizacijom, industrijom i poljoprivredom. Prema načinu unošenja onečišćenja u prirodne vode, razlikuju se točkasti i raspršeni ispusti (slika 3). Točkaste ispuste karakterizira točno mjesto ispusta, kao i količina i sastav štetnih tvari koje se ispuštaju. To su efluenti iz uređaja za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda, industrijske otpadne vode te drugi izvori koji se direktno ispuštaju u prijamnik kroz cijevi ili kanale. Raspršeno onečišćenje nastaje otjecanjem s urbanih i seoskih površina, ispiranjem poljoprivrednih površina i površina za uzgoj stoke. To su izvori kojima se najčešće ne zna točno mjesto ispusta, već su prostrano široko rasprostranjeni, a količinu i sastav štetnih tvari nije moguće nadzirati.



Slika 3. Točkasti i raspršeni ispusti onečišćenja.<sup>7</sup>

## 1.2. KAKVOĆA VODE U PRIRODI

Kakvoća vode označava upotrebljivost vode za određene namjene. Određuje se na temelju pojedinih pokazatelja koji govore o njenom sastavu, svojstvima i koncentraciji pojedinih tvari u vodi. Pokazatelji na osnovu kojih se određuje kakvoća vode u prirodi su:

- *fizikalni pokazatelji* (mutnoća, boja, okus, miris, temperatura, raspršene tvari)
- *kemijski pokazatelji* (hranjive tvari i minerali, ukupno otopljene tvari, koncentracija vodikovih iona, alkalitet, tvrdoća vode, otopljeni plinovi)
- *biološki pokazatelji* (stupanj saprobnosti, stupanj biološke proizvodnje, mikrobiološki pokazatelji, stupanj otrovnosti i indeks razlike).

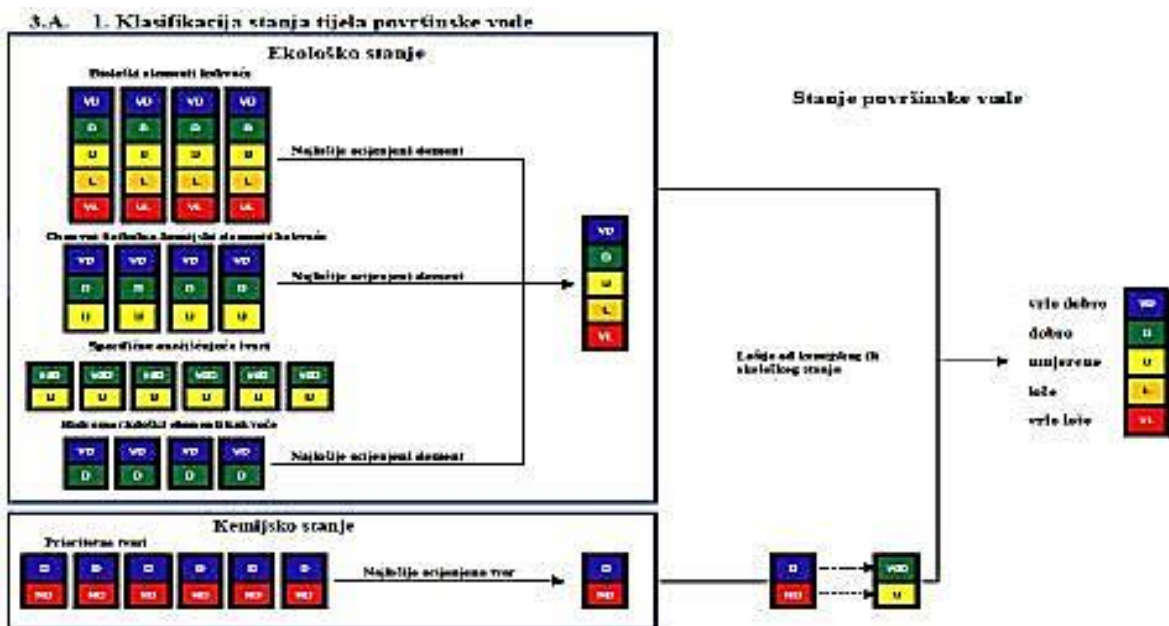
Poznavanje pojedinih pokazatelja kakvoće vode bitno je za upravljanje vodom kao resursom.

*Fizikalni pokazatelji* ne određuju u potpunosti kakvoću i mogućnost upotrebe vode, ali određuju njena svojstva s obzirom na izgled, boju, miris i okus. Osnovni fizikalni pokazatelji kakvoće su: raspršene tvari, mutnoća, boja, okus, miris i temperatura. Najvažniji fizikalni pokazatelji na osnovu kojih se donosi zaključak o kvaliteti vode za piće su mutnoća i boja. Do pojave mutnoće vode dolazi zbog raspršenih tvari, naročito koloida, mikroorganizama i mjehurića plinova. Mutnoća utječe na mogućnost prodiranja svjetlosti u stupcu vode, odnosno na upijanje ili raspršivanje svjetla na česticama raspršene tvari u vodi. Mjeri se turbidimetrom, a izražava u  $\text{mg dm}^{-3}$   $\text{SiO}_2$  ili jedinicama mutnoće NTU (*eng.* Nephelometric Turbidity Units). Boja u vodi nastaje od otopljenih i raspršenih tvari. Obojene vode nisu povoljne za vodoopskrbu, ali ni za mnoge industrijske potrebe. Boja se mjeri fotometrijskim načinom, a izražava se u  $\text{mg dm}^{-3}$  Pt-Co ljestvice. Čista je ona voda koja nema ni miris ni okus. Miris, odnosno okus vodu čine neprikladnom za piće.

*Kemijski pokazatelji* u velikoj mjeri određuju upotrebljivost vode, odnosno daju nam informaciju o stanju pojedinog vodnog sustava.

*Biološkim pokazateljima* se ocjenjuju oni organizmi na kojima je moguće s dovoljno sigurnosti razmjerno brzo primijetiti promjene staništa. Primjenom organizama pokazatelja, pretpostavlja se o stanju pojedinih staništa i ocjenjuje stanje promatranog vodnog sustava.<sup>8</sup>

Klasifikacijom voda u prirodi ocjenjuje se njihova kakvoća i svrstava ih se u kategorije ekološkog stanja (vrlo dobro stanje, dobro stanje, umjereno stanje, loše stanje i vrlo loše stanje) na temelju dopuštenih graničnih vrijednosti pojedinih skupina pokazatelja, koje su prikazane na slici 4.



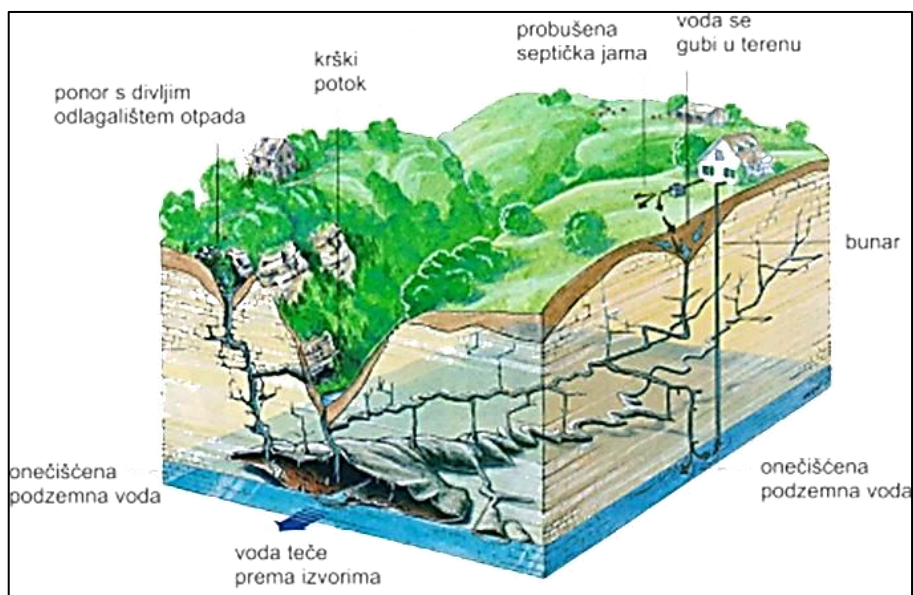
Slika 4. Shematski prikaz klasifikacije površinskih voda.<sup>9</sup>

### 1.3. KARAKTERISTIKE VODA KRŠKOG PODRUČJA I IZVORI NJIHOVOG ONEČIŠĆENJA

Krško područje karakteriziraju pojave koje se odnose na protjecanje vode i različite oblike reljefa u karbonatnim stijenama. Vode poniru i protječu kroz podzemne šupljine stvarajući na površini udubine, a u podzemlju nastaju pukotine, kanali i šupljine. Najzastupljenija stijena u kršu je vapnenac,  $\text{CaCO}_3$ . Protječući kroz krško područje, voda s otopljenim  $\text{CO}_2$  otapa vapnenac i pretvara ga u topljivi kalcijev hidrogenkarbonat, prema reakciji:<sup>10</sup>

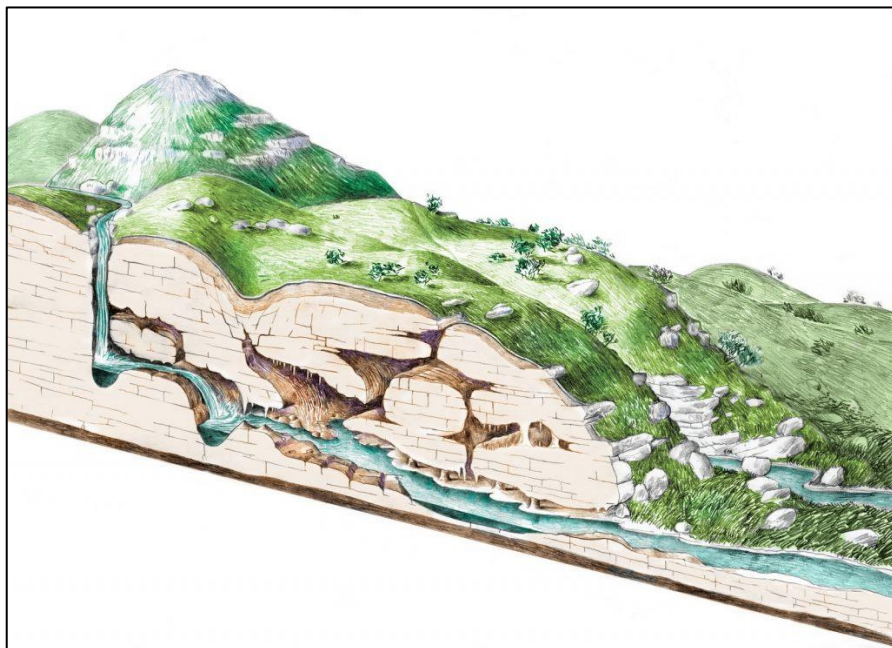


U krškim vodama (*slika 5*) ima više hidrogenkarbonata nego sulfata i klorida, jer voda najčešće nailazi na vapnenac. U nekim krškim vodama bude više klorida, što je izravna posljedica blizine mora, odnosno izravnog miješanja s morskom vodom ili dotoka mora u podzemne tokove. Krška voda je bakterijski onečišćena posebice u vrijeme velikih oborina.



*Slika 5.* Krško područje.<sup>11</sup>

U krškoj tekućici postoji velika promjenjivost čimbenika. Tako osim razlika među rijekama, postoje i razlike u istoj rijeci od izvora do ušća. Voda u kršu teče bočno na tri načina: po površini, kroz sloj tla koji se nalazi iznad vapnenca i kroz podpovršinsku zonu. Razlikuju se dva tipa kretanja vode u kršu: *nemirni tok* (u gornjem dijelu razvijenog krša odvija se turbulentno kretanje) i *pukotinski tok* (u nižim slojevima gdje dominiraju finije pukotine). Kretanje vode u kršu vezano je za intenzitet i količinu oborina tijekom godine. Osnovna karakteristika vodotoka u kršu je malo vode na površini, ali mnogo u podzemlju (*slika 6*).

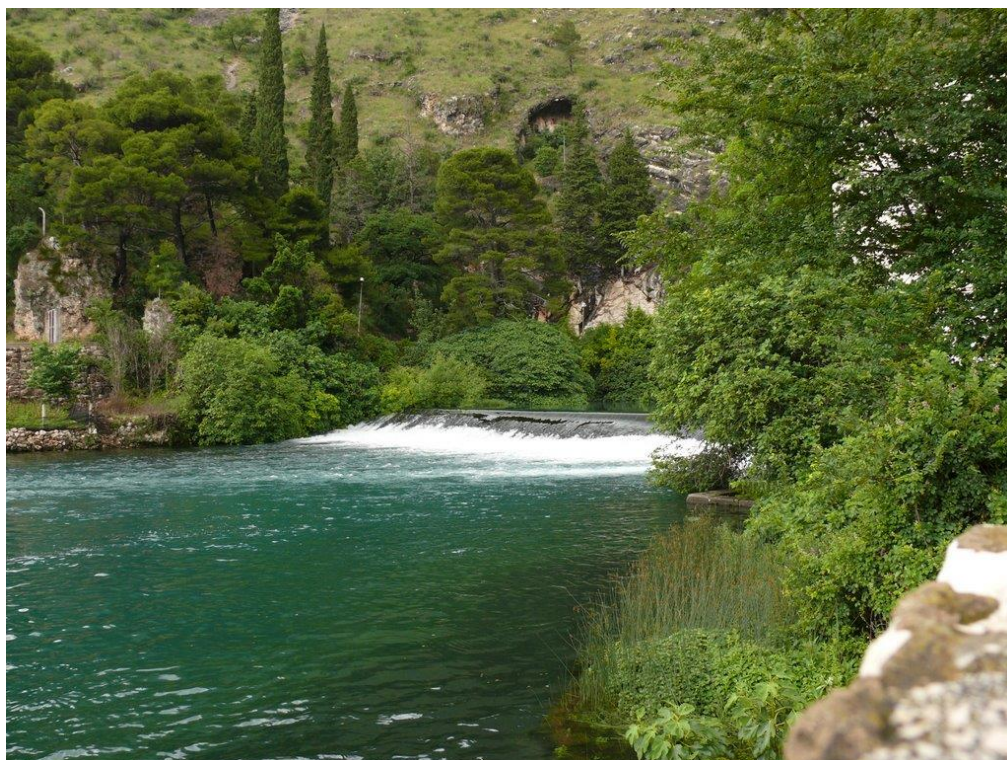


*Slika 6.* Primjer vodotoka u krškom području.<sup>12</sup>

Tekućice su u pravilu kratke ponornice. Hrvatska se u europskim okvirima smatra klasičnom zemljom krša.

#### 1.4. PRIRODOSLOVNE ZNAČAJKE RIJEKE OMBLE I POVIJEST RAZVOJA VODOOPSKRBNOG SUSTAVA DUBROVAČKOG PODRUČJA

Ombla ili Rijeka dubrovačka je jedinstvena prirodoslovna, povijesna i kulturološka cjelina područja istočne obale Jadrana. Ombla se nalazi na području jugoistočne Europe, uz istočnu obalu Jadranskog mora. Pripada jadranskom slivu i dalmatinskoj geografskoj regiji, odnosno južno-primorskoj mezoregiji sredozemne makroregije Hrvatske. Geopolitički, Ombla se nalazi na krajnjem jugoistočnom dijelu Republike Hrvatske, gdje pripada Dubrovačko-neretvanskoj županiji i području grada Dubrovnika. Smještena je neposredno uz granicu Bosne i Hercegovine odakle teče sjeverno od grada Dubrovnika i njegove luke Gruž, gdje se ulijeva u Jadransko more. Izvor rijeke Omble (*slika 7*) smješten je u podnožju strmog masiva Bjelotine, koja sa sjevera i istoka zatvara kotlinu Omble, neposredno ispod Golubovog kamena na nadmorskoj visini od 2 m. Nakon izvora, Ombla tvori potopljenu udolinu, koja postupno dobiva i značajke krškog kanjona, posebno vidljive u završnih 100 m toka, gdje je i izgrađen Dubrovački most.



*Slika7.* Izvor rijeke Omble.<sup>14</sup>



Područje Dubrovnika jedno je od ekološki, ali i povijesno najzanimljivijih dijelova Europe, na kojem se civilizacija vrlo visoke razine javlja već u prvom tisućljeću prije Krista te potom doseže i neke svoje svjetski važne vrhunce. Dubrovnik je rijetki europski grad koji je uspio ostvariti neovisnost u raznim oblicima, a najistaknutije kroz čuvenu Dubrovačku Republiku.

Naime, još u 15. stoljeću dok je većina gradova problem pitke vode rješavala izgradnjom velikih cisterni u kojima se prikupljala kišnica, građani Dubrovnika su odlučili dovesti izvorsku vodu vodovodom (*slika 8*). Dubrovačka Republika je 1436. godine ugovorila izgradnju gradskog vodovoda s napuljskim graditeljima Onofri della Cavaom i Andriuzzi de Bulbitom. Vodovodom dugim gotovo 12 km voda je u grad stigla 1438. godine s izvora Šumet.



*Slika 8.* Ostaci starog dubrovačkog vodovoda.<sup>16</sup>

Povećanje potrebe za pitkom vodom u Gradu uzrokovalo je crpljenje vode i iz drugih izvora. Velika Onofrijeva česma (*slika 9*) izgrađena je 1440., a mala 1442. godine. U kanalima koji su se nalazili duž zidina bili su i filtri koji su pročišćavali vodu. Vodovod se brižno čuvao od strane biranih ljudi.<sup>15</sup>



*Slika 9.* Velika Onofrijeva česma.<sup>17</sup>

Na izvoru Omble 1897. godine postavljene su u pogon prve crpke, a ovaj izvor i danas napaja grad Dubrovnik vodom. Ombla (*slika 10*) bi sigurno bila uključena u prvi vodovod grada Dubrovnika, koji je izgrađen u 15. stoljeću da izvor nije smješten vrlo nisko, gotovo u razini mora. Naime, tada se za dovod vode koristio isključivo prirodni pad, tako da je za Onofrijevu česmu obavljen zahvat izvora na Šumetu.



*Slika 10.* Izvor rijeke Omble.<sup>18</sup>

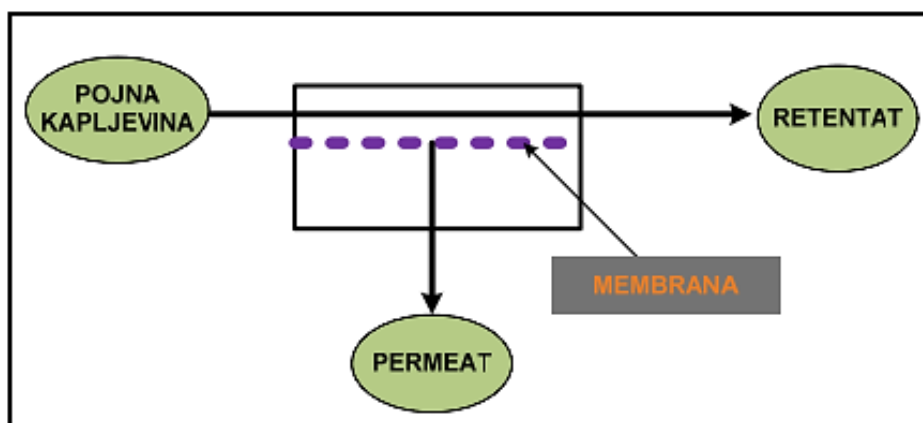
Dinarski krš jedna je od iznimnih krških cjelina u svijetu. Pripada alpskom orogenu Europe te predstavlja svjetski prototip krša u kojem su sačuvani svi njegovi fenomeni, od morfoloških do hidrogeoloških. Prostire se od Trsta u Italiji na sjeveru preko Hrvatske, Bosne i Hercegovine, Crne Gore do sjeverozapadne Albanije na jugu. U Hrvatskoj se krš, izuzev manjih izoliranih dijelova, prostire u njezinom dinarskom dijelu, tektonski gledano na području Dinarika i Adriatika. Nastao je procesom okršavanja, otapanjem karbonatnih stijena pod utjecajem oborinske vode obogaćene ugljičnim dioksidom. Procjeđivanjem kroz tlo, voda se dodatno obogaćuje ugljičnim dioksidom kojeg proizvodi korijenje biljaka, bakterije i drugi organizmi te tako postaje kemijski vrlo agresivna. Stoga, intenzivno razara karbonatne stijene nastale taloženjem kroz razdoblja mezozoika te dijela tercijara. Voda je dakle na ovom području svojom kemijskom (korozijom) i mehaničkom (erozijom) snagom kroz godine oblikovala današnji krš. Procjeđivanjem kroz okršene stijene u podzemlje dospijevaju onečišćene vode, opterećene štetnim tvarima, čime izvori pitke vode postaju upitne kakvoće i uporabljivosti, onečišćuju se podzemna staništa i uništava špiljska fauna, jedna od najvećih posebnosti krša Hrvatske. Kompleks dobro propusnih naslaga vapnenca predstavlja najveći dio slijeva rijeke Omble.<sup>19</sup> To su okršeni vapnenci jurske i kredne starosti. Dio jedinstvenog karbonatnog kompleksa naslaga predstavljaju i leće, proslojci i zone dolomita koji su zbog svojih litoloških značajki slabije okršeni, a pukotine su im ispunjene dolomitnim pijeskom uslijed njihove podložnosti procesu grusifikacije. Zbog slabije vodopropusnosti zone dolomita su vrlo značajne za usmjeravanje tokova podzemne vode unutar dobro propusnih vapnenaca. Izvor rijeke Omble je tipičan krški izvor nastao na kontaktu karbonatnih naslaga navučenih na eocenski fliš, koji imaju funkciju potpune hidrološke barijere. To je i najveći stalni krški izvor južnog Jadrana. Srednji protok vode na izvoru iznosi 22 - 24 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>, dok je maksimalni 113 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>, a minimalni 3,0 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. Voda s izvora se koristi za opskrbu grada Dubrovnika od 1897. godine. Brzi odgovor izvora rijeke Omble na padaline u slivnom području ukazuje na dotoke vode putem širokih i dobro propusnih kanala dok je sama poroznost mala. Izvor rijeke Omble je uzlazni i čine ga tri izvora: Glavni izvor, Baba i Crkvica, pri čemu je glavni dovodni kanal izvorišta sifon, iza kojega je velika izvorišna špilja. Analize mjesečnih kemijskih i mikrobioloških istraživanja vode s izvorišta rijeke Omble u razdoblju od 1996.-2005. godine pokazale su ujednačen kemijski sastav, koji vodu rijeke Omble klasificira kao izvorsku i kišničku vodu umjerene tvrdoće i slabe korozivnosti te je svrstava u skupinu bakterijski najmanje onečišćenih voda.<sup>19</sup>

## 1.5. MEMBRANSKI PROCESI OBRADE VODA

Membranski procesi su najučinkovitiji procesi obrade voda koji se danas ubrzano razvijaju, stvarajući tako nove izgleda njihove primjene u čistim tehnologijama. Zahvaljujući brojnim prednostima, membranski procesi potiskuju i zamjenjuju stare konvencionalne procese u tehnologiji obrade voda, ponajviše u proizvodnji vode za piće i procesne vode te u obradi otpadnih voda. Najnovija postignuća u polimernoj kemiji, nanotehnologiji te znanosti o materijalima otvaraju nove mogućnosti za primjenu ovih procesa u najrazličitije svrhe.<sup>20</sup>

Membranski procesi odvajanja ili separacije temelje se na uporabi polupropusnih membrana koje su nepropusne za tvari koje je potrebno ukloniti iz tretirane smjese, dok selektivno propuštaju određene tvari. Svim membranskim procesima zajedničko je postojanje membrane koja razdvaja dvije kapljevite faze i omogućava selektivan transport tvari kroz membranu djelovanjem pogonske sile. Prilikom primjene membranskih procesa u obradi voda, osnovna pokretačka sila je razlika tlaka.<sup>20</sup>

Princip djelovanja membranskih procesa, jest razdvajanje ulazne (pojne) smjese u dvije frakcije: *koncentrat* (retentat), dio koji se zadržao na membrani, s obzirom da su čestice većeg promjera od pora membrane i *filtrat* (permeat), struju koja prolazi kroz membranu, a u kojoj se nalazi manja koncentracija tvari u odnosu na ulaznu otopinu (*slika 11*).

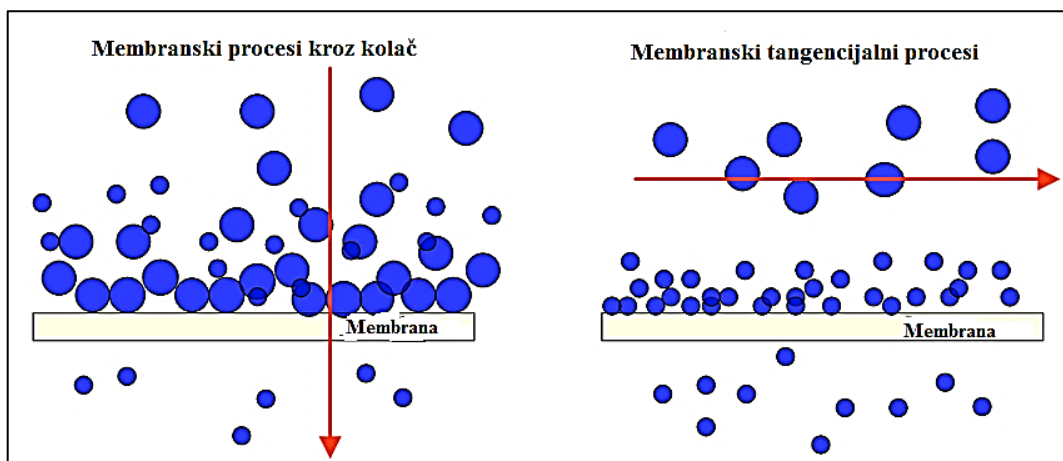


*Slika 11.* Osnovni princip membranskog razdvajanja.<sup>20</sup>

Membranski procesi pronalaze široku primjenu, najčešće u desalinizaciji morske i bočate vode, proizvodnji procesne vode u industriji, pročišćavanju ili koncentriranju biotehnoloških proizvoda, proizvodnji vode za piće iz površinskih voda, djelomičnom mekšanju vode te bistrenju vode. Prednosti ovih procesa se sagledavaju kroz kontinuirano provođenje separacije u dužem vremenskom periodu, malu potrošnju energije, jednostavan postupak obrade, lako kombiniranje s drugim separacijskim procesima, jednostavno povećanje kapaciteta postrojenja, veliki izbor membrana i ne korištenje kemikalija koje mogu biti dodatan izvor onečišćenja. Niska selektivnost, kao i kratak vijek trajanja membrana, čija je cijena relativno visoka, su glavni nedostaci membranskih procesa.<sup>21</sup>

S obzirom na način rada (*slika 12*), membranski procesi odvajanja mogu se podijeliti:

- membranske procese kroz kolač (*eng. dead – end*)
- membranske tangencijalne procese (*eng. cross – flow*)

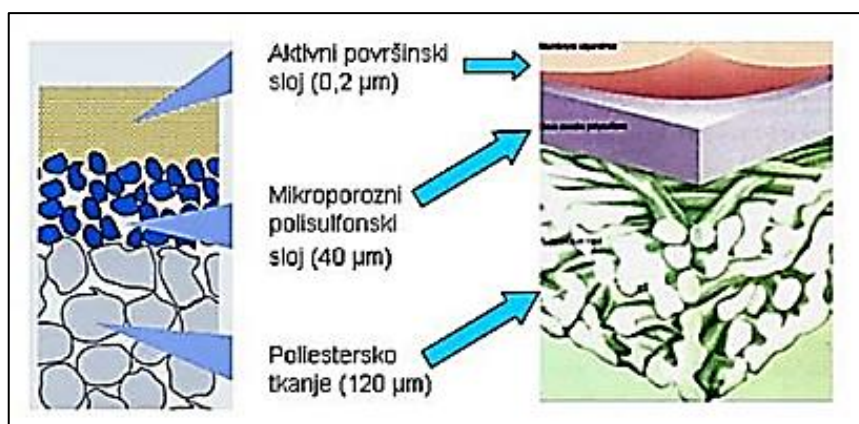


*Slika 12.* Membranski procesi s obzirom na način rada.<sup>22</sup>

Membranski procesi kroz kolač (jednoizlazni tok) provode se na način da se kapljevina koju je potrebno filtrirati dovodi okomito na membranu. Tijekom procesa na membrani se formira filtarski kolač. Različiti faktori utječu na kapacitet ovog procesa, a najznačajniji od njih su otpor koji pruža materijal od kojega je napravljena membrana, otpor nastao zbog začepjenja pora membrane i otpor kolača koji se stvara na membrani. Kada ukupni otpor dosegne graničnu vrijednost, filtracija se zaustavlja, a membrane je potrebno očistiti. Kod membranskih tangencijalnih procesa dio vode se profiltrira kroz membranu, a dio vode

zajedno s filtriranom tvari se baca. Prilikom ulaska vode u membranski modul dolazi do turbulentnog strujanja koje smanjuje taloženje filtrirane tvari na površinu membrane. Kontinuiranim odvođenjem koncentrata značajno se smanjuje stvaranje filtracijskog kolača na membrani i time produžuje period rada membrane s obzirom na začepljenje.<sup>23</sup>

Membrane se sastoje od aktivnog membranskog sloja nanesenog na površinu držača i makroporoznog držača membranskog sloja (*slika 13*). Držači se obično izrađuju od aluminijskog, ugljikova, SiC ili polimernih materijala, a ne smiju na nikakav način pružati otpor tečenju permeata. Debljina membrane je do 5  $\mu\text{m}$ .



*Slika 13.* Sastav membrane.<sup>20</sup>

Membrana ne može potpuno odvojiti čestice iz smjese, ali u mnogim slučajevima razdvajanje je vrlo blizu potpunom. Selektivnost membrane se definira kao njihova sposobnost da propuštaju različite komponente iste pojne smjese. Izražava se pomoću faktora zadržavanja ili faktora retencije  $R$ :

$$R = \frac{C_F - C_P}{C_F} = 1 - \frac{C_P}{C_F} \quad (1)$$

gdje su  $C_F$  i  $C_P$  koncentracije otopljene tvari u pojnoj smjesi i permeatu. Vrijednost  $R = 100\%$  ukazuje na potpuno zadržavanje otopljene tvari na membrani, a  $R = 0\%$  znači da otapalo i otopljena tvar prolaze potpuno kroz membranu.

Drugi faktor pomoću kojega se izražava separacijsko djelovanje membrane je faktor odjeljivanja ili faktor separacije  $\alpha_{A/B}$ . Za smjesu komponenti A i B on glasi:

$$\alpha_{A/B} = \left( \frac{C_a}{C_b} \right)_P / \left( \frac{C_a}{C_b} \right)_F \quad (2)$$

gdje su  $C_a$  i  $C_b$  koncentracije tvari A i B u pojnoj smjesi i filtratu.

Membrane propuštaju jedan dio otopljenih tvari pri čemu udio propuštenih tvari ovisi o karakteristikama membrane, pokretačkoj sili, veličini i obliku molekula te o drugim faktorima. Za uspoređivanje brzine filtracije i produktivnosti određene membrane upotrebljava se veličina koja se naziva fluks permeata ili specifični protok.<sup>23</sup> Definiran je volumnim protokom medija kroz jedinicu površine membrane.

### 1.5.1. Podjela membrana

Selektivne membrane se mogu podijeliti prema različitim kriterijima, a to su najčešće: mehanizam separacije, fizikalna morfologija i kemijska priroda membrane.

#### 1.5.1.1. Podjela membrana prema mehanizmu separacije

Tri su glavna mehanizma separacije, a koja ovise o svojstvima komponenata koje treba selektivno ukloniti ili zadržati pomoću membrane i to na temelju:

1. razlike u veličini čestica i veličini pora membrane
2. razlike u topljivosti i difuzivnosti materijala membrane
3. razlike u naboju koje treba separirati.

Ukoliko se separacija temelji na razlici u veličini čestica i veličini pora membrane, porozne membrane dijele se na membrane s makroporama većim od 50 nm i nanoporama veličine od 2 do 50 nm, a filtracija se temelji na efektu prosijavanja. U ovu podjelu ubrajaju se mikrofiltracija, ultrafiltracija i nanofiltracija<sup>24</sup>. Reverzna osmoza primjer je filtracije na temelju razlike u topljivosti i difuzivnosti materijala membrane, pri čemu se separacija odvija mehanizmom otapanja/difuzije i koriste se guste membrane. Separacija tvari iz otopine može se temeljiti na razlici u naboju čestica koje treba separirati pri čemu se koriste električki nabijene, ionsko - izmjenjivačke membrane. Membrane s fiksnim pozitivnim nabojem nazivaju se anionsko izmjenjivačke membrane i propusne su za

anione, a nepropusne za katione. Membrane s fiksnim negativnim nabojem su kationsko izmjenjivačke membrane, propusne za katione, a odbijaju anione.<sup>24</sup>

### **1.5.1.2. Podjela membrana prema fizikalnoj morfologiji**

Ova podjela dijeli membrane prema poroznosti. Dije se na anizotropne membrane za koje je karakteristična različita poroznost po poprečnom presjeku membrane, tanki aktivni gornji sloj i podloga znatno veće poroznosti. Membrane mogu biti asimetrične ili kompozitne. Druga vrsta su izotropne membrane koje su načinjene od jedne vrste materijala te im je poroznost jednaka po cijelom presjeku.

### **1.5.1.3. Podjela membrana prema kemijskim svojstvima**

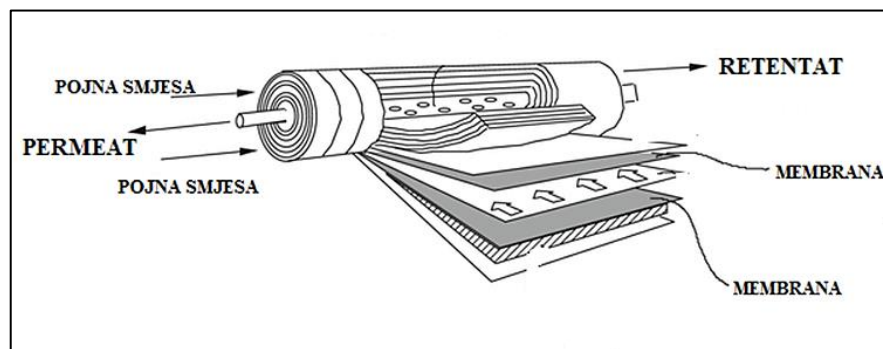
S obzirom da su membrane načinjene od različitih materijala, različita su im i kemijska svojstva. Najčešće korištene membrane u praksi su one od organskih materijala, polimera, celuloze i njenih derivata te aromatskih poliamida. Pri izradi membrana koriste se sljedeći polimeri: politetrafluoretilen (*PTFE*), polivinildenfluorid (*PVDF*), polietilen (*PE*), polikarbonat (*PC*) itd. Postoje i tzv. anorganske membrane koje su najčešće načinjene od keramike, a karakterizira ih visoka termička i kemijska otpornost pa se često koriste za separaciju organskih otapala koje nije moguće separirati polimernim membranama.<sup>24</sup>

## **1.5.2. Membranski moduli**

Modul predstavlja najmanju jedinicu u koju je ugrađena membrana definirane površine. To je ujedno osnovni element membranske instalacije. Ulazna struja (*eng. feed*) se u membranskom elementu razdvaja na dvije struje: permeat (produkt), tj. onaj dio pojne smjese koji je prošao kroz membranu, i retentat, tj. dio pojne smjese koji je zadržala membrana. Danas se u praksi najčešće primjenjuju četiri osnovna tipa membranskih modula: modul na principu filter preše, spiralni modul, cijevni modul i modul sa šupljim vlaknima.

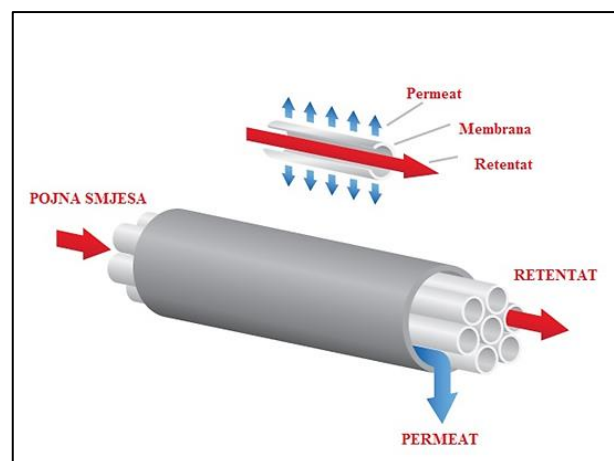


Modul na principu filter preše sastoji se od niza paralelnih okvira s utorima za odvod permeata. Membrane su smještene i pričvršćene unutar plastičnih ili metalnih okvira. Modul u obliku spiralnog namotaja (*slika 14*) sastoji se od ravnih membrana, od kojih su po dvije membrane međusobno odvojene poroznim nestlačivim potpornim materijalom. Svaki od parova membrana zalijepljen je duž tri ruba, a od drugih parova odvojen je pregradom. Kada pojna smjesa struji duž membrane, separator pojne smjese stvori vrtloge koji smanjuju koncentracijsku polarizaciju te tako intenziviraju miješanje struje kroz membranu.



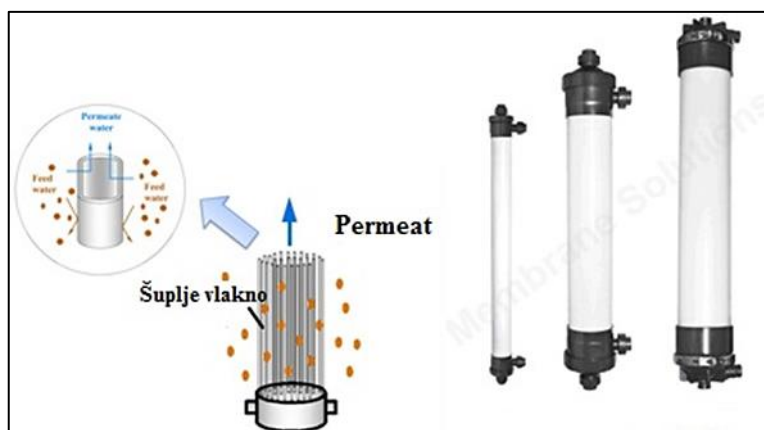
*Slika 14.* Modul sa spiralnim namotajem.<sup>25</sup>

Cijevni modul (*slika 15*) se može pojaviti u dvije varijante: s membranama unutar metalne ili plastične cijevi ili s membranama izvan nje. Češći je oblik s membranama unutar perforirane cijevi, kroz koju teče napojna voda pod tlakom. Produkt prolazi kroz membranu te izlazi kroz rupice na cijevi.



*Slika 15.* Cijevni modul.<sup>26</sup>

Modul sa šupljim vlaknima (*slika 16*) sastoji se od mnogo membrana u obliku cjevčica ili kapilara čiji se slobodni krajevi drže zajedno kao snop koji im omogućuje da izdrže utjecaj visokog tlaka. Obično su sastavljeni od 50 do 3000 zasebnih šupljih vlakana. Vlakna su najčešće promjera u rasponu od 0,2 do 3 mm, osim onih koji se koriste u reverznoj osmozi čiji promjer može biti oko 0,4 mm pa mogu izdržati puno veći pritisak. Kod ovih modula postiže se najveća gustoća pakiranja membrana. Pri filtraciji voda može prolaziti kroz membranu smjerom iz unutrašnjosti vlakna prema van ili iz okoline vlakna u njegovu unutrašnjost. Koji od ova dva načina će se primijeniti ovisi o primjeni procesa, transmembranskom tlaku te kvaliteti ulazne vode s obzirom na začepljenje membrane. Prednosti membranskog modula sa šupljim vlaknima se sagledavaju kroz veliki omjer površine i volumena, nisku cijenu, jednostavno čišćenje i održavanje, mali pad tlaka unutar vlakana te malu potrošnju energije. Jedini nedostatak ovih modula je lako začepljenje vlakana kada voda struji kroz membranu iznutra prema van. Modul sa šupljim vlaknima najčešće se upotrebljava za ultrafiltraciju i mikrofiltraciju.<sup>19</sup>



*Slika 16.* Modul sa šupljim vlaknima.<sup>27</sup>

Jedan od glavnih nedostataka membranskih procesa je začepljenje membrana, odnosno smanjen protok permeata. Uzroci začepljenja su adsorpcija organskih makromolekula i koloida, rast mikroorganizama po površini membrane, taloženje anorganskih molekula i starenje membrane, prilikom čega dolazi do promjene njene strukture. Kako bi se spriječilo začepljivanje membrana potrebna je predobrada vode, rad s povećanom turbulencijom, ugradnja više membrana i uporaba kemijskih sredstava.

Pogonske sile membranskih procesa su razlika tlakova ( $\Delta p$ ), razlika potencijala ( $\Delta E$ ) i razlika koncentracija ( $\Delta c$ ). Razlika tlakova pokretačka je sila za membranske filtracije, u

koje se ubrajaju mikrofiltracija (*MF*), ultrafiltracija (*UF*), nanofiltracija (*NF*) i reverzna osmoza (*RO*). U procesu elektrodijalize, pokretačka sila je razlika potencijala, dok je pri dijalizi pokretačka sila razlika koncentracija. U *tablici 1* prikazani su osnovni membranski postupci s pripadajućim karakteristikama.<sup>20</sup>

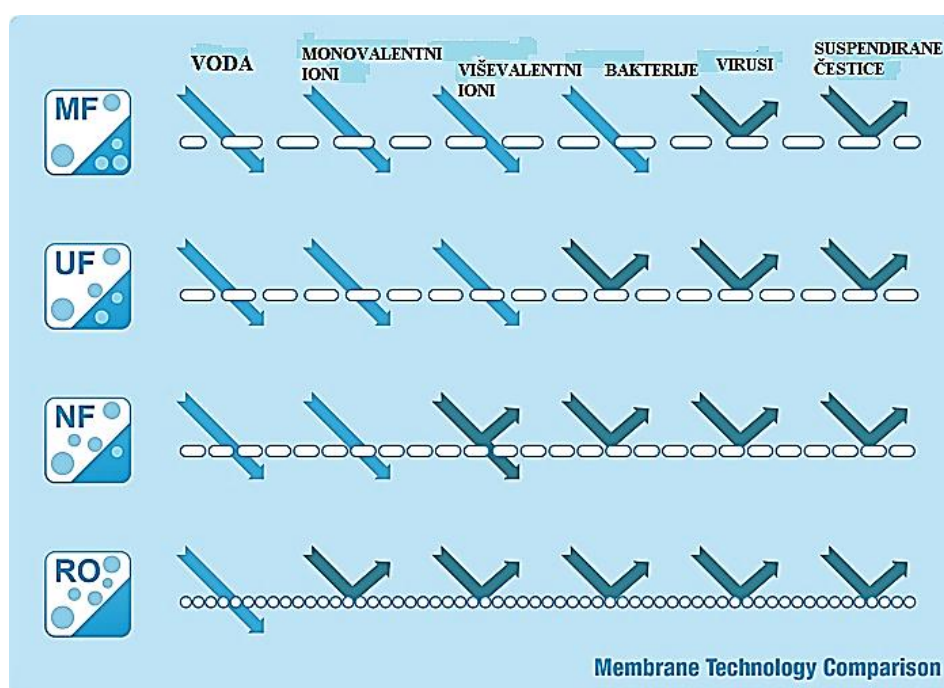
*Tablica 1.* Podjela osnovnih membranskih procesa.<sup>20</sup>

<b>Membranski postupak</b>	<b>Pokretačka sila</b>	<b>Mehanizam separacije</b>	<b>Struktura membrane/ veličina pora</b>
<b>Mikrofiltracija</b>	$\Delta p$	Isključenje prema veličini	Makropore, > 50 nm
<b>Ultrafiltracija</b>	$\Delta p$	Isključenje prema veličini	Mezopore, 2 – 50 nm
<b>Nanofiltracija</b>	$\Delta p$	Isključenje prema veličini, isključenje nabojem, interakcije membrana – otopina	Mikropore, < 2 nm
<b>Reverzna osmoza</b>	$\Delta p$	Isključenje prema veličini, interakcije membrana – otopina	Mikropore, < 2 nm
<b>Pervaporacija</b>	Aktivitet (parcijalni tlak)	Difuzija	Guste
<b>Membranska destilacija</b>	$\Delta T/\Delta p$ – aktivitet (temperatura)	Isparavanje	Makropore
<b>Dijaliza</b>	$\Delta c$ – aktivitet (koncentracija)	Difuzija	Mezopore

Danas se u obradi pitkih voda najčešće upotrebljavaju tlačni membranski procesi (*tablica 2*): reverzna osmoza (*RO*), nanofiltracija (*NF*), mikrofiltracija (*MF*) i ultrafiltracija (*UF*). Pokretačka sila ovih procesa je razlika tlaka. Veličina pora membrane opada od *MF* do *RO*, a tlak raste jer hidrodinamički otpor postaje sve veći. Djelotvornost ovih procesa prikazana je na *slici 17*.

**Tablica 2.** Podjela tlačnih membranskih procesa.<sup>20</sup>

Membranski proces	Područje tlakova bar	Područje flukseva $\text{l m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
Mikrofiltracija, MF	0,1- 2,0	>50
Ultrafiltracija, UF	1,0-5,0	10-50
Nanofiltracija, NF	5,0-20	1,4-12
Reverzna osmoza, RO	10-100	0,05-1,4



**Slika 17.** Djelotvornost membranskih filtracijskih postupaka.<sup>28</sup>

*Reverzna osmoza (RO)* je membranski proces koji omogućuje uklanjanje najsitnijih čestica iz vode. Koristi se za pročišćavanje vode i odstranjivanje anorganskih minerala, soli i ostalih nečistoća u cilju poboljšanja izgleda, okusa i ostalih svojstava vode. Kao produkt reverzne osmoze dobije se voda koja zadovoljava sve standarde vode za ljudsku potrošnju. Osmotske membrane koje se koriste u ovom postupku imaju tako sitne otvore kroz koje mogu proći samo molekule čiste vode, a sve nečistoće ostaju na membrani i izbacuju se preko otvora kao tehnička otpadna voda. Reverzna osmoza nastaje kada se voda premješta kroz polupropusnu membranu protiv koncentriranih čestica, od niže do više koncentracije, savladavajući osmotski tlak. Najvažnija primjena *RO* je izdvajanje slatke iz morske ili boćate vode. Na morsku ili boćatu vodu se primjenjuje tlak, a kroz polupropusnu membranu prolazi slatka voda. Tlakovi se kreću od 2-17 bara za boćatu i 40-82 bara za morsku vodu. Pore membrane za reverznu osmozu mogu biti od 0,1 do 5000 nm, ovisno o vrsti filtra.

*Nanofiltracija (NF)* se koristi kada od otapala treba odvojiti niskomolekulne tvari kao što su anorganske soli ili male organske molekule. Proces je sličan reverznoj osmozi. Jedina razlika je u veličini pora, odnosno tipu upotrebjene membrane i korištenom radnom tlaku. Za ovaj proces potrebne su gušće membrane koje pružaju veći hidrodinamički otpor prolasku fluida. Kako one pružaju veći otpor, tako su potrebni i veći tlakovi da bi iste količine otapala prošle kroz membranu. Općenito, da bi voda prošla kroz membranu primjenjeni tlak mora biti veći od osmotskog. Kada je primjenjeni tlak veći, voda teče iz koncentrirane otopine u razrijeđenu. Tlakovi koji se primjenjuju za nanofiltraciju kreću se od 10-20 bara, što je u usporedbi s *UF* i *MF* dosta veće. Membrane u ovim procesima moraju imati veliku sklonost prema otapalu i slab afinitet prema otopljenoj tvari.<sup>29</sup>

*Ultrafiltracija (UF)* je membranski proces odvajanja otopljenih tvari veće molekularne mase iz otopine primjenom vanjskog tlaka. S obzirom na veličinu molekula koje se odvajaju i na tlakove koji se primjenjuju, ovaj proces se razlikuje od reverzne osmoze i mikrofiltracije. Veličina pora *UF* membrane je između 0,05  $\mu\text{m}$  i nekoliko nm. Ultrafiltracijske membrane su asimetrične, što znači da prema ulaznoj otopini membrana ima najmanje pore, koje se kroz presjek membrane povećavaju prema strani permeata omogućavajući na taj način filtraciju. Prijenos otapala kroz ultrafiltracijsku membranu je proporcionalan primjenjenom tlaku i opisuje se Carman – Kozenyevom jednadžbom:

$$J = \frac{\varepsilon^3}{K\eta S^2} * \frac{\Delta p}{\Delta x} \quad (3)$$

gdje je  $J$  maseni fluks komponente,  $K$  je bezdimenzijska konstanta ovisna o geometriji pora,  $S$  površina sferične čestice po jedinici volumena,  $\varepsilon$  poroznost,  $\Delta p$  pokretačka sila i  $\Delta x$  debljina sloja.<sup>20, 29</sup> Najčešći materijali od kojih se proizvode ove membrane su: polisulfon/poli(eter sulfon)/ sulfonirani polisulfon, poli(vinilden flourid), poliakrilonitril, celulozni esteri, dok se aluminijev i cinkov oksid koriste za pripremu anorganskih membrana. Postupak je povoljan za odvajanje iz otopina toplinski i kemijski osjetljivih tvari, a koristi se u farmaceutskoj, tekstilnoj i kemijskoj industriji, metalurgiji itd. U tehnologiji obrade vode koristi se za uklanjanje organskih molekula veće mase iz vode i za uklanjanje koloida, ponajviše željeza i silikata. Također, ovim procesom se iz vode uklanjaju i sve bakterije, pa ga se naziva i dezinfekcijom.

*Mikrofiltracija (MF)* je membranski proces koji podsjeća na klasičnu filtraciju. Pore membrana za *MF* kreću se u rasponu od 0,05 do 10  $\mu\text{m}$ , zbog čega je pogodna za uklanjanje grubih disperzija u vodi. Široku primjenu nalazi u laboratorijima i industriji, gdje treba od otapala ukloniti čestice veće od 0,1  $\mu\text{m}$ . U laboratorijima se koristi klasična *MF* (*eng.* dead end), a u industriji je zastupljena tangencijalna (*eng.* cross-flow) filtracija. Najčešće se koristi za filtraciju i bistrenje različitih pića te za sterilizaciju otopina koje se u farmaceutskoj industriji koriste za proizvodnju lijekova. Važna je primjena mikrofiltracije i u biotehnologiji gdje se koristi za odvajanje mikrobnih stanica pri biotehnološkim fermentacijama i konverzijama. Od početka 1990.-tih intenzivno se koristi u obradi vode za piće u svrhu smanjenja broja virusa i određenih mikroorganizama. Ako se mikrofiltracija usporedi s ostalim membranskim procesima, znatno je jeftinija i omogućava velike flukseve vode kroz membranu uz korištenje znatno nižih tlakova.<sup>29</sup> Membrane se mogu proizvesti od različitih materijala, a najčešće ih se dijeli na membrane od organskih i membrane od anorganskih polimera. Polimeri od kojih su izrađene membrane imaju sposobnost što većeg propuštanja otapala, što veći faktor separacije prema filtriranoj tvari, mehaničku i kemijsku otpornost. Membrane se nakon proizvodnje slažu u membranske module koji se sastoje od membrane, kućišta i nosača membrane, te sustava za dovod vode i odvod permeata i koncentrata.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. METODOLOGIJA

U eksperimentalnom dijelu ovoga diplomskog rada izvršen je detaljan prikaz i analiza uređaja za pročišćavanje pitke vode rijeke Omble (*slika 18*) na lokaciji Komolac (*UPPV Komolac*).



*Slika 18.* Vizualizacija uređaja za pročišćavanje pitke vode rijeke Omble *UPPV Komolac*.<sup>30</sup>

S obzirom da je povišena mutnoća rijeke Omble bila sve učestalija, a čime je direktno smanjena kvaliteta pitke vode kojom se opskrbljuje dubrovačko područje, 2016. godine započeta je izgradnja uređaja za obradu pitke vode na području vodospreme Komolac. Postrojenje je pušteno u rad u srpnju 2019. godine, a trenutno se nalazi u drugoj fazi probnog rada. Obrada vode se temelji na novoj membranskoj tehnologiji ultrafiltracije, koja je danas sve primjenjivija u obradi pitkih i otpadnih voda, upravo zbog toga jer se ovim membranskim procesom iz vode uklanjaju suspendirane tvari, kao i virusi i bakterije. S obzirom na to da je jedan od zadataka ovoga rada bio detaljan prikaz i način rada uređaja za obradu pitke vode *UPPV Komolac*, detaljna analiza postrojenja prikazana je u *poglavlju 3 (Prikaz rezultata)*. Također su u radu ispitivani pokazatelji kakvoće vode, s posebnim naglaskom na mutnoću, ukupan broj koliformnih bakterija i *Escherichiae coli*, a na temelju čega je sagledana učinkovitost postrojenja. Radi što detaljnijeg uvida u promjenu ovih pokazatelja kakvoće vode u razdoblju od listopada 2019. do svibnja 2020. godine korišten je i dio rezultata Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Dubrovačko - neretvanske županije.



## 2.2. PROVEDBA EKSPERIMENTA

### 2.2.1. Uzorkovanje vode rijeke Omble

Uzorkovanje vode rijeke Omble izvodi se na samom izvoru rijeke, uz pomoć ručne posude za zahvatanje vode. Voda se potom prelije u sterilne boce od 500 cm<sup>3</sup>, a s obzirom da se određuju fizikalno - kemijski i mikrobiološki pokazatelji potrebne su dvije sterilne boce od 500 cm<sup>3</sup>. Na svakoj od boca naznači se mjesto uzorkovanja, datum te temperatura vode. Potrebno je obratiti pažnju na to da se boca za mikrobiološku analizu ne puni do vrha zbog mogućeg onečišćenja uslijed daljnjeg rukovanja. Nakon što je uzorak uzet, potrebno ga je u što kraćem vremenu dostaviti Zavodu za javno zdravstvo Dubrovačko – neretvanske županije koji provodi analizu. Uzorak vode se do trenutka ispitivanja čuva u hladnjaku.

### 2.2.2. Određivanje mutnoće uzoraka vode rijeke Omble

Mutnoća vode javlja se kao posljedica prisutnosti suspendiranih organskih ili anorganskih tvari u vodi, kao i mjehurića plinova. Povećana mutnoća sprječava prodiranje svjetlosti, pri čemu dolazi do usporavanja procesa fotosinteze, što dovodi do smanjenja količine kisika u vodi. Mjerenje mutnoće je optičko mjerenje sposobnosti vode da raspršuje ili apsorbira svjetlost, a ne da je prenosi u ravnim crtama. U ovome radu, mutnoća vode određena je nefelometrijskim mjerenjem na uređaju tipa *WTW Turb 430 IR / SET* prikazanom na slici 19.



*Slika 19.* Nefelometrijski turbidimetar tipa *WTW Turb 430 IR / SET*.

Uzorak vode koji će se analizirati, prelije se u kivete dimenzija 28 x 60 mm, volumena 20 cm<sup>3</sup>. Čistoća kiveta koje su pritom korištene je vrlo važna. Otisci prstiju ili druge prljavštine smetaju pri određivanju jer mogu uzrokovati apsorpciju dijela zračenja ili uzrokovati dodatno raspršenje.

Turbidimetrija se zajedno s polarimetrijom i refraktometrijom ubraja u nespektroskopske metode analize. Ove metode služe za određivanje koncentracije čestica suspendiranih u određenoj otopini. Zasnivaju se na elastičnom raspršenju elektromagnetskog zračenja koje uzrokuje prisutnost tih čestica u suspenziji. Pri turbidimetrijskom mjerenju pravocrtno usmjereno zračenje prolazi iz izvora kroz otopinu uzorka do detektora, a mjeri se smanjenje intenziteta prolaznog zračenja. Turbidimetrijski se određuje zamućenje otopine ili koncentracija čvrstih čestica u sustavima u kojima reakcijom nastaje talog koji se teško filtrira zbog izuzetno malih dimenzija čestica ili zbog njegove želatinozne prirode. U praksi često zamjenjuje dugotrajna gravimetrijska određivanja.

Jedinica u kojoj se izražava zamućenje otopine je NTU (*eng.* Nephelometric Turbidity Units). Vrijednost 1 NTU odgovara ekvivalentu od 1 mg cm<sup>-3</sup> suspendiranog SiO<sub>2</sub> u čistoj vodi. Rezultati nefelometrijskih i turbidimetrijskih mjerenja ne mogu se direktno uspoređivati kada se određuje zamućenje otopina. Potrebno je naglasiti da navedene instrumentne metode najveću primjenu ipak imaju u ispitivanju kakvoće vode. U Hrvatskoj maksimalno dopušteno zamućenje pitke vode iznosi 4 NTU jedinice.<sup>1</sup> Turbidimetar korišten u mjerenju mutnoće je prije isporuke tvornički kalibriran pomoću *StablCal* stabiliziranog formazina. Ponovna kalibracija se preporuča nakon svakog detaljnijeg održavanja ili popravka i barem jednom u tri mjeseca pri normalnom radu. Kalibracija se inače provodi pomoću formazina, primarnog referentnog standarda za određivanje mutnoće koji su prihvatili *APHA* (standardne metode za testiranje vode i otpadnih voda) te Agencija za zaštitu okoliša iz SAD-a i *StablCal*® koji je također prihvaćen kao primarni standard.<sup>31</sup>

### 2.2.3. Određivanje ukupnog broja koliformnih bakterija i *Escherichiae coli* u uzorcima vode rijeke Omble

Pod ukupnim koliformnim bakterijama podrazumijevaju se fekalne bakterije kao *Escherichia coli* koja potječe iz probavnog sustava, ali i druge koliformne bakterije koje se mogu razvijati u tlu. Primjenom ovog pokazatelja kakvoće vode, može se s više sigurnosti utvrditi da je mikrobiološka onečišćenost nastala unošenjem u vodu otpada iz probavnog sustava ljudi i životinja.

Određivanje ukupnog broja koliforma provodi se i u redovnoj i u dopunskoj mikrobiološkoj analizi. U ovome radu za određivanje ukupnog broja koliforma i *Escherichiae coli* korištena je membranska filtracija (slika 20). Metoda uključuje posebno oblikovane boce za uzorkovanje u koje se uzima 100 cm<sup>3</sup> uzorka vode. Prije početka filtracije sterilizirani su metalni dijelovi uređaja za membransku filtraciju, na koje je naknadno stavljen filter papir. Uzorak vode se filtrira, a na filtru zaostane svaka prisutna bakterija. Filtar se zatim izvadi iz lijevka, stavlja na čvrstu podlogu (Petrijeva zdjelica), nakon čega slijedi inkubacija pri temperaturi od  $\pm 37$  °C u vremenu od 24 sata (slika 21). Nakon inkubacije, slijedi brojanje kolonija.



**Slika 20.** Provedba membranske filtracije pri određivanju koliformnih bakterija.

Za koliformne bakterije broje se roze do blago crvene kolonije, dok se za *Escherichiu coli* broje tamno plave do ljubičaste bakterije.



**Slika 21.** Termostatiranje uzoraka za određivanje koliformnih bakterija.

Kao potvrdni test za *Escherichiu coli* koristi se Mercov test. Izoliranu koloniju s  $0,2 \text{ cm}^3$  destilirane vode stavlja se u kivetu u kojoj se nalazi test traka i provodi se inkubacija u trajanju 90-120 minuta pri temperaturi od  $44,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pomoću UV lampe pri valnoj duljini od 336 nm očitava se fluorescencija koja je prisutna samo kod *Escherichiae coli*. Ako je ova bakterija prisutna, pozitivna reakcija pojavi se već nakon 1-2 minute.

Potvrdni test za ukupne koliforme je oksidaza test. Izoliranu koloniju stavlja se na test trakicu. Ako su ove bakterije prisutne, na trakici se ne razvija boja s obzirom da su one oksidaza-negativne.

### **3. PRIKAZ REZULTATA**

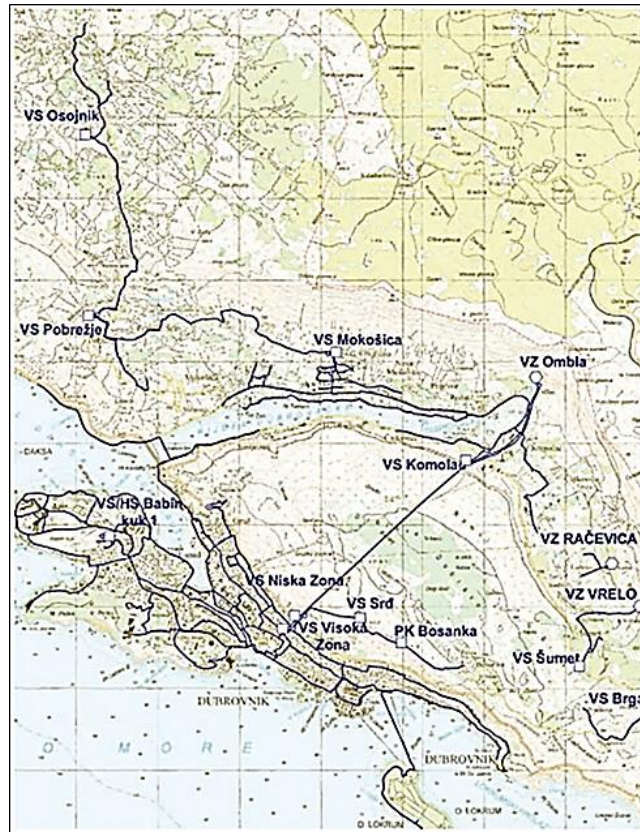
### 3.1. PRIKAZ I ANALIZA UREĐAJA ZA PROČIŠĆAVANJE PITKE VODE S ULTRAFILTRACIJSKIM SUSTAVOM *UPPV KOMOLAC*

U prvom dijelu rada prikazan je detaljan opis uređaja za pročišćavanje pitke vode na lokaciji Komolac (*UPPV Komolac*) kao i princip rada njegovih pojedinih dijelova, a s posebnim naglaskom na ultrafiltracijski membranski sustav (*slika 22*).



*Slika 22.* Uređaj za pročišćavanje pitke vode *UPPV Komolac*.

Na širem području dubrovačke rivijere nalaze se tri nepovezana vodoopskrbna sustava prikazana na *slici 23*, a od kojih je svaki zasnovan na vlastitom izvorištu. To su vodoopskrbni sustavi Dubrovnika (s izvorištem Ombla), Zatona, Orašca i Elafita (s izvorištem Palata) i Župe dubrovačke (s izvorištem Duboka Ljuta i Zavrelje).



**Slika 23.** Prikaz vodoopskrbnog sustava Dubrovnika.<sup>30</sup>

Zahvaćena voda u ovim sustavima se samo dezinficira. Vodoopskrbni sustav Vodovoda Dubrovnik obuhvaća 320 km vodovodne mreže, a u njegovom sklopu nalazi se 41 vodosprema, 18 crpnih postaja i 11 hidroforskih postrojenja.<sup>30</sup> Vodoopskrbni sustav grada Dubrovnika naslanja se na temelje vodovoda iz doba Dubrovačke republike (15. stoljeće) kada je voda u grad dovedena s izvorišta u Šumetu, a danas opskrbljuje vodom više od 37 000 stanovnika. Osnovu vodoopskrbe grada Dubrovnika i šire okolice čini zahvat vode na izvoru rijeke Omble, koja je poznata kao najkraća europska rijeka. Izvor Omble se nalazi na litici, u selu Komolac, sjeverno od Dubrovnika. Ta se rijeka dijelom opskrbljuje vodom iz rijeke Trebišnjice, ali i iz vlastitog sliva. Duga je svega 1250 m i u more utječe sjeverno od Gruške luke. Voda izvire iz četiri izvora na 2 do 3 m nadmorske visine. Izvori su zagrađeni branom radi akumuliranja pitke vode i zaštite od utjecaja mora. Izvor se koristi kao glavni zahvat za vodoopskrbni sustav kojim se opskrbljuje Dubrovnik i područje uz Rijeku dubrovačku. Godišnja količina zahvaćene vode iznosi gotovo 6,8 milijuna m<sup>3</sup>, odnosno maksimalna dnevna količina vode izvorišta Ombla iznosi 28 000 m<sup>3</sup> dan<sup>-1</sup>.

Preko crpne stanice Ombla (*CS Ombla*) voda se, tlačnim čeličnim cjevovodom promjera 600 mm, crpi prema hidrotehničkom tunelu. *CS Ombla* izgrađena je 1980. i uz povremene rekonstrukcije u funkciji je i danas. Uz tri identične crpke kapaciteta od  $260 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  koje mogu razvijati manometarsku visinu do 90 m ugrađena je i dodatna, četvrta manja crpka kapaciteta  $150 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ , a sve s ciljem optimizacije potrošnje električne energije.<sup>30</sup>

Hidrotehnički tunel (*slika 24*) duljine 2994 m je prokopan kroz masiv Srđa i položen u smjeru sjeveroistok – jugozapad. Tunel je u dnu širine od 1,75 do 2,25 m, dok mu visina varira između 1,70 i 2,20 m.<sup>28</sup>



**Slika 24.** Hidrotehnički tunel kroz Srđ.<sup>30</sup>

U tunelu se nalazi pravokutni armirano - betonski gravitacijski kanal dimenzija 55 x 86 cm kojim voda teče u južnom smjeru i puni vodospremu *Niska Zona*. Ta vodosprema locirana je u blizini zgrade Vodovoda Dubrovnik, a iz nje se dalje opskrbljuje cijeli grad. Vodospremnik *Niska zona* je glavni vodospremnik grada Dubrovnika. Iz tog se vodospremnika gravitacijski opskrbljuje nisko područje Dubrovnika i puni vodospremnik Babin kuk, a dio vode se uz pomoć crpne stanice *Visoka zona* crpi u vodospremnik *Visoka zona* iz kojeg se gravitacijski opskrbljuje visoko područje grada. Iz vodospreme *Visoka zona* se pomoću crpke Srđ puni vodosprema Srđ koja služi za vodoopskrbu naselja Bosanka iznad Dubrovnika.

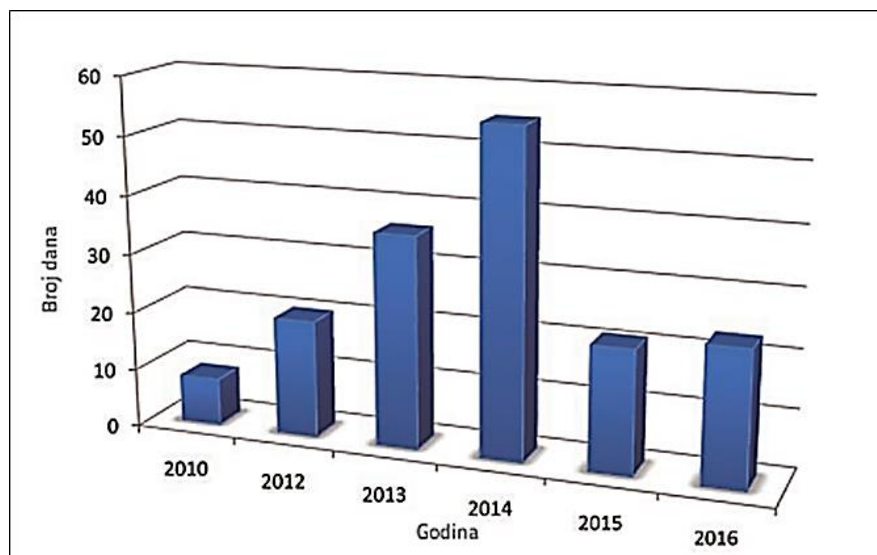
Uočava se da su na području grada Dubrovnika formirane dvije zone:



- Niži dijelovi grada su pod utjecajem vodospreme Niska zona (*VS Niska zona*) i obuhvaćaju dijelove Gruža, Ploča i Lapada ispod 50 m nadmorske visine te Pile, Stari grad i Babin kuk. Babin kuk se izravno opskrbljuje iz istoimenog vodospremnika.
- Viši dijelovi grada su pod utjecajem tlaka iz *VS Visoka zona* i obuhvaćaju dijelove naselja Gruž, Ploče i Lapad iznad 50 m nadmorske visine. U sustavu je i nekoliko dodatnih precrpnih stanica koje osiguravaju vodopskrbu viših područja.

Posljednjih godina problemi s mutnoćom vode kojom se opskrbljuje dubrovačko područje bili su sve učestaliji. To se posebno odnosi na izvor rijeke Omble - glavni vodozahvat grada Dubrovnika. U normalnom sušnom razdoblju kakvoća vode na dubrovačkom području je u skladu s hrvatskom i europskom zakonskom regulativom. Za jačih oborina znatno se povećava mutnoća. Tako je tijekom 2014. godine mutnoća dosegla vrijednost od čak 350 NTU, a ukupno razdoblje povećane mutnoće trajalo je punih 55 dana. Na slici 25 prikazan je broj dana s povišenom mutnoćom na izvorištu Omble u periodu od 2010. do 2016. godine.

Uz mutnoću, odnosno povišen sadržaj suspendiranih tvari, dolazi do pogoršanja i mikrobioloških parametara kakvoće vode. Takva voda za ljudsku potrošnju nije sukladna Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringa i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (*NN 125/2017*). Zabilježene su povećane koncentracije suspendirane tvari koje su povezane s povećanom mutnoćom, zatim željeza, aluminijska, ukupnih koliforma, *Escherichiae coli*, *Pseudomonas aeruginosae*, *Clostridium perfringens* i aerobnih mezofilnih bakterija.

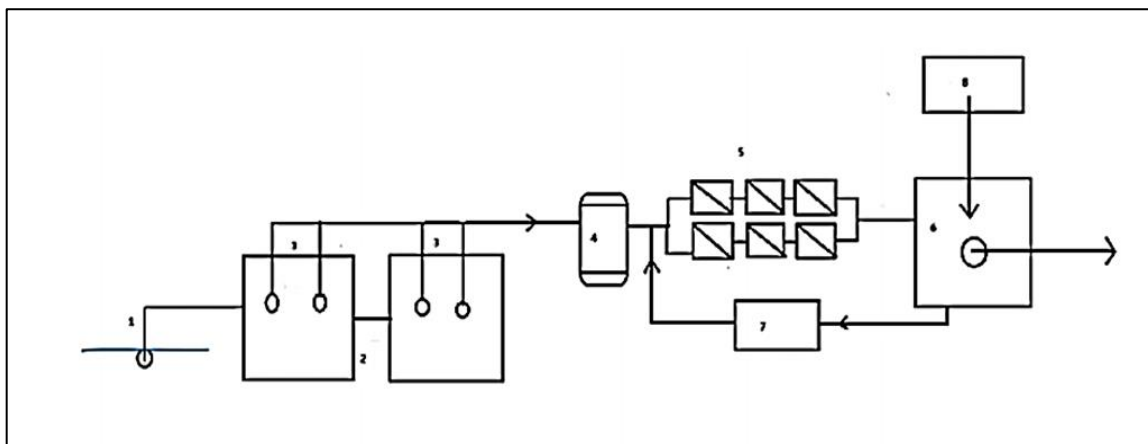


**Slika 25.** Broj dana s povišenom mutnoćom na izvorištu Omble (2010.-2016.).<sup>30</sup>

Poznato je da se za pripremu vode za ljudsku potrošnju mogu koristiti različiti tehnološki postupci, koji prvenstveno ovise o onečišćenosti izvora i traženoj kvaliteti pitke vode. Analizom mogućih postupaka, a na osnovu tehničko - tehnoloških zahtjeva i radnih iskustava sa sličnim postrojenjima, za pripremu vode izvorišta Ombla odabran je postupak koji uključuje membransku separaciju. Stoga je 2016. godine započeta izgradnja uređaja za pročišćavanje pitke vode iz izvorišta rijeke Omble (*UPPV Komolac*). Radi se o uređaju koji u svom sastavu sadrži šest membranskih ultrafiltracijskih jedinica, ukupnog kapaciteta  $490 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Obrada vode s ultrafiltracijom na izvorištu Ombla omogućuje stabilnu i sigurnu vodoopskrbu građana Dubrovnika, neovisno o velikim promjenama u kvaliteti sirove vode, koja uvelike ovisi o količini padalina.

Prema idejnom projektu *UPPV Komolac* bi trebala biti građena u tri faze, s time što je u završnoj, trećoj fazi moguća nadogradnja sustava koja bi uključivala postrojenje za pročišćavanje pitke vode aktivnim ugljenom i novu vodospremu volumena  $1000 \text{ m}^3$ , u koliko za tim bude potrebe. U prvoj fazi izgrađena je zgrada uređaja, interna prometnica I. faze i plato za agregat, koji služi za rezervno napajanje postrojenja električnom energijom. U drugoj fazi izgrađena je interna prometnica, tzv. II. faze i vodosprema pročišćene vode volumena  $5000 \text{ m}^3$  *VS Komolac 2 s CS Župa dubrovačka* za smjer Župa dubrovačka s protokom od  $110 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ . U trećoj fazi planira se instalacija postrojenja za pročišćavanje vode s aktivnim ugljenom.

Na slici 26 je prikazana pojednostavljena tehnološka shema instaliranog uređaja za obradu pitke vode UPPV Komolac.



**Slika 26.** Pojednostavljena tehnološka shema uređaja za obradu pitke vode UPPV Komolac (1. crpno postrojenje; 2. spremnici sirove vode; 3. crpke za sustav filtracije; 4. mehanički filtri; 5. ultrafiltracija; 6. spremnik za pročišćenu vodu; 7. sustav za pranje UF jedinica; 8. klorna stanica).<sup>32</sup>

Na shemi prikazanoj na slici 26 brojem 1 označeno je crpno postrojenje za dobavu „sirove“ vode s izvora rijeke Omble. Kao što je već navedeno, postrojenje sadrži tri identične crpke, dobave  $260 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ , a čija je manometarska visina dobave  $H_m = 90 \text{ m}$ . Osim te tri crpke, instalirana je i dodatna četvrta, dobave  $150 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  i  $H_m = 85 \text{ m}$ . Nakon dovoda u UPPV Komolac, sirova voda se skladišti u dva velika spremnika, ukupnog kapaciteta  $1480 \text{ m}^3$  ( $2 \times 740 \text{ m}^3$ ) koji su na shemi označeni brojem 2.

Ulazna, sirova izvorska voda opterećena je povećanom koncentracijom suspendirane i huminske tvari, što uzrokuje povećanu mutnoću. Dodatno je mikrobiološki opterećena s različitim udjelom koliformnih bakterija i *Escherichiae coli*. Opterećenost vode navedenim parametarima mijenja se u ovisnosti o vanjskom utjecaju temperature i prirodnom kružnom toku vode. Kontrola ulazne kakvoće vode zasniva se na mjerenju njene mutnoće. Na osnovi dobivene informacije sustav pokreće jedan od programiranih načina rada (modova) za proizvodnju pitke vode. Načelno, proces obrade vode s ultrafiltracijom sadrži sljedeće faze:<sup>33</sup>

1. predobradu sirove vode (mehaničku filtraciju i koagulaciju)
2. ultrafiltraciju
3. povratno ispiranje, odnosno čišćenje membrana

4. dezinfekciju
5. distribuciju pitke vode.

Voda se iz spremnika sirove vode crpnim postrojenjem sastavljenim od četiri centrifugalne crpke jednakog kapaciteta od  $180 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  odvodi na daljnju obradu (*slika 27*).



*Slika 27.* Centrifugalne crpke pomoću koji se voda odvodi na mehaničku filtraciju.

U skladu s projektom sirova voda prvo prolazi kroz sustav za mehaničku filtraciju, da bi potom bila upućena na ultrafiltraciju. Na *slici 28* mogu se uočiti postrojenja za provedbu tih dviju filtracija u *UPPV Komolac*. Naime, mehanička filtracija, zajedno s koagulacijom koja se provodi neposredno prije ultrafiltracije, spada u postupak tzv. predobrade sirove vode.



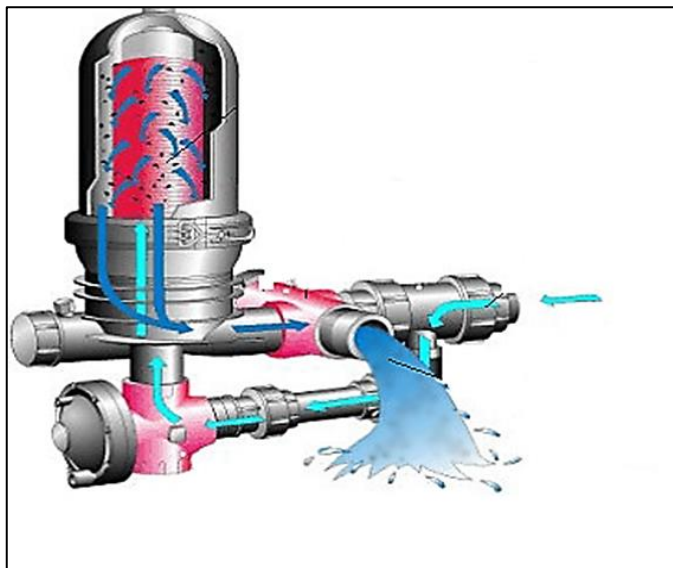
*Slika 28.* Sustav mehaničke filtracije i ultrafiltracije.

Mehanički filteri za vodu su namijenjeni filtraciji u vodi netopljivih čestica. Sustav za filtraciju sastoji se od tri radna i jednog pričuvnog filtra za kontinuiranu filtraciju tipa *AZUD - Spin Klin* (slika 29). To su filteri s naslaganim diskovima čiji je promjer očica 130  $\mu\text{m}$ , a u kojima je radni tlak oko 1,1 bar. Maksimalni protok vode kroz filtarske elemente je  $26 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ . Izmjeničan rad filtara omogućuje kontinuiranu operaciju filtracije. Naime, dok je jedan filter u pogonu, drugi se čisti, tj. njegovi diskovi se oslobađaju od čvrstih čestica nakupljenih u obliku filtarskog kolača ili unutar samih diskova. U biti, ovdje se radi o filtraciji kroz filtarsko sredstvo, koja zamjenjuje tradicionalne pješčane filtre koji su još uvijek u uporabi u obradi voda za ljudsku potrošnju. Filtarska sredstva u *AZUD - Spin Klin* su diskovi načinjeni od sintetičkog materijala, gdje razmak između diskova određuje veličinu čestica koja će se filtrirati. Ako manje čestice prođu kroz početni otvor između diskova, one se mogu zadržati unutar samog diska čime se omogućuje dobivanje izuzetno čistog filtrata.<sup>33</sup> Radni tlakovi i vremena filtracije, odnosno ispiranja filtara programirani su tako da se maksimalno zaštiti membrana od fizikalnog oštećenja, zatim blokiranje membrana te nakupljanje nečistoća u cjevovodu.



**Slika 29.** Sustav mehaničkih filtara tipa *AZUD-Spin Klin*.

Na slici 30 prikazan je princip rada korištenih mehaničkih filtara tipa *AZUD-Spin Klin*.



**Slika 30.** Princip rada *AZUD-Spin Klin* filtra.

Filtrat iz mehaničkog filtra se odvodi na daljnji postupak obrade, tj. na ultrafiltraciju. Međutim, sirova voda prije ulaska u ultrafiltracijske jedinice prolazi (*in line*) kroz sustave za koagulaciju koji se nalaze ispred svakog ultrafiltra. Ovisno o izmjerenoj mutnoći sirove vode, a u cilju zaštite cjelokupnog sustava i održavanja membranskog fluksa, potrebne količine koagulansa dodaju se programiranim doziranjem. Smanjujući opterećenje s organski otopljenim tvarima u vodi, održava se učinkovitost membrana i omogućuje 80 - 90%-tno uklanjanje makromolekula (*eng. cutt off rating*). *In line* koagulacija dozira se prema izračunu, tj. odnosu aktivnog metalnog iona koagulanta i otopljenog organskog ugljika u vodi (*Me/DOC* u mg/mg).<sup>33, 34</sup> Sustav za koagulaciju sadrži statičko miješalo i reakcijsku komoru u kojoj se voda zadržava minimalno 30 s prije nego što se odvodi u ultrafiltracijsku jedinicu. Dakle, koagulacija se provodi kako bi se u potpunosti uklonile koloidne tvari prisutne u sirovoj vodi, a koje se postupkom mehaničke filtracije nisu uspjele odstraniti iz sirove vode. Tako predobrađena voda odlazi na sustav membrana ultrafiltracijskog postrojenja.<sup>34</sup> U postrojenju za ultrafiltraciju dolazi do razdvajanja permeata od retentata. Membranski sustav sastavljen je od modula sa šupljim vlaknima. Model membrane je *ALTEON™ - I XL*, dok je njen proizvođač *INGE GmbH*. U svakom modulu sadržano je 60 šupljih vlakana jednakog kapaciteta, a koji su prikazani na *slici 31*.



*Slika 31.* Membranski modul (SKID) sa 60 šupljih vlakana.

Modul sa šupljim vlaknima sastoji se od membrana u obliku cjevčica ili kapilara čiji se slobodni krajevi drže zajedno kako bi izdržali utjecaj velikog tlaka. Kod ovih modula postiže se najveća gustoća pakiranja membrana. Pri filtraciji voda može prolaziti kroz membranu smjerom iz unutrašnjosti vlakna prema van ili iz okoline vlakna u njegovu unutrašnjost. Koji od ova dva načina će se primjeniti ovisi o primjeni procesa, transmembranskom tlaku, kvaliteti ulazne vode s obzirom na začepljenje membrane. Prednosti ovog modula su: veliki omjer površine i volumena, niska cijena, jednostavno čišćenje i održavanje, relativno mali pad tlaka unutar vlakana, te najmanja potrošnja energije. Jedini nedostatak ovih modula je taj da se vlakna mogu lako začepiti kada voda struji kroz membranu iznutra prema vani. Modul sa šupljim vlaknima najčešće se upotrebljava za ultrafiltraciju i mikrofiltraciju.

Radni tlak ulazne vode iznosi 2 - 2,5 bara što omogućuje neometanu ultrafiltraciju. Kontrola sustava ove filtracije odvija se praćenjem promjene transmembranskog tlaka (*TMP*) i kontrolom vremena filtracije. Sustav je programiran tako da je regulirana količina proizvedenog permeata. Međutim, tijekom procesa ultrafiltracije ulazni tlak ispred

membrane konstantno raste zbog stvaranja taloga na ulaznoj strani membrane. Pri padu *TMP*-a (razlika ulaznog i izlaznog tlaka na površini membrane) od 0,3 bara zaustavlja se ultrafiltracija i pokreće automatski programirano pranje sustava membrana (*eng.* back wash). Nakon ultrafiltracije pročišćena voda se odvodi u spremnik permeata volumena 108 m<sup>3</sup>. Međutim, dio pročišćene vode se izdvaja i odvodi u sustav za pranje membrana. U sklopu sustava za pranje nalazi se i skladište kemikalija te sustav za doziranje kemikalija za kemijsko pranje membrana.

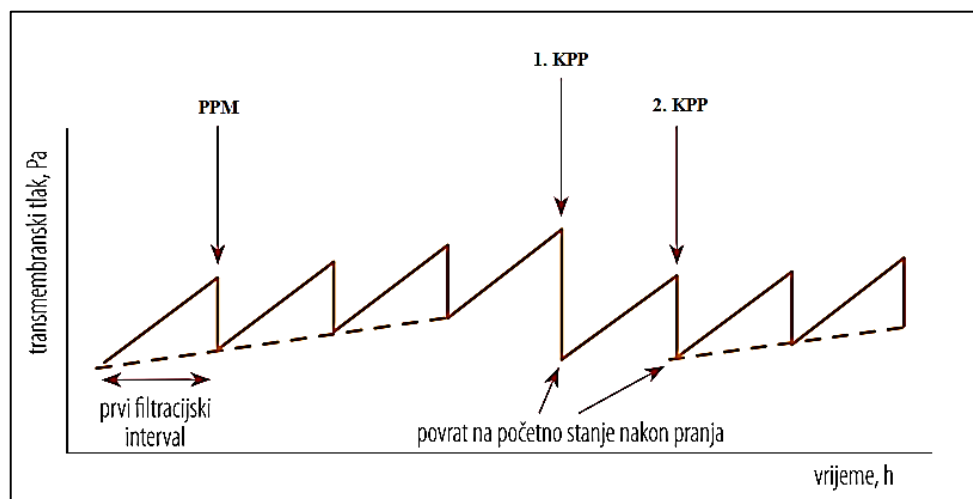
Naime, jedan od velikih problema bilo kojeg membranskog procesa je fenomen blokiranja membrana (*eng.* fouling). Ono uzrokuje pogoršanje i kvantitete i kvalitete obrađene vode te rezultira većim troškovima obrade. Blokiranje membrana može se podijeliti na vanjsko blokiranje površine (stvaranje kolač/gel sloja na uzvodnoj strani membrane) i onečišćenje blokiranjem pora. Kada dođe do blokiranja površine membrana, dolazi do pada protoka što dovodi do povećanja radnih troškova zbog veće potrošnje energije, kemijskog čišćenja, smanjenja trajanja membrana i dodatnog rada na održavanju.<sup>20</sup> Blokiranje membrana se, s obzirom na materijal koji uzrokuje blokiranje, može klasificirati kao anorgansko, organsko ili biološko. Fenomen blokiranja se ne može spriječiti pa ga je zato potrebno učinkovitim postupcima svesti na najmanju moguću mjeru. Na taj način značajno se produžava radni vijek membrana, koji ionako nije pretjerano dug (do 10 g). U tom smislu blokiranje se donekle može spriječiti odgovarajućom predobradom vode uporabom mehaničkih filtara ili pak koagulacijom kao što se to radi u *UPPV Komolac*. Čišćenje membrana definira se kao "proces u kojem se materijal oslobađa tvari koja nije sastavni dio materijala". Čišćenje membrana se koristi kada se primijeti značajan pad protoka permeata ili zadržavanja soli, ili kada je potrebno povećati transmembranski tlak kako bi se zadržao željeni protok vode.

Fizikalno čišćenje ili tzv. povratno pranje membrana (*PPM*) uključuje obrnuto ispiranje membrana samim permeatom. Da bi ono bilo što učinkovitije često se nadopunjuje dodatkom kemijskih sredstava. Optimalni odabir sredstava za čišćenje svakako je u funkciji membranskog materijala, kao i samih nečistoća. Sredstava za čišćenje trebaju što manje oštećivati membranu, ne smiju mijenjati strukturu površine membrane i moraju imati što veću učinkovitost uklanjanja nečistoća.

Općenito, sustav za ultrafiltraciju se vodi prema načelu 40 min proizvodnje i 2 × 60 s povratnog pranja na gornjoj i donjoj strani membrane. U načine čišćenja membrana uključeno je i kemijski potpomognuto pranje (*KPP*). Ono je programirano prema načelu



brojača radnih ciklusa ultrafiltracije i pokreću se ovisno o zadanim parametrima vode i radnom stanju uređaja. *KPP* uključuje doziranje minimalnih količina kemikalija potrebnih za namakanje, odnosno pranje nakupljenih nečistoća (*eng.* fouling) organskog i anorganskog podrijetla na površini membrane. Osnovne kemikalije za *KPP* su sulfatna kiselina i natrijeva lužina te natrijev hipoklorit koji se dodaje zbog periodične dezinfekcije membrana. Svaka od tih kemikalija dozira se preko dozirnog sustava, odnosno crpki kojima upravlja programabilni logički kontroler ultrafiltracijskog uređaja. Kao što je već navedeno, kemijski potpomognuto pranje (*KPP*) je programirano vremenski i to na osnovi praćenja transmembranskog tlaka (*slika 32*).<sup>35</sup>



**Slika 32.** Promjena transmembranskog tlaka s vremenom i vrijeme pokretanja čišćenja *UF* membrana.<sup>35</sup>

Iznimno, kemijski potpomognuto pranje, kao i tzv. forsirano pranje, moguće je pokrenuti i ručno, odabirom manualnog moda na displeju kontrolne sobe. Otpadna voda, koja nastaje tijekom cjelokupnog procesa pročišćavanja pitke vode, se objedinjuje i odvodi u spremnik otpadne vode za neutralizaciju, a potom u lamelarnu taložnicu i filter za mulj. Tako obrađena voda se potom skladišti u spremnik otpadne vode volumena 60 m<sup>3</sup> te odvodi na daljnje zbrinjavanje.

Prije no što se „čista“ voda ispusti u sustav vodoopskrbe vrši se njena dezinfekcija plinovitim klorom. Klorna stanica *UPPV Komolca* prikazana je na *slici 33*.



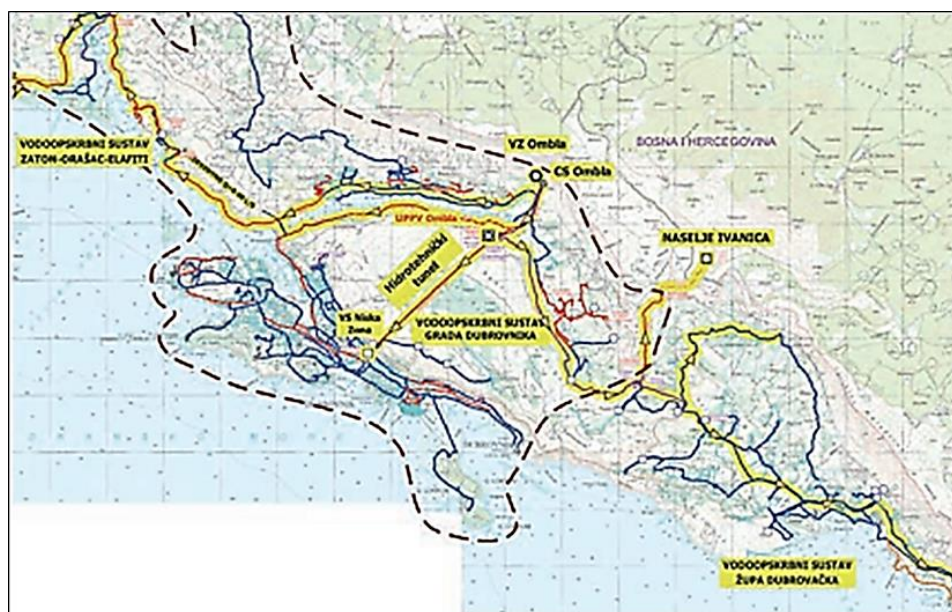
*Slika 33. Klorna stanica UPPV Komolac.*

Dezinfekcija vode je neizostavna, posljednja faza, a ponekad i jedina faza obrade vode za piće i ona predstavlja posljednju „prepreku“ prenošenju bakterijskih i virusnih infekcija. Pod dezinfekcijom se podrazumijeva uništavanje patogenih bakterija, koliformnih bakterija i redukciju živih mikroorganizama do broja dozvoljenog standardima u cilju sprečavanja prijenosa bolesti putem vode. Sve prethodno opisane operacije obrade vode za ljudsku potrošnju ne osiguravaju njihovo potpuno uklanjanje.<sup>36</sup>

Metode dezinfekcije vode, prema mehanizmu djelovanja, mogu se podijeliti na kemijske, fizikalne i membranske. UPPV Komolac koristi kemijsku metodu dezinfekcije koja se temelji na korištenju plinovitog klora. Zajednička karakteristika svih kemijskih postupaka je uništavanje vegetativnih oblika mikroorganizama, ali i istovremena oksidacija organskih spojeva prisutnih u vodi, koji mogu predstavljati supstrat za razvoj novih mikroorganizama.

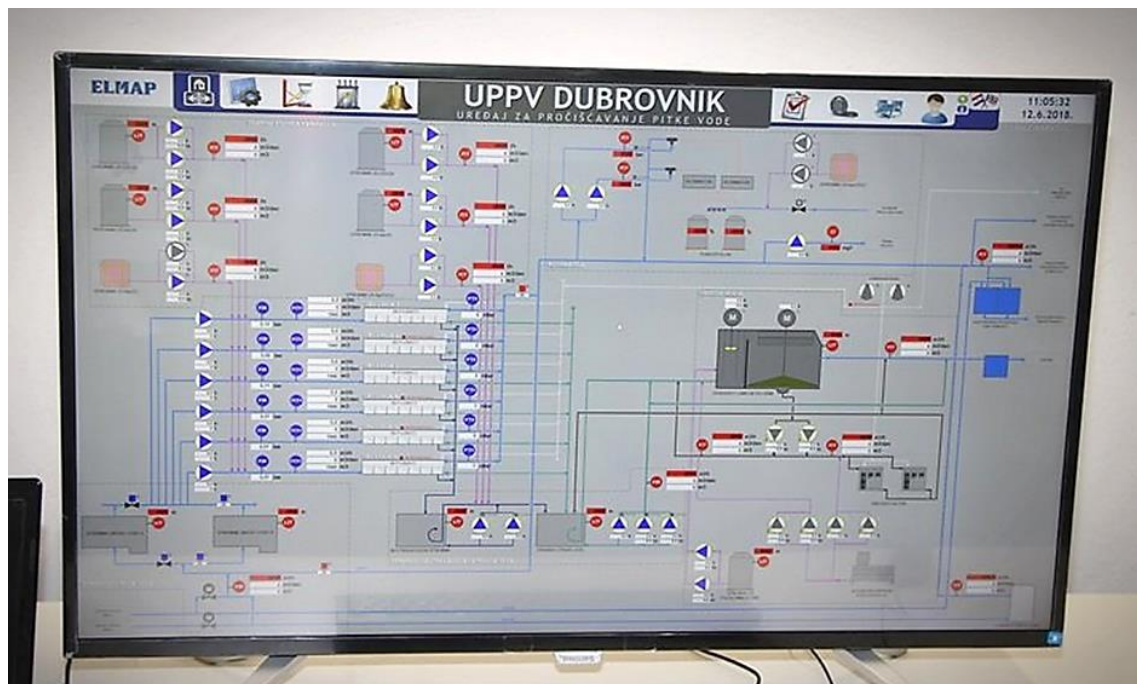
Plinoviti klor je skladišten u čeličnim bocama (*slika 33*). On je jaki oksidans te u reakciji s vodom stvara nestabilnu hipokloritnu kiselinu kojoj se pripisuje dezinfekcijska moć. Vrijeme kontakta klora s vodom, kao i pH vrijednost vode su vrlo bitni čimbenici o kojima ovisi uspješnost dezinfekcije. Naime, kako klor ne djeluje trenutno, potreban je određeni period kontakta klora s vodom i to najmanje 30 minuta.<sup>36</sup> Po završetku dezinfekcije, voda se ispušta u sustav javne odvodnje. Sasvim jasno, prethodno se ispituje njena kakvoća, tj. utvrđuje udovoljava li svim zakonskim normativima koji se odnose na vode za ljudsku potrošnju.

Pročišćena voda iz ovog izvorišta se distribuira u vodoopskrbni sustav Grada Dubrovnika. U slučaju pogoršanja kakvoće vode na izvorištima u Zatonu i/ili Župi dubrovačkoj ista se distribuira i u vodoopskrbne sustave Zaton - Orašac - Elafiti i Župa dubrovačka (*slika 34*).



*Slika 34.* UPPV Komolac i spojevi na vodoopskrbne sustave Zaton i Župa dubrovačka.<sup>27</sup>

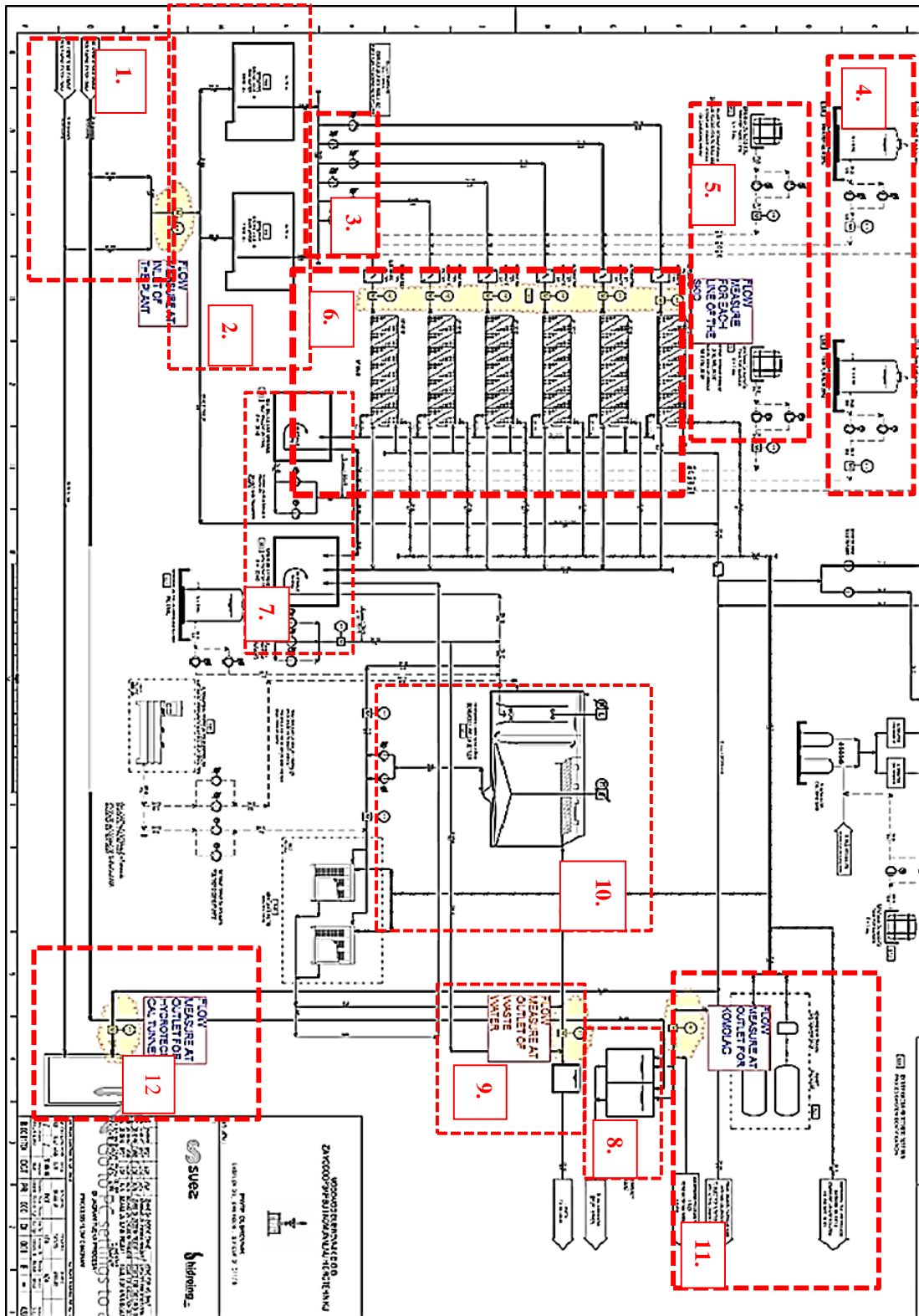
Opisanim sustavom za pročišćavanje pitke vode se upravlja automatski iz tzv. kontrolne sobe (*slika 35*). Međutim, u slučaju potrebe cijeli uređaj može se voditi i tzv. manualnim modom.



*Slika 35.* Detalj iz kontrolne sobe *UPPV Komolac*.

Potrebno je napomenuti da analizirano postrojenje sadrži i sustav ventilacije i sušenja zraka, kako bi se spriječila kondenzacija vodene pare na cijevnom razvodu i opremi.

Cjelovita tehnička shema uređaja za pročišćavanje pitke vode sa izvora rijeke Omble *UPPV Komolac* prikazana je na *slici 36*.



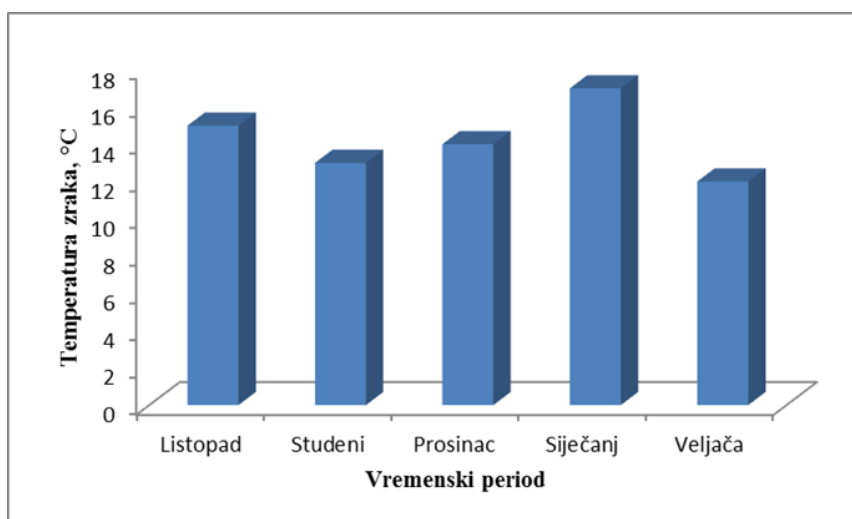
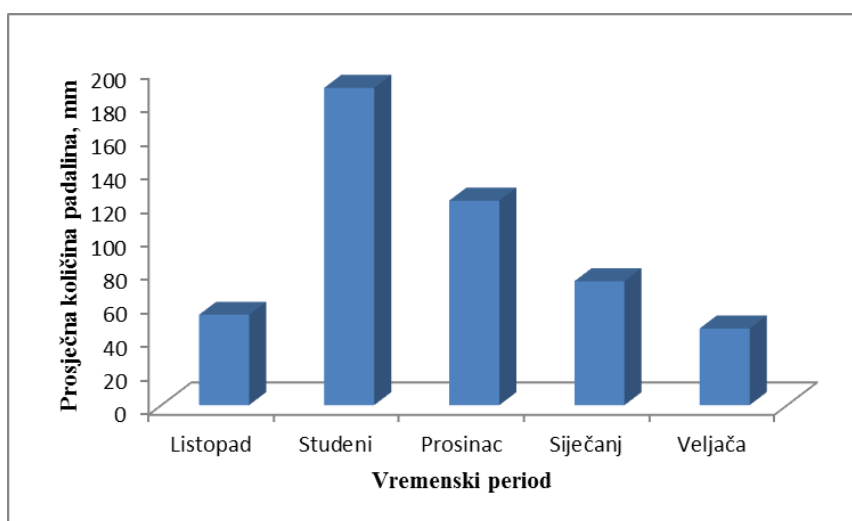
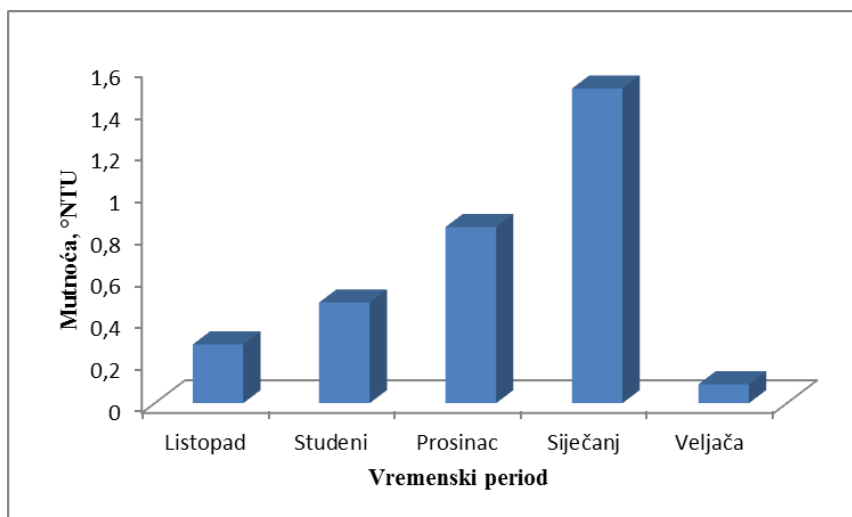
**Slika 36.** Shema uređaja za pročišćavanje pitke vode UPPV Komolac (1. crpno postrojenje za dovod sirove vode; 2. spremnici za sirovu vodu; 3. crpna stanica za UF; 4. sustav mehaničkih filtra; 5. sustav za koagulaciju s dozirnom opremom; 6. sustav za ultrafiltraciju; 7. crpne stanice za popratno pranje UF; 8. spremnik permeata; 9. spremnik otpadne vode; 10. spremnik za neutralizaciju, lamelarna taložnica i filtar za mulj; 11. sustav za kloriranje; 12. sustav za distribuciju pitke vode).

### **3.2. ANALIZA MUTNOĆE U UZORCIMA RIJEKE OMBLE ZA JESENSKO - ZIMSKI PERIOD 2019./2020. GODINE**

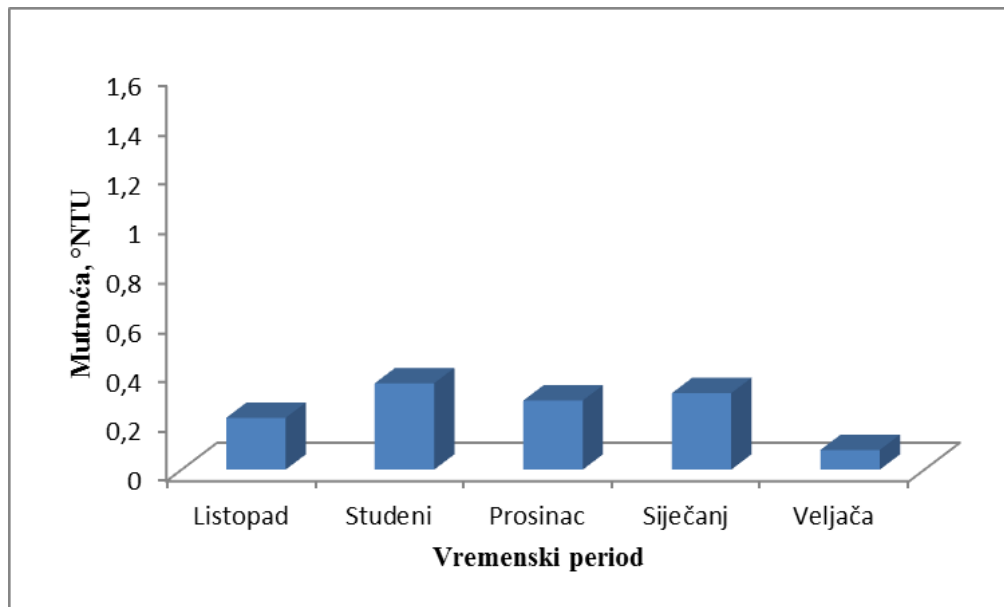
Kao što je već navedeno, mutnoća vode nastaje od raspršenih tvari, koloida, mikroorganizama i mjehurića plinova koji su u njoj prisutni. Ona može biti izazvana valovima, strujanjem ili drugim vanjskim utjecajima, posebice ispuštanjem otpadnih voda. S obzirom da bi ultrafiltracija trebala iz vode uklanjati sve suspendirane čestice, bakterije i viruse, u ovome dijelu sagledana je učinkovitost *UF* postrojenja na način da se analizirala mutnoća vode u uzorcima rijeke Omble u jesensko - zimskom i proljetnom periodu 2019./2020. godine.

Analizirana voda uzorkovana je na način kako je to opisano u *poglavlju 2.2.1*. Mutnoća je određivana turbidimetrijski korištenjem uređaja tipa *WTW Turb 430 IR / SET*, prikazanog na slici 19, a postupkom detaljno opisanim u *poglavlju 2.2.2*. S obzirom da je mutnoća usko vezana s prosječnom količinom padalina i temperaturom vode i zraka, praćene su i njihove vrijednosti u analiziranom periodu. U ovome radu za vrijednosti mjesečnih prosječnih količina padalina i temperatura zraka korišteni su podaci Hrvatskog državnog hidrometereološkog zavoda.

Na *slici 37* su prikazane vrijednosti mutnoće, prosječne količine padalina i temperature zraka u jesensko - zimskom periodu na ulazu u uređaj za obradu pitke vode *UPPV Komolac*, dok su na *slici 38* dane vrijednosti za isti period, ali na izlazu iz tog uređaja, tj. po završetku same obrade.



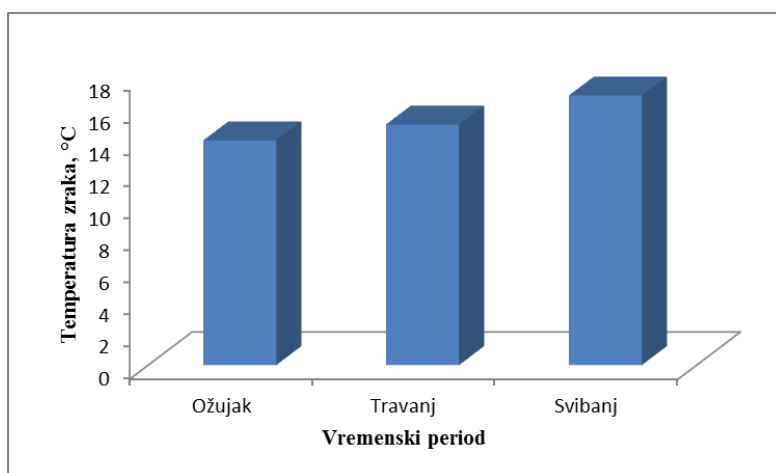
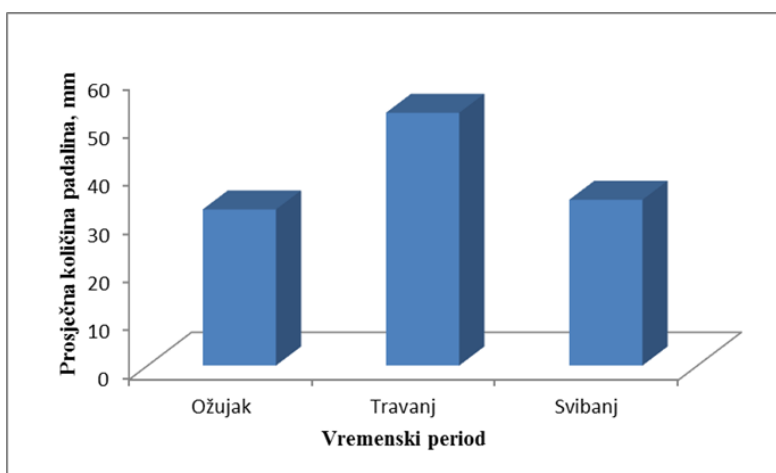
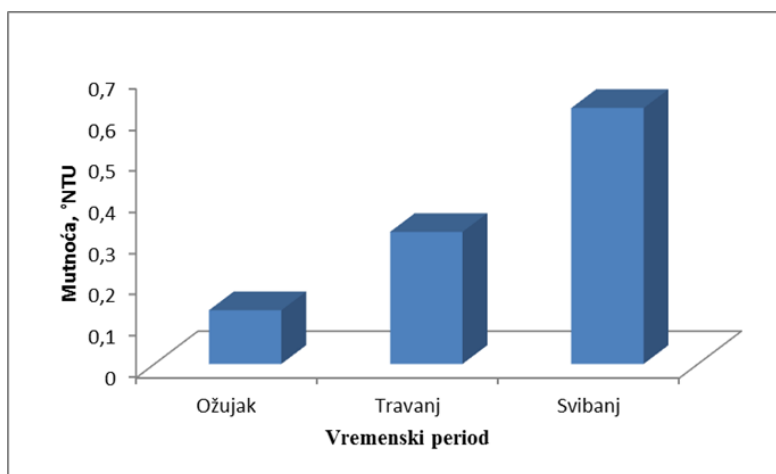
**Slika 37.** Vrijednosti mutnoće analizirane vode na ulazu u uređaj za obradu pitke vode UPPV Komolac te prosječne količine padalina i temperature zraka za analizirani jesensko - zimski period 2019./2020.



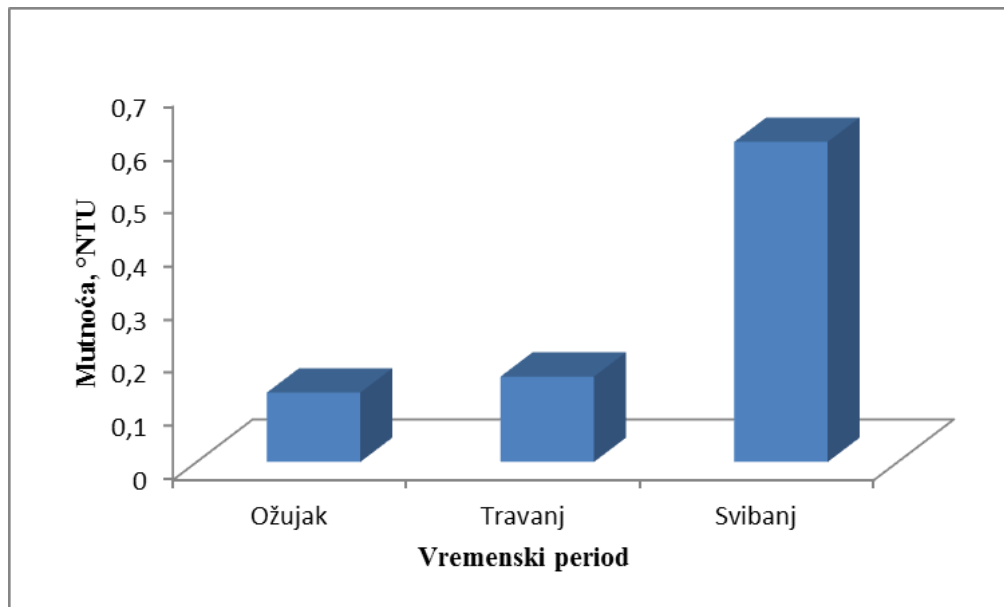
**Slika 38.** Vrijednosti mutnoće analizirane vode na izlazu iz uređaja za obradu pitke vode *UPPV Komolac* za analizirani jesensko - zimski period 2019./2020.



### 3.3. ANALIZA MUTNOĆE U UZORCIMA RIJEKE OMBLE ZA PROLJETNI PERIOD 2020. GODINE



**Slika 39.** Vrijednosti mutnoće analizirane vode na ulazu u uređaj za obradu pitke vode *UPPV Komolac* te prosječne količine padalina i temperature zraka za analizirani proljetni period 2020.



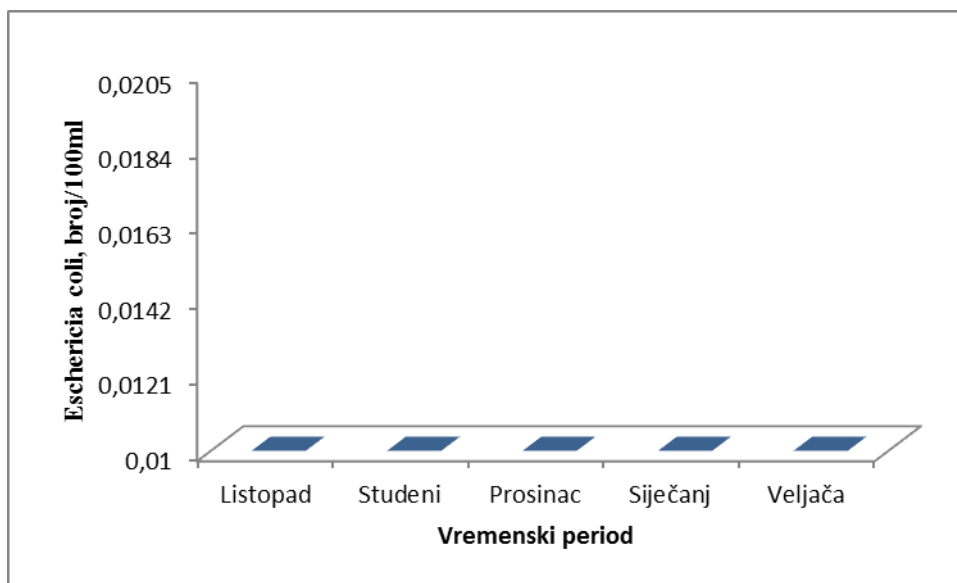
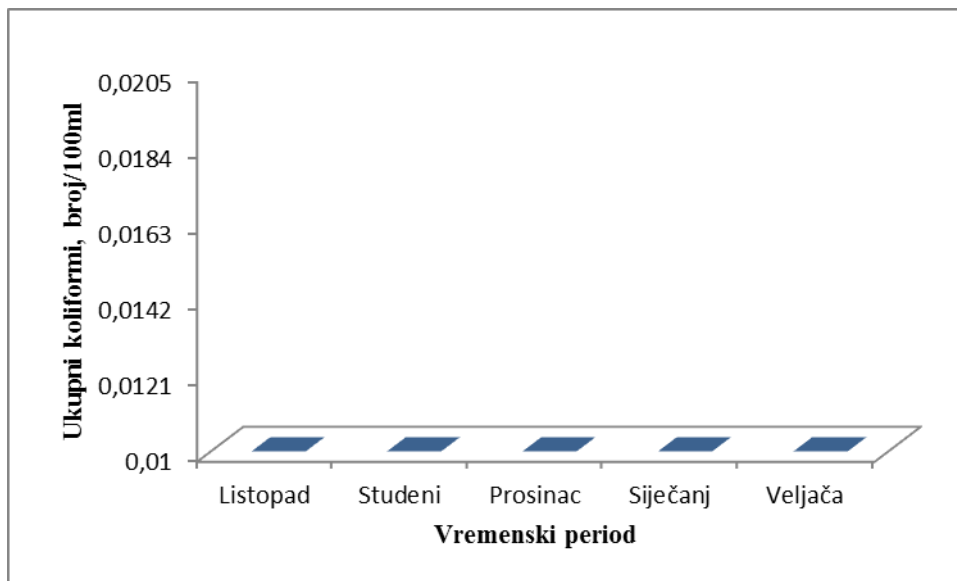
**Slika 40.** Vrijednosti mutnoće analizirane vode na izlazu iz uređaja za obradu pitke vode *UPPV Komolac* za analizirani proljetni period 2020.

### **3.4. ANALIZA UKUPNIH KOLIFORMNIH BAKTERIJA I *ESCHERICHIAE COLI* U UZORCIMA RIJEKE OMBLE ZA JESENSKO - ZIMSKI PERIOD 2019./2020. I PROLJETNI PERIOD 2020. GODINE**

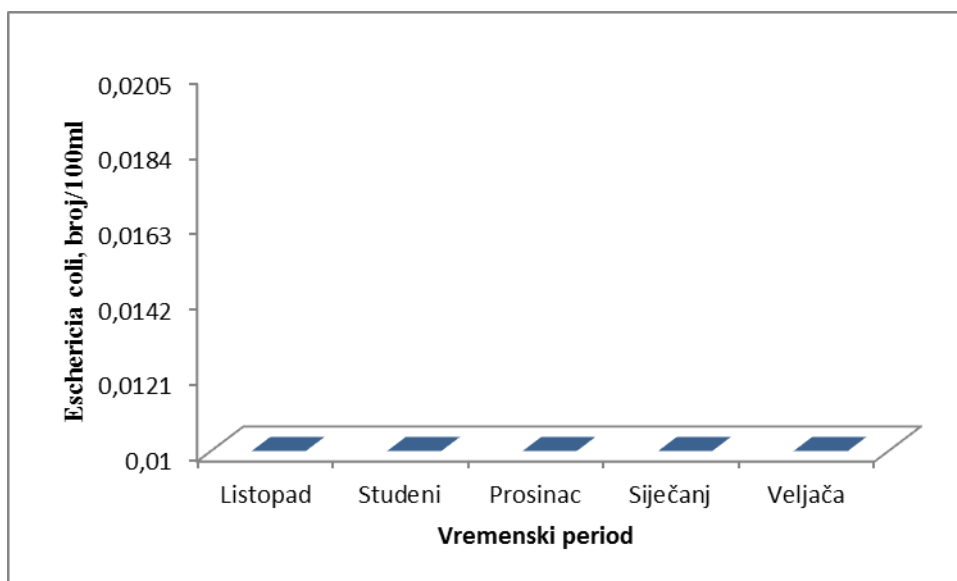
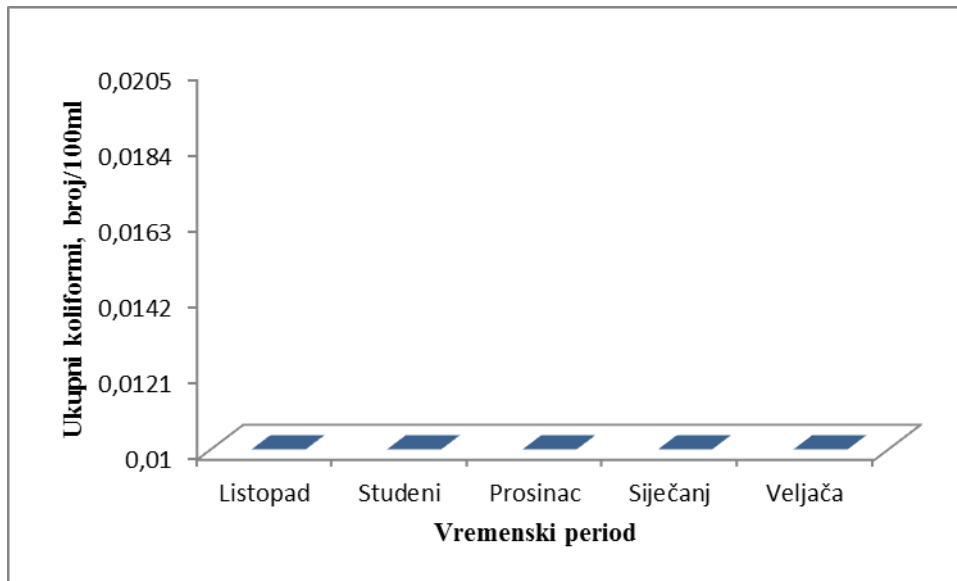
U ovome dijelu rada izvršena je analiza ukupnih koliformnih bakterija i *Escherichiae coli* u uzorcima rijeke Omble, koji su analizirani u periodu od listopada 2019. do svibnja 2020. godine. Pod ukupnim koliformnim organizmima podrazumijevaju se fekalne bakterije kao *Escherichiae coli* koja potječe iz probavnog sustava, ali i bakterije drugih rodova koje se mogu razvijati i na tlu. Primjenom ovih dvaju pokazatelja, ukupnih koliforma i *Escherichiae coli* može se s više sigurnosti utvrditi da je mikrobiološka onečišćenost vode nastala unošenjem otpada iz probavnog sustava ljudi i životinja.

Postupak određivanja ukupnih koliforma i *Escherichiae coli* detaljno je opisan u *poglavlju 2.2.3*, a analize su izvršene u laboratoriju Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Dubrovačko – neretvanske županije.

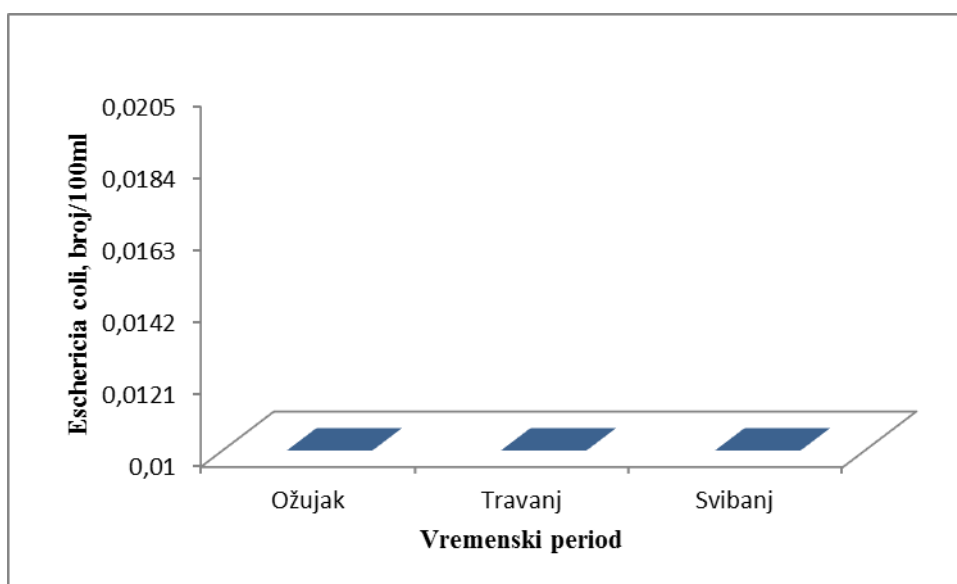
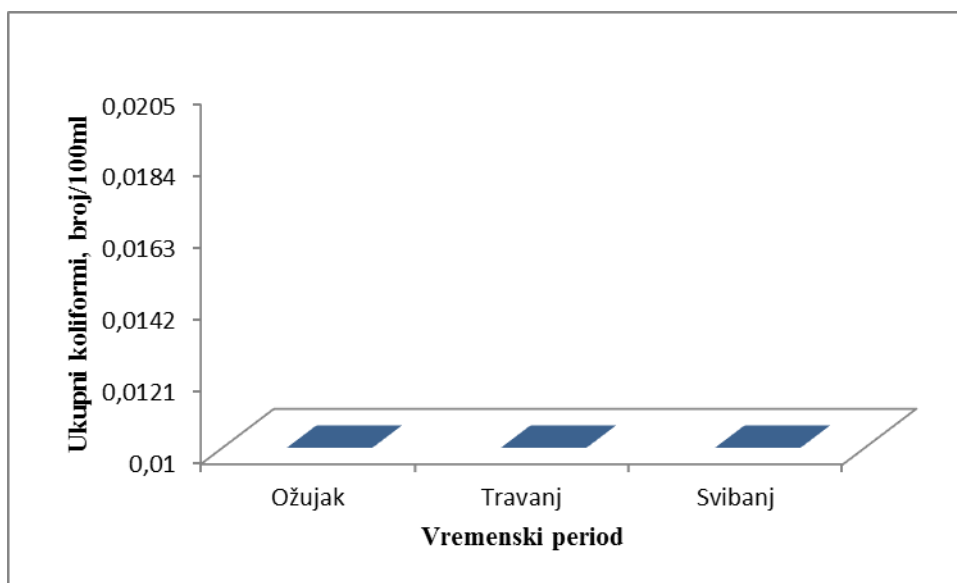
Na *slikama 41 i 42* prikazane su vrijedosti ukupnog broja koliforma i *Escherichiae coli* u uzorcima „sirove vode“ za jesensko – zimski period 2019./2020. na ulazu i izlazu iz uređaja za obradu pitke vode UPPV Komolac, dok su na *slikama 43 i 44* prikazane vrijednosti istih mikrobioloških pokazatelja za proljetni period 2020. godine.



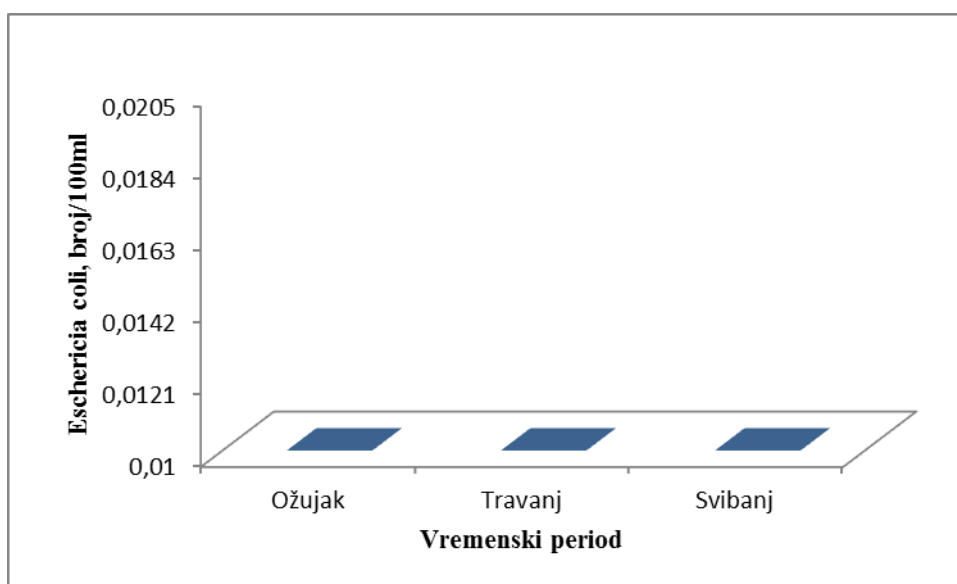
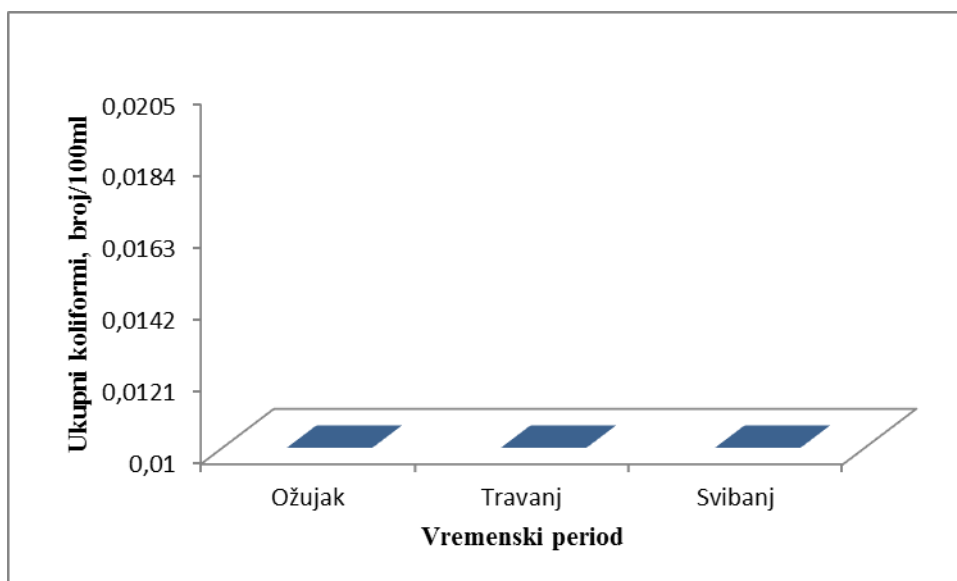
**Slika 41.** Ukupan broj koliformnih bakterija i *Escherichia coli* na ulazu u uređaj za obradu pitke vode UPPV Komolac za analizirani jesensko - zimski period 2019./2020. godine.



**Slika 42.** Ukupan broj koliformnih bakterija i *Escherichiae coli* na izlazu iz uređaja za obradu pitke vode UPPV Komolac za analizirani jesensko - zimski period 2019./2020. godine.



**Slika 43.** Ukupan broj koliformnih bakterija i *Escherichiae coli* na ulazu u uređaj za obradu pitke vode UPPV Komolac za analizirani proljetni period 2020. godine.



**Slika 44.** Ukupan broj koliformnih bakterija i *Escherichiae coli* na izlazu iz uređaja za obradu pitke vode *UPPV Komolac* za analizirani proljetni 2020. godine.

#### **4. RASPRAVA**



Pitka voda se definira kao voda visoke kakvoće prikladna za ljudsku potrošnju. Već stari narodi spoznali su njenu važnost, pa su sve velike civilizacije nastale upravo na područjima s velikim količinama vode. S eksponencijalnim porastom broja stanovnika, a time u vezi i s povećanjem proizvodnje hrane i industrijske proizvodnje, povećavaju se i količine otpadnih tvari koje izravno ili neizravno dospijevaju u prirodne vodotoke. Stoga je gotovo neophodno da se voda prije neposredne uporabe obradi odgovarajućim postupcima.

Današnji vodoopskrbni sustav Dubrovnika oslanja se na ostatke starog vodovoda iz doba Dubrovačke republike (15. st.), kada je voda u grad dovedena s izvorišta u Šumetu. Osnovu vodoopskrbe grada i šire okolice čini zahvat vode na izvoru rijeke Omble, koja je poznata i kao najkraća europska rijeka. Izvor se koristi kao glavni zahvat za vodoopskrbni sustav kojim se opskrbljuje Dubrovnik i područje uz Rijeku dubrovačku. Godišnja količina zahvaćene vode iznosi gotovo 6,8 milijuna m<sup>3</sup>, odnosno maksimalna dnevna količina vode izvorišta Ombla iznosi 28 000 m<sup>3</sup> dan<sup>-1</sup>. Na području grada Dubrovnika formirane su dvije vodoopskrbne zone: vodosprema Niska zona (*VS Niska zona*) koja vodom opskrbljuje dijelove Gruža, Lapada i Ploča ispod 50 m nadmorske visine, te Stari grad, Pile i Babin kuk. Babin kuk se opskrbljuje iz istoimene vodospreme. Druga je vodosprema Visoka zona (*VS Visoka zona*) koja „pokriva“ dijelove Gruža, Lapada i Ploča iznad 50 m nadmorske visine. U sustavu se nalazi još par precrpnih stanica koje osiguravaju vodoopskrbu viših dijelova.

U normalnom sušnom razdoblju kakvoća vode na dubrovačkom području je u skladu s hrvatskom i europskom zakonskom regulativom. Za jačih oborina znatno se povećava njena mutnoća. Kao rijeka u kršu, Ombla nije izuzetak kada se govori o pojavi mutnoće. Zamućenost prirodne vode u krškom području ovisi o dubini podzemne vode, propusnosti krša, a najvažniji i najčešći uzrok su obilne padaline. Posljednjih godina problemi s mutnoćom vode kojom se opskrbljuje dubrovačko područje bili su sve učestaliji. Tako je tijekom 2014. godine mutnoća dosegla vrijednost od čak 350 NTU, a ukupno razdoblje povećane mutnoće trajalo je punih 55 dana. Uz mutnoću, odnosno povišen sadržaj suspendiranih tvari, dolazi do pogoršanja i mikrobioloških parametara kakvoće vode. Takva voda za ljudsku potrošnju nije sukladna Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringa i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (*NN 125/2017*).

Za pripremu vode za piće mogu se koristiti različiti tehnološki postupci, ovisno o onečišćenosti izvora i traženoj kvaliteti. Analizom mogućih postupaka, na osnovu tehničko - tehnoloških zahtjeva i iskustvima rada sa sličnim postrojenjima, za pripremu pitke vode dubrovačkog područja odabran je postupak koji uključuje ultrafiltracijsku (*UF*) separaciju. Izgradnja uređaja za obradu pitke vode za izvorište rijeke Omble (*UPPV Komolac*) započela je 2016. godine, dok je u rad pušten 2019. Radi se o uređaju koji u svom sastavu sadrži šest membranskih ultrafiltracijskih jedinica, ukupnog kapaciteta  $490 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Priprema pitke vode s ultrafiltracijom na izvorištu Ombla omogućuje stabilnu i sigurnu vodoopskrbu građana Dubrovnika neovisno o velikim promjenama u kvaliteti sirove vode, koja uvelike ovisi o količini padalina. Prema idejnom projektu *UPPV Komolac* će biti izgrađen u tri faze, s time što je u trećoj, završnoj fazi moguća nadogradnja ovog sustava koja bi uključivala postrojenje za pročišćavanje pitke vode aktivnim ugljenom i novu vodospremu volumena  $1000 \text{ m}^3$ , ukoliko za tim bude potrebe.

Načelno, proces obrade pitke vode *UPPV Komolac* sadrži sljedeće faze: predobradu sirove vode, ultrafiltraciju, povratno ispiranje, dezinfekciju i distribuciju pitke vode.<sup>33</sup> Sve navedene faze procesa mogu se uočiti iz detaljne tehnološke sheme postrojenja prikazane na *slici 36*. Kompletan proces kontroliran je automatski, iz tzv. kontrolne sobe. Međutim, u slučaju potrebe cijeli uređaj se može voditi i tzv. manualnim modom.

Postupak predobrade uključuje postupke mehaničke filtracije i koagulacije. Mehanički filtri namijenjeni su uklanjanju mehaničkih, u vodi netopljivih čestica. Sustav za mehaničku filtraciju sastoji se od tri radna i jednog pričuvnog filtra za kontinuiranu filtraciju tipa *AZUD Spin - Klin* (*slika 29*). Izmjeničan rad ovih filtara omogućuje kontinuirani mod operacije filtracije. Radni tlakovi i vremena filtracije, odnosno ispiranja filtara programirani su tako da se maksimalno zaštiti membrana od fizikalnog oštećenja, blokiranje membrana te nakupljanje nečistoća u cjevovodu.<sup>33</sup> U postupku predobrade sirova voda prije ultrafiltracije prolazi (*in line*) i kroz sustave za koagulaciju s ciljem zaštite cjelokupnog sustava i održavanja membranskog fluksa. Smanjujući opterećenje s organski otopljenim tvarima u vodi, održava se učinkovitost membrana i omogućuje 80 – 90%- tno uklanjanje makromolekula. Postupkom predobrade sirove vode značajno se produžava radni vijek membrana, koji ionako nije pretjerano dug (do 10 godina). Tako predobrađena voda odlazi na sustav ultrafiltracijskog postrojenja. U postrojenju za ultrafiltraciju dolazi do razdvajanja permeata od retentata. Osnovna pokretačka sila ovog procesa je razlika tlakova. Veličina pora membrana je od 1 do 100 nm, dok je veličina

pogonske sile, tj. transmembranskog tlaka 1 do 5 bara. S obzirom na promjer ovih membrana one iz vode uklanjaju suspendirane tvari, viruse i bakterije. Prednosti procesa ultrafiltracije u odnosu na konvencionalne uređaje separacije se manifestiraju kroz konstantnu kvalitetu vode, sposobnost uklanjanja virusa i bakterija, malu potrošnju energije, ne korištenje kemikalija te kroz veliku sigurnost i učinkovitost postupka. Membranski sustav *UPPV Komolac* sastavljen je od modula sa šupljim vlaknima. Tip membrane je *ALTEON<sup>Tm-1</sup> XL*, a proizvođač *INGE GmbH*. Modul sa šupljim vlaknima sastoji se od membrana u obliku cjevčica ili kapilara čiji se slobodni krajevi drže zajedno kako bi izdržali utjecaj visokog tlaka. Kod ovih modula postiže se najveća gustoća pakiranja membrana. Pri ultrafiltraciji, voda može prolaziti kroz membranu smjerom iz unutrašnjosti vlakna prema van i/ili iz okoline vlakna u njegovu unutrašnjost. Koji od ova dva načina će se primjeniti ovisi o primjeni procesa, transmembranskom tlaku, kvaliteti ulazne vode s obzirom na začepljenje membrane.

Prednosti ovog modula su: veliki omjer površine i volumena, niska cijena, jednostavno čišćenje i održavanje, relativno mali pad tlaka unutar vlakana, te vrlo niska potrošnja električne energije. Jedini nedostatak ovih modula je lako začepljenje vlakana kada voda struji kroz membranu iznutra prema vani.<sup>20</sup> Radni tlak ulazne vode iznosi 2 - 2,5 bara što omogućuje neometanu ultrafiltraciju. Kontrola sustava ove filtracije odvija se praćenjem promjene transmembranskog tlaka (*TMP*) i kontrolom vremena filtracije. Sustav je programiran tako da je regulirana količina proizvedenog permeata. Međutim, tijekom procesa ultrafiltracije ulazni tlak ispred membrane konstantno raste zbog stvaranja taloga na ulaznoj strani membrane. Pri padu *TMP*-a (razlika ulaznog i izlaznog tlaka na površini membrane) od 0,3 bara zaustavlja se ultrafiltracija i pokreće automatski programirano pranje sustava membrana (*eng.* back wash). Po obavljenoj ultrafiltraciji pročišćena voda se odvodi u spremnik permeata. Međutim, dio pročišćene vode se izdvaja i odvodi u sustav za pranje membrana. Naime, jedan od velikih problema bilo kojeg membranskog postupka je fenomen blokiranja membrana. Ono uzrokuje pogoršanje i količine i kakvoće obrađene vode, te rezultira većim troškovima obrade. Kada dođe do blokiranja površine membrana, dolazi do pada protoka što dovodi do povećanja radnih troškova zbog veće potrošnje energije, kemijskog čišćenja, smanjenja trajanja membrana i dodatnog rada na održavanju. Fenomen blokiranja se ne može spriječiti, pa ga je zato potrebno učinkovitim postupcima svesti na najmanju moguću mjeru. Na taj način značajno se produžava radni vijek membrana. U tom smislu blokiranje se donekle može spriječiti odgovarajućom

predobradom vode uporabom mehaničkih filtara ili pak koagulacijom kao što se to radi u *UPPV Komolac*.

Čišćenje membrana se koristi kada se primijeti značajan pad protoka permeata ili zadržavanja soli, ili kada je potrebno povećati transmembranski tlak kako bi se zadržao željeni protok vode. U analiziranom postrojenju za čišćenje membrana koristi se fizikalni postupak čišćenja koji uključuje obrnuto ispiranje membrana samim permeatom, ali i kemijsko čišćenje koje je potpomognuto određenim kemijskim sredstvima. Ta kemijska sredstva trebaju što manje oštećivati membranu, ne smiju mijenjati strukturu površine membrane i moraju imati što veću učinkovitost uklanjanja nečistoća. Kemijski potpomognuto pranje (*KPP*) je programirano prema načelu brojača radnih ciklusa ultrafiltracije i pokreću se ovisno o zadanim parametrima vode i radnom stanju uređaja (*slika 32*).

Otpadna voda, koja nastaje tijekom cjelokupnog procesa pročišćavanja pitke vode, se objedinjuje i odvodi u spremnik otpadne vode na neutralizaciju, a potom u lamelarnu taložnicu i filter za mulj. Prije nego što se „čista“ voda ispusti u sustav vodoopskrbe vrši se njena dezinfekcija plinovitim klorom. Dezinfekcija vode je neizostavna faza u obradi vode za piće i ona predstavlja posljednju „prepreku“ prenošenju bakterijskih i virusnih infekcija. Po završetku dezinfekcije, voda se ispušta u sustav javne odvodnje. Sasvim jasno, prethodno se ispituje njena kakvoća, tj. utvrđuje udovoljava li svim zakonskim normativima koji se odnose na vodu za ljudsku potrošnju.

Pročišćena voda iz ovog izvorišta se distribuira u vodoopskrbni sustav Grada Dubrovnika. U slučaju pogoršanja kakvoće vode na izvorištima u Zatonu i/ ili Župi dubrovačkoj ista se distribuira i u vodoopskrbne sustave Zaton - Orašac - Elafiti i Župa dubrovačka.

Nakon što je izvršen detaljan prikaz i analiza uređaja za obradu pitke vode *UPPV Komolac*, u drugom dijelu ovoga rada sagledani su pokazatelji kakvoće vode obrađene upravo ovim uređajem. Poseban naglasak stavljen je na mutnoću vode, ukupan broj koliformnih bakterija te *Escherichiae coli* koje mogu biti eventualno prisutne u analiziranom vodnom sustavu. Navedeni parametri vode analizirani su prije početka same obrade „sirove“ vode, kao i nakon završetka iste. Njihove vrijednosti su praćene kroz jesensko-zimski period 2019./2020. godine te kroz proljetni period 2020. godine, što je prikazano na *slikama 37- 44*. Na temelju tih rezultata pokušala se sagledati učinkovitost ultrafiltracijskog postrojenja.

Inače, analize vode grada Dubrovnika se obavljaju redovito prema županijskom monitoringu i sustavima samokontrole Vodovoda Dubrovnik. Od izuzetnog su značaja jer se njima osigurava postojana kakvoća vode za ljudsku potrošnju. Rezultati cjelovitih analiza uključuju fizikalno-kemijske i mikrobiološke pokazatelje kakvoće vode. Jedan od najznačajnijih fizikalno-kemijskih parametara vode je svakako mutnoća. Podaci o njoj direktno utječu na način rada ultrafiltracijskog uređaja i služe za podešavanje njegovih procesnih parametara.

Za očekivati je da su glavni uzroci naglih pojava mutnoće vode bilo kojeg krškog izvora, pa tako i izvora Omble, kratkotrajne intenzivne oborine koje izazivaju eroziju materijala na površini sliva i njegovo naglo unošenje u krško podzemlje. Međutim, navedena problematika je mnogo kompleksnija. Istraživanja na nekim drugim krškim izvorima ukazala su da se radi o bitno složenijem procesu u kojem ključnu ulogu igra nepoznata struktura podzemnih krških oblika (jama, špilja, krških provodnika itd.), razina podzemne vode, ali i brojni drugi prirodni, kao i antropogeni čimbenici i procesi.<sup>37</sup> Kako se radi o mogućem utjecaju velikog i nedovoljno definiranog broja faktora na pojavu mutnoće vode, za pouzdano objašnjavanje bilo bi neophodno raspolagati s adekvatnim kontinuiranim monitoringom brojnih parametara (hidroloških, hidrogeoloških, klimatoloških, pedoloških, agronomskih, vegetacijskih itd.). Ova nužna pretpostavka rijetko je bilo gdje ispunjena, pa je logična posljedica toga da su saznanja o pojavi mutnoće na izvorima u kršu općenito nedovoljna.<sup>37</sup> Općenito se smatra da ključnu ulogu pri zamućenju vode krških izvora igra cirkulacija vode kroz mrežu krških provodnika najrazličitijih dimenzija od onih mikronskih do onih metarskih pa i većih.

Podaci s kojima se raspolagalo u ovom radu, a koji se odnose na pojave mutnoće vode na izvoru Omble, nažalost su nedostatni i onemogućuju donošenje pouzdanih zaključaka o njenom podrijetlu. Raspolagalo se samo s prosječnim mjesečnim vrijednostima mutnoće izvora Omble, prosječnim mjesečnim temperaturama zraka i oborinama izmjerenim na kišomjernoj postaji Dubrovnik i to u razdoblju od listopada 2019. do svibnja 2020. godine.

U ovom radu mutnoća je određivana nefelometrijski korištenjem uređaja tipa *WTW Turb 430 IR / SET*, prikazanog na slici 19 i postupkom detaljno opisanim u poglavlju 2.1 .

Iz rezultata prikazanih na slikama 37 i 39, a koji se odnose na sirovu vodu, tj. vodu koja ide na obradu u *UPPV Komolac*, uočava se da vrijednosti mutnoće ne prelaze zakonski propisanu vrijednost od 4 NTU. Najveća prosječna mjesečna vrijednost mutnoće u

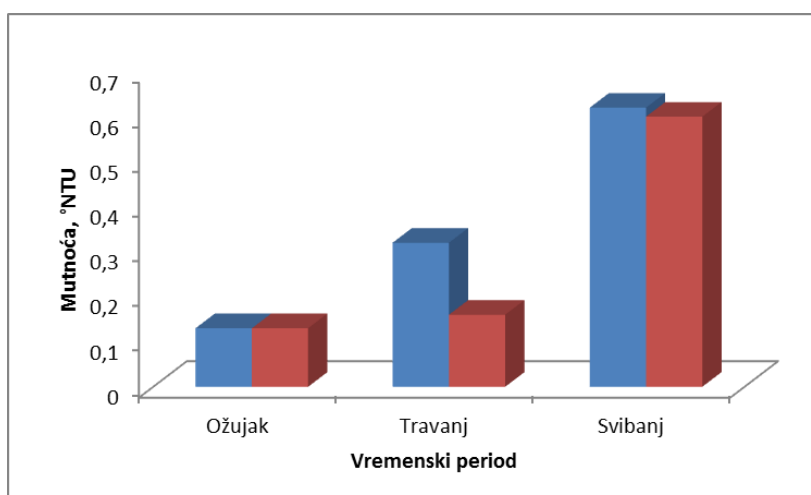
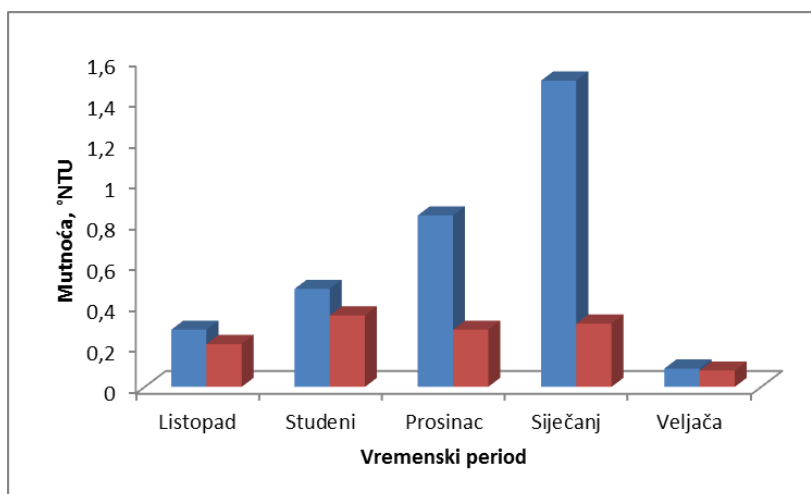
jesensko - zimskom periodu 2019./2020. te proljetnom periodu 2020. godine zabilježena je u siječnju 2020. godine kada je iznosila 1,5 NTU, dok se u proljetnom periodu maksimalna vrijednost uočava u svibnju (0,55 NTU). Općenito, vrijednosti mutnoće sirove vode su znatno niže u proljetnom periodu u odnosu na jesensko-zimski period. Ukoliko bi se sagledavala prosječna sezonska količina padalina, moglo bi se zaključiti da je mutnoća vode u korelaciji s količinom padalina. Naime, prosječna količina padalina znatno je veća u jesensko-zimskom periodu pa su i vrijednosti mutnoće u tom periodu očekivano veće. Ako bi se detaljnije analizirao odnos prosječne mjesečne mutnoće i prosječne mjesečne količine padalina, jednostavno nije moguće uočiti bilo kakvu povezanost.

Međutim, najvjerojatnije bi podatak o tjednoj ili čak dnevnoj količini padalina i vrijednosti mutnoće vode dao vjerodostojniju povezanost ovih dvaju parametara. Prosjek mjesečnih padalina prema svemu nije dovoljan u ovome slučaju budući da se u vremenskom periodu od 30 dana mogu i do nekoliko puta izmjeniti kišna i sušna razdoblja, a ne mora uopće doći do obilnijih padalina.

Isti zaključak bi mogao vrijediti i za odnos mutnoća vode - temperatura zraka. Potrebno je napomenuti kako pri izradi ovoga rada nisu bili dostupni podaci o temperaturi vode na samom izvorištu rijeke Omble. Stoga se pokušalo indirektnim putem, koristeći temperaturu zraka, doći do izvjesnih zaključaka vezanih uz odnos temperatura - mutnoća sirove vode. Temperatura zraka dijelom utječe na temperaturu vode, međutim u ovom slučaju taj podatak ne pruža nikakvu mogućnost konkretnijeg zaključka vezanog uz njenu mutnoću. Definitivno, temperatura vode, a ne zraka je ta koja predstavlja bitnu fizikalnu karakteristiku vode jer utječe i na druge fizikalne, kemijske i biološke karakteristike i reakcije u sustavu i prostoru u kojem se voda nalazi i kroz koji protječe.<sup>37</sup> Temperatura vode integrira utjecaje podzemnog kao i površinskog okoliša. Zbog toga taj podatak može biti iskorišten kao parametar za određivanje vremena boravka vode u pojedinom mediju ili dijelu sustava te za definiranje svojstava toga medija. To se osobito odnosi na temperaturu vode krških izvora i vodotoka.<sup>38</sup>

Sagledavajući rezultate prikazane na *slikama 38 i 40*, kao i na *slici 45*, a koji se odnose na mutnoću vode po izvršenoj obradi u *UPPV Komolac* može se zaključiti da su vrijednosti mutnoće djelovanjem ovog postrojenja značajno smanjene. Najveća vrijednost mutnoće obrađene vode zabilježena je u svibnju 2020. godine kada je iznosila 0,6 NTU, što je

znatno niže od maksimalno dopuštene vrijednosti toga parametra. Ta činjenica ukazuje na izuzetnu učinkovitost analiziranog postrojenja.



**Slika 45.** Vrijednosti mutnoće analizirane vode na ulazu i izlazu iz uređaja za obradu pitke vode *UPPV Komolac* za analizirane vremenske periode 2019./2020. godine.

S obzirom na to da bi ultramembranski uređaji za pripravu pitkih voda trebali uklanjati iz voda koje se obrađuju, osim suspendiranih tvari, i sve bakterije i viruse, u radu su ispitivani i mikrobiološki pokazatelji, tj. ukupan broj koliforma i *Escherichiae coli*, kako u sirovoj tako i u obrađenoj vodi namijenjenoj za ljudsku potrošnju.

Naime, koliformne bakterije čine glavnu skupinu bakterija u onečišćenoj vodi koja uključuje različite vrste, od kojih je najpoznatija *Escherichia coli* koja je normalni stanovnik ljudskog probavnog sustava, ali je i jedna od najučestalijih uzročnika infekcija.

Gledajući s mikrobiološkog stajališta radi se o gram – negativnoj štapićastoj bakteriji koja se može pojaviti u paru ili pojedinačno, a kreće se rotacijom trepetljiki. Metabolizam ove bakterije je fakultativno anaeroban, što znači da može rasti bez kisika, ali će ga koristiti ukoliko je prisutan. Općenito, prisutnost najvažnije skupine koliformnih bakterija, *Escherichiae coli* ukazuje na zagađenje fekalijama iz kanalizacije ili putem životinjskog otpada.

Određivanje ukupnog broja koliforma, pa tako i određivanje *Escherichiae coli* provodi se i u redovnoj i u dopunskoj mikrobiološkoj analizi. Najčešće korišten test u mikrobiologiji voda, pa tako i u ovom diplomskom radu je membranska filtracija, detaljno opisana u poglavlju 2.2.3.

Prema Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringa i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN 125/2017) koliformne bakterije u vodi za piće nisu prihvatljive ni u najmanjoj mjeri. Iz analiziranih uzoraka vode na ulazu i izlazu iz uređaja za obradu pitke vode UPPV Komolac, uočava se da su koliformne bakterije i *Escherichiae coli* prisutne u mjeri manjoj od 0,01 broj/100 cm<sup>3</sup>. Ovakvi rezultati ukazuju na to da je voda za piće Dubrovačko - neretvanske županije izuzetno dobre kakvoće i da udovoljava svim zakonskim zahtjevima.



## **5. ZAKLJUČAK**

Temeljem provedene analize postrojenja za pročišćavanje pitke vode *UPPV Komolac* te dobivenih rezultata koji se odnose na mutnoću vode, ukupni broj koliformnih bakterija i *Escherichiae coli* u vodi mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Izvor Omble jedan je od najizdašnijih krških izvora Dinarskog krša iz kojeg se kvalitetnom pitkom vodom snabdijeva grad Dubrovnik. Međutim, učestale pojave povišene mutnoće vode na samom izvorištu ograničavaju njenu uporabu i zahtijevaju dodatnu obradu kako bi se kakvoća vode za ljudsku potrošnju uskladila sa zakonskim propisima.
- Konvencionalna postrojenja za obradu vode obično sadržavaju postupak mehaničke filtracije te postupak dezinfekcije. Primjenom takvih postrojenja u vremenu kada je utjecaj prirodnih i antropogenih faktora izrazito velik, nije moguće pratiti zahtjeve koji se postavljaju za kakvoću vode.
- Postupak obrade pitke vode kojega primjenjuje *UPPV Komolac*, a koji uključuje ultrafiltracijsku separacijsku tehniku, ubraja se u suvremene metode obrade koje se danas u svijetu učestalo koriste. Ova tehnologija omogućuje stabilnu i sigurnu vodoopskrbu grada Dubrovnika neovisno o značajnim promjenama u kakvoći sirove vode.
- Prednost procesa ultrafiltracije u odnosu na konvencionalne postupke se odražava kroz konstantnu kakvoću vode kako fizikalno-kemijsku, tako i mikrobiološku, relativno malu potrošnju električne energije, minimalnu potrošnju kemikalija te visoku učinkovitost i sigurnost pri radu.
- Ultrafiltracija *UPPV Komolac* koristi module sa šupljim vlaknima što se pokazalo kao dobro tehnološko rješenje. Ovi moduli imaju veliki omjer površine membrane i volumena tretirane kapljevine, jednostavno se čiste i održavaju, imaju relativno mali pad tlaka unutar vlakana, nisku cijenu, te malu potrošnju električne energije. Nedostatak ovih modula je laka začepljivost membrana, kratak vijek trajanja te relativno visoka cijena.
- Djelotvornost rada ovoga uređaja sagledana je preko pokazatelja kakvoće vode, s posebnim naglaskom na vrijednosti mutnoće, ukupan broj koliformnih bakterija te *Escherichiae coli*.
- Vrijednosti mutnoće vode sa izvorišta rijeke Omble koja ide na obradu u *UPPV Komolac*, nisu prelazile zakonski propisanu vrijednost od 4 NTU u analiziranom vremenskom periodu. Po izvršenoj obradi vode u *UPPV Komolac* može se uočiti da su

vrijednosti mutnoće nakon obrade u analiziranom postrojenju značajno smanjene. Najviša izmjerena vrijednost mutnoće obrađene vode iznosila je 0,6 NTU, što je znatno niže od maksimalno dopuštene vrijednosti tog parametra. Ta činjenica ukazuje na visoku učinkovitost postrojenja za obradu koji u svome sastavu uključuje i proces ultrafiltracije.

- Djelotvornost ultrafiltracije *UPPV Komolac* koja se odnosi na uklanjanje koliformnih bakterija i *Escherichiae coli* nije moguće definirati u ovom radu, s obzirom na to da u sirovoj vodi, u analiziranom periodu, nije uočena prisutnost navedenih mikrobioloških faktora.
- Uporaba analizirane membranske tehnologije definitivno osigurava visoku kakvoću vode za ljudsku potrošnju Dubrovačko-neretvanske županije.

## **6. LITERATURA**

1. *S. Čustović*, Uređaj za preradu pitke vode (UPPV) Dubrovnik – godišnje izvješće, Vodovod Dubrovnik d.o.o., 2019.
2. Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringa i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe, NN 125/2017
3. *S. Tedeschi*, Zaštita voda, HDGI, Zagreb, 1997. str. 1 - 32.
4. *J. Kovač*, Praćenje koncentracije spojeva dušika i fosfora na izvoru rijeke Žrnovnice, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 2009., str.1-3.
5. URL: [https://hr.wikipedia.org/wiki/Hidrolo%C5%A1ki\\_ciklus](https://hr.wikipedia.org/wiki/Hidrolo%C5%A1ki_ciklus) (29. 9. 2020.)
6. *I. Janjušević*, Praćenje koncentracije spojeva dušika i fosfora na izvoru rijeke Jadro tijekom 2009. i 2010. godine, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 2011., str.1 - 6.
7. URL: <https://www.slideserve.com/sophie/modul-3> (9. 9. 2020.)
8. *M. Ujević Bošnjak, F. Gajšak*, Izvještaj o zdravstvenoj ispravnosti vode za ljudsku potrošnju u Republici Hrvatskoj za 2018. godinu, Hrvatski Zavod za Javno Zdravstvo, Zagreb, svibanj 2019.
9. Uredba o standardu kakvoće voda NN 96/2019.
10. *N. Štambuk-Giljanović*, Vode Dalmacije, 2. Izdanje, Nastavni Zavod za Javno Zdravstvo Splitsko-dalmatinske županije, Split, 2006., str. 20-23, 147, 524, 525.
11. URL: <https://cistopodzemlje.info/hr/o-nama/o-otpadu-u-podzemlju/> (11. 9. 2020.)
12. URL: <https://crorivers.com/krske-rijeka/> (11. 9. 2020.)
13. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Kr%C5%A1> (11. 9. 2020.)
14. URL: <https://mapio.net/pic/p-23136530/> (20. 9. 2020.)
15. URL: <http://www.vodovod-dubrovnik.hr/stranica/povijest-13> (10. 6. 2020.)
16. URL: <http://old.dubrovniknet.hr/novost.php?id=26853> (11. 9. 2020.)
17. URL: [https://hr.wikipedia.org/wiki/Velika\\_Onofrijeva\\_%C4%8Desma](https://hr.wikipedia.org/wiki/Velika_Onofrijeva_%C4%8Desma) (28. 9. 2020.)
18. URL: <https://www.zastita-prirode-dnz.hr/rijecna-kornjaca-jos-uvijek-zivi-u-ombli-zelimo-li-je-tu-zadržati/> (28. 9. 2020.)
19. *M. Cukrov, R. Ozimec*, Prirodoslovne značajke Rijeke dubrovačke (Omble), Hrvatsko biospeleološko društvo, Zagreb, 2015., str. 1 - 70.
20. *K. Košutić*, Membranske tehnologije obrade voda, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2018., str. 19 - 43., 65 - 74.

21. *N. Kuzmanić*, Membranski postupci odvajanja – predavanja iz predmeta Procesno inženjerstvo u zaštiti okoliša (ppt. prezentacija), Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Split, Split, 2019.
22. URL: [https://www.researchgate.net/figure/Filtration-modes-dead-end-and-cross-flow\\_fig2\\_320599348](https://www.researchgate.net/figure/Filtration-modes-dead-end-and-cross-flow_fig2_320599348) (10. 9. 2020.)
23. *J. R. Bachurst, J. H. Haker, J. Richardson*, Chemical engineering – Solutions to the Problems in Volumens 2&3, Butterworth – Heinemann, Oxford, 2002., str. 76 - 79.
24. *M. Domiter*, Membranski procesi u obradi voda, Završni rad, Prehrambeno - tehnološki fakultet, Osijek, 2015., str. 1 - 15.
25. URL: [https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007%2F978-3-642-40872-4\\_1586-1](https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007%2F978-3-642-40872-4_1586-1) (14. 9. 2020.)
26. URL: <http://synderfiltration.com/learning-center/articles/module-configurations-process/tubular-membranes/> (14. 9. 2020.)
27. URL: [https://www.membrane-solutions.com/column\\_hollow\\_fiber.htm](https://www.membrane-solutions.com/column_hollow_fiber.htm) (14. 9. 2020.)
28. URL: <https://www.akafor.com/bilgimerkezi/membran-teknolojileri> (14. 9. 2020.)
29. *J. R. Couper, W. R. Penney, J. R. Fair, S. M. Walas*, Chemical Process Equipment, 3<sup>th</sup> Ed., Amsterdam, 2012., str. 677 - 709.
30. *L. Jelić, D. Stanković, H. Suchy, E. Mešić*, Kvalitetna vodoopskrba i odvodnja za grad neupitne ljepote, Građevinar **69**, 8 (2017) 753 - 761.
31. *Z. Vlahović*, Primjena turbidimetrije za određivanje početka nukleacije u procesu šaržne kristalizacije boraksa, Završni rad, Kemijsko tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 2018., str. 10 - 22.
32. URL: <https://repozitorij.gfv.unizg.hr/islandora/object/gfv:178> (17. 9. 2020.)
33. *K. Pećar, H. Bajtal*, Ultrafiltracija u pripremi pitke vode (1. dio), Obrada vode, **2** (2011) 132 - 133.
34. *R. Kukobat, Lj. Vukić, D. Drljača, S. Papuga*, Uticaj temperature vode i doze koagulanta na proces bistrenja površinske vode uz modelovanje procesa, Zaštita materijala **55** (2014) 304 - 311.
35. *K. Pećar, H. Bajtal*, Ultrafiltracija u pripremi pitke vode (2. dio), Obrada vode **3** (2011) 132 - 135.
36. *E. Drljo*, Nusprodukti u vodi za piće kao posljedica dezinfekcije hipokloritom, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2015., str. 9 - 20.

37. *O. Bonacci*, Hidrološka analiza pojave mutnoće na izvorima u kršu: Interpretacija podataka mjerenih na izvoru Omble, Hrvatske vode **24** (2016) 47 - 56.
38. *O. Bonacci, I. Andrić*, Hidrološka analiza krške rijeke Dobre, Hrvatske vode, **18, 72** (2010) 127 - 138.
39. *O. Bonacci, D. Trininić, T. Roje - Bonacci*, Analysis of the water regime of the Danube and its tributaries in Croatia, Hydrol. Process. **22** (2008) 1014 - 1021.