

Uklanjanje Magic Blue bojila ultrafiltracijskim membranama

Gorski, Jasmin

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:129679>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-29**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

Jasmin Gorski

Diplomski rad

Zagreb, rujan 2021.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

Jasmin Gorski

**Uklanjanje *Magic Blue* bojila ultrafiltracijskim
membranama**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Davor Dolar

Članovi ispitnog povjerenstva:

- 1. Izv. prof. dr. sc. Davor Dolar**
- 2. Prof. dr. sc. Danijela Ašperger**
- 3. Doc. dr. sc. Dragana Vuk**

Zagreb, rujan 2021.

Ovaj rad je izrađen na Zavodu za fizikalnu kemiju na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, akademske godine 2020./2021.

Veliku zahvalnost iskazao bi izv. prof. dr. sc. Davoru Dolaru i asistentici Ivi Ćurić, mag.ing.cheming. Hvala izv. prof. dr. sc. Davoru Dolaru na odličnom vodstvu, mentorstvu i suradnji koja je ostvarena kroz maksimalan profesionalan pristup. Hvala asistentici Ivi Ćurić na prenesenom znanju te na suradnji u radu u laboratoriju. Hvala vam na iskazanom povjerenju, uloženom vremenu, trudu i strpljenju. Iznimna mi je čast bila surađivati s takvim kvalitetnim znanstvenicima.

Veliko hvala obitelji na konstantnoj podršci te pruženoj ljubavi i sigurnosti, bez vas ovo sve ne bi bilo moguće.

Hvala kolegama i prijateljima na suradnji i savjetima, vi ste također dio ovog uspjeha.

Sažetak

U ovom diplomskom radu cilj je ispitati učinkovitost ultrafiltracijskih (UF) membrana u uklanjanju *Magic Blue* bojila i onečišćivala iz modelnih otopina. Promatran je utjecaj granične molekulske mase (engl. *Molecular weight cut-off*, MWCO), utjecaj matrice te utjecaj koncentracije bojila u otopinama. Korištene su četiri UF membrane u obliku ravnih plahta, a to su: 2, 3, 5 i 10 kDa membrane te tri tekstilne modelne otopine: otopina bojila u demineraliziranoj vodi, modelna otopina i modelne vodovodne otopine. Analizom uzoraka dobiveni su rezultati za sljedeće parametre: mutnoću, kemijsku potrošnju kisika (KPK), električnu provodnost (κ) i intenzitet obojenja. Uz te parametre, praćen je protok tijekom obrada otopina.

Ispitane UF membrane pokazale su visoku učinkovitost u uklanjanju mutnoće i intenziteta obojenja (većinom $> 90,0\%$), a ovisno o prethodno nabrojanim utjecajima učinkovitost se mijenjala za κ (13,0 % - 90,0 %) i KPK (41,7 % - 97,8 %). Protoci su najstabilniji bili kod 2 i 3 kDa membrane, a upravo su te membrane pokazivale najbolje rezultate u uklanjanju bojila i onečišćivala iz otopina.

Ključne riječi: *ultrafiltracija, UF membrane, uklanjanje bojila, tekstilna industrija, tekstilne modelne otopine*

Summary

In this master thesis, the aim is to examine the efficiency of ultrafiltration (UF) membranes in removing *Magic Blue* dyes and contaminants from textile model solutions. The influence of the molecular weight cut-off (MWCO), the influence of the matrix of solutions and the influence of the concentration of dyes in solutions were observed. Four UF membranes in the form of flat sheets were used, namely: 2, 3, 5 and 10 kDa membranes and three textile model solutions: dye solution in demineralized water, model solution and model freshwater solution. The analysis of the samples gives results for the following parameters: turbidity, chemical oxygen demand (COD), electrical conductivity (κ) and color intensity. In addition to these parameters, the flow during treatment was monitored.

The examined UF membranes showed high efficiency in removing turbidity and color intensity (mostly > 90,0 %), and depending on the previously mentioned influences, the efficiency changed by κ (13,0 % - 90,0 %) and COD (41,7 % - 97,8 %). The flows were most stable for the 2 and 3 kDa membranes, which showed the best results in removing dyes and contaminants from solutions.

Keywords: *ultrafiltration, UF membranes, dye removal, textile industry, textile model solutions*

Sadržaj:

| | |
|---|----|
| 1. Uvod | 1 |
| 2. Opći dio | 2 |
| 2.1. Tlačni membranski procesi | 2 |
| 2.1.1. Ultrafiltracija | 5 |
| 2.2. Tekstilna industrija i tekstilne otpadne vode | 5 |
| 2.2.1. Obrada realnih i modelnih tekstilnih otpadnih voda | 6 |
| 3. Eksperimentalni dio | 9 |
| 3.1. Materijali i metode | 9 |
| 3.1.1. Priprema modelnih otopina | 9 |
| 3.1.2. Membrane | 9 |
| 3.2. Laboratorijski membranski uređaj i uređaji za mjerenje | 10 |
| 3.3. Postupak rada | 11 |
| 4. Rezultati i rasprava | 12 |
| 4.1 Utjecaj MWCO na učinkovitost membrana u uklanjanju bojila i onečišćivala | 12 |
| 4.2 Utjecaj matrice otopina na učinkovitost membrana u uklanjanju bojila i onečišćivala | 16 |
| 4.3. Utjecaj koncentracije bojila na učinkovitost membrana u uklanjanju bojila i onečišćivala | 21 |
| 4.4. Utjecaj MWCO na permeabilnost membrana | 25 |
| 4.5. Utjecaj matrice otopina na permeabilnost membrana | 26 |
| 4.6. Utjecaj promjene koncentracije bojila na permeabilnost membrana | 28 |
| 5. Zaključak | 30 |
| Popis simbol i kratica | 31 |
| Literatura | 32 |
| Životopis | 35 |

1. Uvod

Na planeti Zemlja, 97,5 % od svih voda su oceani, a preostali dio slatke vode je u podzemnim vodama te u obliku velikih ledenjaka i snijega. Površinska slatka voda je zastupljena u postotku od samo 0,01 % [1,2]. Upotreba vode u svijetu je u posljednjih 100 godina uvećana 6 puta i dalje raste po stopi od oko 1 % godišnje kao posljedica povećanja populacije, ekonomskog razvoja te povećanja opće potrošnje (engl. *Shifting consumption patterns*) [3]. Zbog velike potrošnje vode, za sve više zemalja, voda postaje sve dragocjenija [4].

Slatka voda se u velikim količinama iskorištava u raznim industrijama [4], a jedna od takvih je tekstilna industrija. Tekstilna industrija koristi velike količine vode te posljedično tome generira velike količine otpadnih voda s neiskorištenim kompleksnim kemijskim tvarima iz različitih procesnih jedinica. U prosjeku, dnevno, tvornica tekstila koristi 100 - 200 L vode na kilogram gotovog proizvoda [5]. Od neizmjerne su važnosti optimalne (s obzirom na omjer troškova i učinkovitosti metode) i kvalitetne metode (visoka učinkovitost metode u različitim slučajevima) za obradu tekstilnih otpadnih voda (TOV) jer bi zbog ispuštanja neobrađene ili nedovoljno obrađene TOV-e došlo do zagađenja i narušavanja ekosustava.

Obrada TOV-e uključuje 3 grupe metoda: primarne, sekundarne i tercijarne metode. Tercijarne metode su najčešće posljednji korak u obradi TOV-e [6]. Između ostalih u navedenu grupu se ubrajaju membranski separacijski procesi (MSP) [7]. Iz grupe MSP-a po učestalosti u korištenju za industrijsku obradu TOV-e, izdvajaju se tlačni membranski procesi. To su mikrofiltracija (MF), UF, nanofiltracija (NF) i reverzna osmoza (RO) [8].

Svrha ovog rada je ispitati učinkovitost 4 komercijalne UF membrane u obliku ravnih plahta, MWCO-a od 2 kDa do 10 kDa u uklanjanju bojila i onečišćivala iz tekstilnih modelnih otopina. Učinkovitost membrana određivala se mjerenjem κ , mutnoće, KPK te intenziteta obojenja uzoraka početnih otopina i permeata. Osim utjecaja MWCO i matrice modelnih otopina na učinkovitost membrana, dodatno se ispitaio utjecaj koncentracije bojila u otopinama.

2. Opći dio

2.1. Tlačni membranski procesi

Membranski procesi, kao separacijski postupci, pojačano se istražuju od druge polovice 20. stoljeća. „Srce“ membranskih procesa su membrane kroz koje se odvija prijenos tvari kao posljedica postojanja pokretačkih sila. Pokretačke sile mogu biti: gradijent tlaka (ΔP ili Δp), koncentracije (Δc), električnog potencijala (ΔE) ili temperature (ΔT) (Tablica 1.). Najzanimljiviji za industrijsku primjenu i najčešće korišteni membranski procesi su tlačni membranski procesi kod kojih je prisutan gradijent tlaka kao pokretačka sila [9].

Tablica 1. Prikaz glavnih membranskih procesa i pokretačke sile.

| Membranski procesi | Pokretačka sila |
|------------------------|---------------------|
| MF | ΔP |
| UF | |
| NF | |
| RO | |
| Pervaporacija | Δp |
| Elektrodijaliza | ΔE |
| Dijaliza | Δc |
| Membranska destilacija | $\Delta T/\Delta p$ |

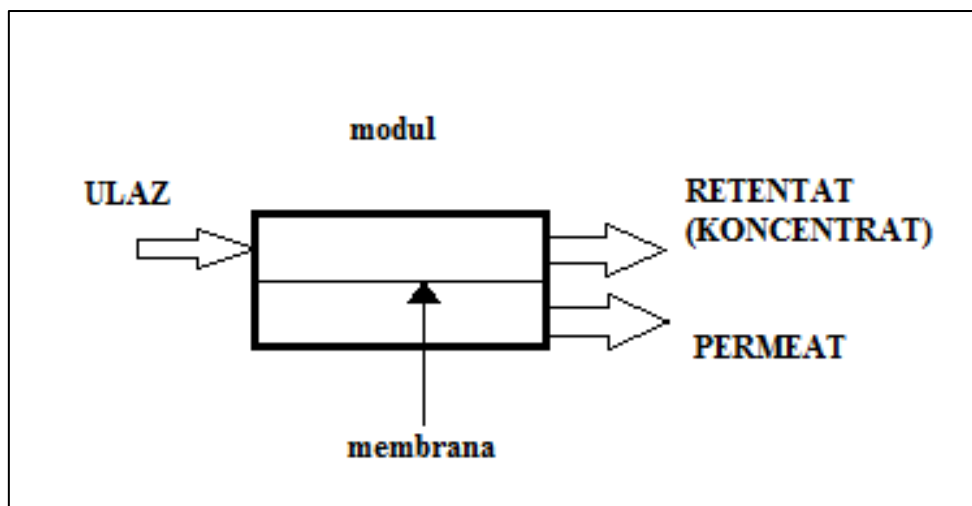
Tlačni membranski procesi mogu se koristiti u svrhu obrade ili koncentriranja otopina. Za navedene procese je karakteristično da se obrađuju otopine (najčešće vodene) niskih koncentracija. Veličina čestica i kemijska svojstva otopljenih tvari utječu na odabir membrane s odgovarajućom strukturom (veličina i raspodjela pora) za obradu otopine u kojoj je prisutna ta tvar. S obzirom na veličinu pora primijenjene membrane i radni tlak razlikuju se za MF, UF, NF i RO [9] (Tablica 2.).

Tablica 2. Usporedba tlačnih membranskih procesa.

| Proces | MF | UF | NF | RO |
|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|--|
| Membrana | (a)simetrično porozna | asimetrično porozna | kompozitna | asimetrična ili kompozitna |
| Debljina | ≈ 10 - 150 μm | ≈ 150 μm | porozni podsloj ≈ 150 μm površinski aktivni sloj ≈ 1 μm | porozni podsloj ≈ 150 μm površinski aktivni sloj ≈ 1 μm |
| Veličina pora | ≈ 0,05 - 10 μm | ≈ 10 - 100 nm | < 2 nm | < 1 nm |
| Radni tlak | < 2 bar | 1 - 10 bar | 10 - 25 bar | 40 - 80 bar ³ 15 - 25 bar ⁴ |
| Mehanizam | prosijavanje | prosijavanje | otapanje/difuzija elektrostatsko odbijanje | otapanje/difuzija |
| Materijal | polimer ¹ , keramika | polimer ² , keramika | poliamid | celulozni triacetat poliamid |

¹ polipropilen (PP), polietilen (PE), poli(viniliden fluorid) (PVDF), politetrafluoretilen (PTFE), polisulfon/poli(eter sulfon) (PSf/PES), polimid/poli(eter imid) (PI/PEI), alifatski poliamid (PA), polietereketon (PEEK) ² PVDF, PSf/PES, PTFE, PA, PEEK, ³ u slučaju morske vode, ⁴ u slučaju bočate vode.

Membrane su polupropusne ili semipermeabilne. Što znači da membrane imaju mogućnost propuštanja jedne tvari (ili više njih), dok drugu tvar (ili više njih) iz ulazne struje zadrže [9]. Tako se, ulazna struja, prolaskom kroz membranski modul dijeli u dvije struje: retentat i permeat (Slika 1.). Struja retentata je struja koja sadrži tvari koje je membrana zadržala, tj. nisu uspjele proći kroz membranu. Struja permeata je struja koja je prošla kroz membranu. Kod tlačnih membranskih procesa poznata su dva načina rada: rad s jednoizlaznim tokom (engl. *dead-end*) ili ukriženim tokom (engl. *cross-flow*). Kod prvog, ulazna struja ide vertikalno prema membrani, gdje samo jedna struja (permeat) izlazi iz membranskog modula. Kod drugog, ulazna struja tangencijalno ide prema membrani te se dvije struje (retentat i permeat) odvajaju i izlaze iz membranskog modula [10].



Slika 1. Shematski prikaz prolaska ulazne struje kroz modul.

Ovisno o strukturi membrana, razlikuje se nekoliko načina prijenosa tvari. Efekt prosijavanja (engl. *sieve effect*) odvija se kada je veličina molekula usporediva s veličinom pora. U slučaju neporozne, guste membrane, prijenos tvari odvija se kao proces otapanje/difuzija [11]. Efekt prosijavanja je karakterističan za MF i UF, a otapanje/difuzija za NF i RO.

Sposobnosti membranskih operacija se smanjuju zbog koncentracijske polarizacije pa odmah, nakon početka obrade, protok počinje padati te bude manji od početnog tijekom obrade. Osim koncentracijske polarizacije, prisutni su i drugi mehanizmi blokiranja membrane (engl. *fouling*) što rezultira kontinuiranim padom protoka u ovisnosti o vremenu. Blokiranje membrana definira se kao reverzibilno ili ireverzibilno nakupljanje zadržanih čestica, koloida, emulzija, suspenzija, makromolekula te soli u ili na membrani [9]. Drugi mehanizmi blokiranja su: potpuno blokiranje pora, djelomično blokiranje pora, unutarnje blokiranje pora i nastanak „kolača“ (engl. *cake layer*). Na mehanizme blokiranja utječu sljedeći parametri: priroda i koncentracija otopljene tvari i otapala, vrsta membrane, površinske karakteristike membrane, materijal od koje je izgrađena membrana i hidrodinamičke karakteristike membranskog modula [10]. S obzirom na prirodu tvari koje mogu blokirati membranu mogu se izdvojiti: anorganske, organske i koloidne tvari te biološko blokiranje (engl. *biofouling*) [12].

2.1.1. Ultrafiltracija

Ultrafiltracija je tlačni membranski proces koji se u podjeli, prema karakteristikama - radni tlak i veličina pora, nalazi između MF i NF. Navedeni proces se koristi za uklanjanje makromolekula i koloida iz otopine [9]. Veličine pora UF membrana su u rasponu 10 – 100 nm. Proizvođači UF membrana češće karakteriziraju svoje membrane korištenjem MWCO nego veličinom pora. MWCO je parametar definiran kao najmanja granica molekulske mase otopljene tvari koja će biti izdvojena s uspješnosti od 95 – 98 % [13]. Za UF membrane, raspon MWCO iznosi 1 – 1000 kDa [14]. UF membrane su porozne te njihovo djelovanje uglavnom ovisi o veličini i obliku otopljene tvari u odnosu na veličinu pora membrane, a prijenos tvari ovisi o primijenjenom radnom tlaku [9]. Osim toga, djelovanje UF membrana, tj. prijenos tvari ovisi i o drugim čimbenicima kao što je interakcija između komponenata ulazne struje i strukture same membrane [15]. U većini slučajeva, UF membrane su izrađene od polimernih materijala (Tablica 2.), a koriste se i membrane anorganske prirode (keramičke). UF se primjenjuje u prehrambenoj, farmaceutskoj, tekstilnoj, kemijskoj industriji, metalurgiji, industriji papira i kožarskoj industriji [9].

2.2. Tekstilna industrija i tekstilne otpadne vode

Tekstilna industrija je, kao što je navedeno u uvodu, jedna od industrija s najvećom emisijom otpadnih voda. U tekstilnoj industriji procesi se mogu podijeliti na suhe i mokre procese. Mokri procesi su odgovorni za štetnost TOV-e u slučaju ispuštanja u okoliš bez prethodne obrade. Ti procesi su: bijeljenje, mercerizacija, bojadisanje, tisak i procesi oplemenjivanja. Općenito, TOV-e iz mokrih procesa karakterizira prisutnost obojenja, visoke pH i KPK vrijednosti, visoka biološka potrošnja kisika (BPK₅), mutnoća i prisutnost soli [16-18].

U Tablici 3. prikazani su neki primjeri karakterizacije TOV-e iz različitih izvora, a izdvojeni praćeni parametri su: pH, KPK, BPK₅, ukupni organski ugljik (TOC), κ , mutnoća i kloridni ioni [16,19].

Tablica 3. Pregled parametara za TOV-u iz različitih izvora.

| Država | Italija | Španjolska | Turska | Španjolska | Austrija |
|--|-----------------------|------------------------|-----------------|-------------------------|---------------------------|
| Izvor TOV | Kupelj za bojadisanje | Iz procesa bojadisanja | Iz svih procesa | Iz kupelji za ispiranje | Iz procesa oplemenjivanja |
| pH | 9 ± 0,5 | 6,9 | 9,01 | 7,11 | 6,36 – 9,67 |
| KPK (mg L ⁻¹) | 1017 ± 58 | 806 | 1953 | 708 | 1380 – 6033 |
| BPK ₅ (mg L ⁻¹) | 9,8 ± 1,3 | / | / | / | 177 – 720 |
| TOC (mg L ⁻¹) | 158,0 ± 9,8 | / | / | / | / |
| κ (μS cm ⁻¹) | / | 1825 | 739 | 3840 | 0,661 – 4,95 |
| Mutnoća (NTU) | / | / | / | 4,02 | / |
| Kloridni ioni (mg L ⁻¹) | 38,6 ± 3,1 | 270 | / | > 125 | / |

* / - nije dostupno

U tekstilnoj industriji za bojadisanje tekstila koriste se bojila. Bojila se mogu podijeliti na prirodna i sintetska. Proizvodnja sintetskih bojila je jednostavnija te zbog svoje trajnosti imaju širu primjenu od prirodnih bojila. Sintetska bojila se mogu podijeliti prema kemijskoj strukturi (azo bojila, antrakinonska, sumporna) i prema metodi primjene (reaktivna, direktna, disperzna, reduktivna) [19]. Reaktivna bojila su specifična po tome što molekule bojila stvaraju jaku kovalentnu vezu s vlaknima tekstila. Za ovakva bojila je karakteristično da imaju visoku topljivost u vodi te ih se teško uklanja iz TOV-e [20].

2.2.1. Obrada realnih i modelnih tekstilnih otpadnih voda

Najčešće metode obrada TOV mogu se podijeliti u 3 grupe: primarne, sekundarne i tercijarne metode [7]. Primarne metode služe za uklanjanje zaostalih materijala (metalni dijelovi, plastika, tekstil), suspendirane tvari te masti [6]. Najčešće primarne metode su: neutralizacija, sedimentacija i flokulacija. Sekundarne metode služe za uklanjanje BPK₅ [7], fenola i ulja [6]. Ova grupa procesa su uglavnom biološki procesi, koji se odvijaju uz pomoć

mikroorganizama te se mogu podijeliti s obzirom na prisutnost kisika – na aerobne i anaerobne. Najčešće aerobne metode su: proces s aktivnim muljem, postupci s prokapnim filterima i s aeracijskim lagunama [6,21]. Zbog neadekvatnosti primarnih i sekundarnih metoda, potrebne su učinkovitije metode – tercijarne metode [7]. Tercijarnim metodama se uklanjaju preostala onečišćivala iz TOV-e [6]. Najčešće tercijarne metode su: MSP, ionska izmjena, adsorpcija i oksidacijski procesi (fotokataliza, ozonacija) [7]. Navedeni procesi su okarakterizirani kao fizikalno-kemijski procesi [21]. Ionska izmjena ima nedostatak što je skup proces te primjena zahtjeva jako veliku opremu, tj. zauzima veliki prostor [17]. Kod adsorpcije je nedostatak što se adsorbensi jako teško regeneriraju [21]. Za oksidacijske procese, npr. za ozonaciju su potrebna velika ulaganja te je potrebno posebno prilagođavanje za određene primjene i slučajeve [17]. Općenito, najveći napredak od navedenih tercijarnih metoda je ostvaren kod MSP. Time je značajno smanjena veličina opreme, potreba za energijom i troškovi, a za obradu otpadnih voda nisu potrebne kemikalije ili su potrebne u vrlo malim količinama u svrhu čišćenja membrana. Ovi procesi su ekološki prihvatljivi (nema opasnog otpada) i također ih odlikuje pristupačnost [8]. Zbog navedenih prednosti, MSP nameću se kao najbolja opcija za obradu TOV.

Primjer obrade modelnih tekstilnih otpadnih voda s UF dali su u svom radu *Aouni i sur.* (2012). Obradene su modelne otopine crvenog, crnog i plavog bojila s UF membranama. Korištene su dvije membrane vrijednosti MWCO od 1 i 10 kDa. Rezultati analize permeata pokazali su visoku učinkovitost smanjenja ($> 80\%$) za vrijednost KPK za sve obrađene otopine kod obje membrane. Osim toga, primjećeno je potpuno obezbojenje za otopine plavog i crvenog bojila kod obje membrane [22].

Primjer obrade modelne otopine s UF dali su u svom radu *Ahmad i sur.* (2006). Koristilo se bojilo *Direct-15* otopljeno u deioniziranoj vodi te UF membrana koja je imala MWCO od 10 kDa. Uspoređivao se utjecaj na uklanjanje bojila s obzirom na različitu koncentraciju otopljenog bojila. Rezultati su pokazali da s povećanjem koncentracije bojila raste učinkovitost zadržavanja (za najmanju vrijednost 5 mg L^{-1} je $49,63\%$, za najveću 20 mg L^{-1} je $78,95\%$). [23].

Primjer obrade modelnih otopina s UF membranama dali su u svom radu *Ratanatamskul i Kaweenantawong* (2001). Ispitivanje je provedeno sa sljedećim bojilima: disperzna, reduktivna i direktna bojila. Za svaku od navedenih vrsta bojila upotrijebljena su tri različita

bojila: žuto, crveno i plavo bojilo. Otopine bojila su pripremljene po industrijskim recepturama, a koristila se UF membrana koja je imala MWCO 10 kDa. Provjeravao se utjecaj primijenjenog tlaka i pH na smanjenje KPK, TOC i intenziteta boje. Zaključeno je da povećanjem tlaka opada učinkovitost zadržavanja za vrijednosti KPK i TOC te da je za sva bojila u rasponu pH 4 – 9 visoki postotak smanjenja KPK (> 79 %) i TOC-a (> 65 %). Također, na uklanjanje intenziteta boje kod sve tri vrste bojila uglavnom nije bilo značajnog utjecaja primijenjenog tlaka i pH te je učinkovitost zadržavanja bila približno 100 % [24].

Primjer obrade modelne TOV-e s UF dali su u svom radu *Buscio i sur.* (2016). Korištene su otopine dva tipa disperznih bojila: *C.I. Disperse Orange 30* (DO30) i *C.I. Disperse Red 73* (DR73) te UF membrana od PVDF (veličine pora 0,04 μm). Rezultati analize, u slučaju DO30, pokazali su učinkovitost zadržavanja od 92 % za KPK i 97 % za bojilo. U slučaju DR73, rezultati analize pokazali su vrlo visoku učinkovitost zadržavanja koja za KPK iznosi 90 % te za bojilo iznosi 95 %. Osim KPK i intenziteta boje, ispitani su pH i κ koji su ostali nepromijenjeni nakon obrade [25].

Primjer obrade modelnih otopina s UF dali su u svom radu *Hidalgo i sur.* (2018). Korištena bojila su: *Congo red*, *Methyl green* i *Amaranth*, a MWCO UF membrane je iznosio 25 kDa. Ispitan je utjecaj koncentracije bojila. Promjena koncentracije nije imala utjecaja na uklanjanje *Congo red* bojila, dok je učinkovitost uklanjanja za *Methyl green* padala s povećanjem koncentracije, a u slučaju *Amaranth* bojila učinkovitost se povećavala s povećanjem koncentracije [26].

3. Eksperimentalni dio

3.1. Materijali i metode

3.1.1. Priprema modelnih otopina

Za pripremu modelnih otopina (demineralizirana voda, modelna otopina i vodovodna voda) koristilo se plavo bojilo *Avitera Blue SE* (Huntsman Corporation HUN, Sjedinjene Američke Države) (Slika 2.) koncentracije 1 g L^{-1} . Dodatno, u vodovodnoj vodi je ispitana koncentracija bojila od $0,5 \text{ g L}^{-1}$ i $0,25 \text{ g L}^{-1}$.

U demineraliziranoj vodi otopljeno je samo bojilo u koncentraciji 1 g L^{-1} . U modelne otopine te vodovodnu vodu, uz istu koncentraciju bojila, dodalo se 5 g L^{-1} glauberove soli ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$, Velekem d.d., Hrvatska), 1 g L^{-1} sode (Na_2CO_3 , Velekem d.d., Hrvatska), $1,2 \text{ mL L}^{-1}$ 49 %-tne otopine natrijevog hidroksida (NaOH, Inokem d.o.o., Hrvatska) i 1 mL L^{-1} octene kiseline (CH_3COOH , Inokem d.o.o., Hrvatska). Otopinama je bio namješten pH oko 7,2 pomoću 10 %-tne i 35 %-tne otopine klorovodične kiseline (HCl) i 49 %-tnog natrijevog hidroksida (NaOH).



Slika 2. Prikaz korištenog bojila.

3.1.2. Membrane

Korištene su 4 različite komercijalne UF membrane: 2 kDa membrana (GH), 3 kDa membrana (GK), 5 kDa membrana (PT) i 10 kDa membrana (PU) (GE Water and Process

technologies, SAD). Njihove su karakteristike (MWCO, kemijski sastav, pH raspon, tipičan protok) prikazane u Tablici 4.

Tablica 4. Prikaz karakteristika upotrijebljenih membrana.

| MWCO kDa | Naziv | Kemijski sastav | Dozvoljena pH vrijednost | Najveći radni tlak/bar | Tipičan protok/tlak L m ⁻² h ⁻¹ /bar |
|-------------|-------|-----------------------------|--------------------------------|------------------------------|--|
| 2 | GH | poliamid | 1-11 | 27 | 34,0/10,3 |
| 3 | GK | poliamid | 1-11 | 27 | 28,9/5,17 |
| 5 | PT | polieter(sulfon)/polisulfon | 1-11 | 10 | 153/3,45 |
| 10 | PU | polieter(sulfon)/polisulfon | 1-11 | 10 | 144/2,07 |

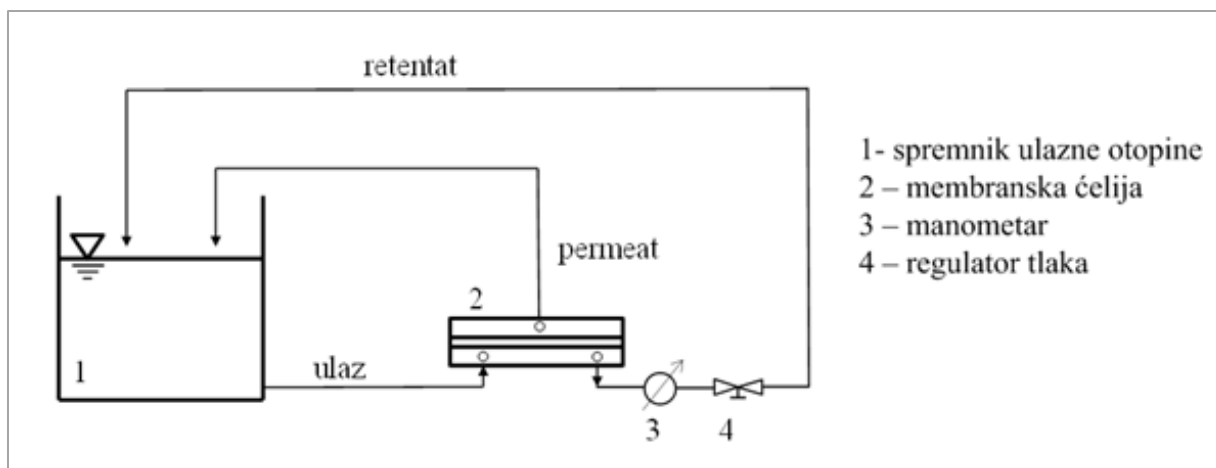
3.2. Laboratorijski membranski uređaj i uređaji za mjerenje

Obrada pripremljenih otopina provedena je pomoću UF membranskog uređaja „Sepa CF II ćelije“ STERLITECH, SAD (Slika 3.) koji je sastavljen od staklenog spremnika za otopinu, membranskog kućišta (inox čelik) u kojem je smještena membrana, razdjelnika ulazne struje, visokotlačne pumpe s dijafragmom, varijabilne jedinice protoka (PowerFlex 4M frekvencijski pretvarač), hidrauličke ručne pumpe, Sepa Hose – ojačanog visokotlačnog crijeva te manometra i regulatora tlaka.

U svrhu praćenja protoka korištena je vaga KERN 440-35A (Njemačka) koja je mjerila masu permeata. Vaga je bila povezana s računalom, a vrijednosti vaganja su zapisivane u Excel tablicu uz pomoć programa DVaga.

Analiza uzoraka se sastojala od određivanja mutnoće pomoću prijenosnog turbidimetra WTW Turb 430 IR (Njemačka), pH vrijednost i κ pomoću multimetra SI Analytics HandyLab 680 (Njemačka). Intenzitet obojenja i vrijednosti KPK (mg O₂ L⁻¹) određene su sa spektrofotometrom Hach Lange DR3900 (Njemačka). Za mjerenje intenziteta obojenja korištene su staklene kivete dok su se kod određivanja KPK koristile kivete mjernog ranga

5,0 – 60 i 100 – 2000 mg O₂ L⁻¹ u koje je stavljeno 2 mL uzorka u otopinu za digestiju. Digestija se odvijala u začepljenim kivetama u termostatu HT 200S (Hach Lange, Njemačka) i grijana 15 min na 170 °C.



Slika 3. Shema UF membranskog uređaja.

3.3. Postupak rada

Membrana odgovarajuće dimenzije (površina 138 cm²) je postavljena na razdjelnik u svrhu postizanja turbulentnog strujanja kako bi se minimalizirao utjecaj koncentracijske polarizacija. Prije samog rada membrana je isprana demineraliziranom vodom (do 3 L) bez tlaka kako bi se uklonio konzervans. Zatim se na radnom tlaku propuštala demineralizirana voda do stabilizacije protoka.

Nakon stabilizacije protoka slijedila je obrada modelne otopine s komercijalnim UF membranama u trajanju od 3 h. Modelna otopina cirkulirala je brzinom strujanja od 0,75 m s⁻¹ pri sobnoj temperaturi. Primijenjeni radni tlak za 2 kDa membranu iznosio je 10 bar, za 3 kDa membranu iznosio je 5 bar, za 5 kDa membranu 4 bar, dok je za 10 kDa membranu bio 2 bar. Proces obrade se provodio šaržno, odnosno permeat i retentat su se vraćali u spremnik ulazne otopine (recirkulacija).

U procesu pranja, koji je slijedio nakon obrade, membrana je isprana s 40 L demineralizirane vode u trajanju od 30 min. Protok u svim procesima je kontinuirano praćen u vremenskim intervalima od 10 sekundi.

Za analizu su se uzimala 4 uzorka. Prvi uzorak se uzeo prije samog početka obrade. Sljedeći uzorak se uzeo nakon sat vremena od početka obrade. Slijedno, nakon dva sata se uzeo treći uzorak, a nakon tri sata, na samom kraju obrade, se uzeo četvrti uzorak. Analizom uzoraka dobiveni su sljedeći parametri: pH, κ , mutnoća, KPK i intenzitet obojenja.

4. Rezultati i rasprava

Rezultati dobiveni analizom uzoraka su obrađeni i prikazani u sljedećim odlomcima. Proučavan je utjecaj MWCO-a, matrice otopina i koncentracije bojila na učinkovitost membrana u uklanjanju bojila i onečišćivala te na permeabilnost membrana. Osim rezultata dobivenih analizom uzoraka koji su prikazani zbirno u tablicama i grafovima, grafički su prikazani protoci pojedinih membrana.

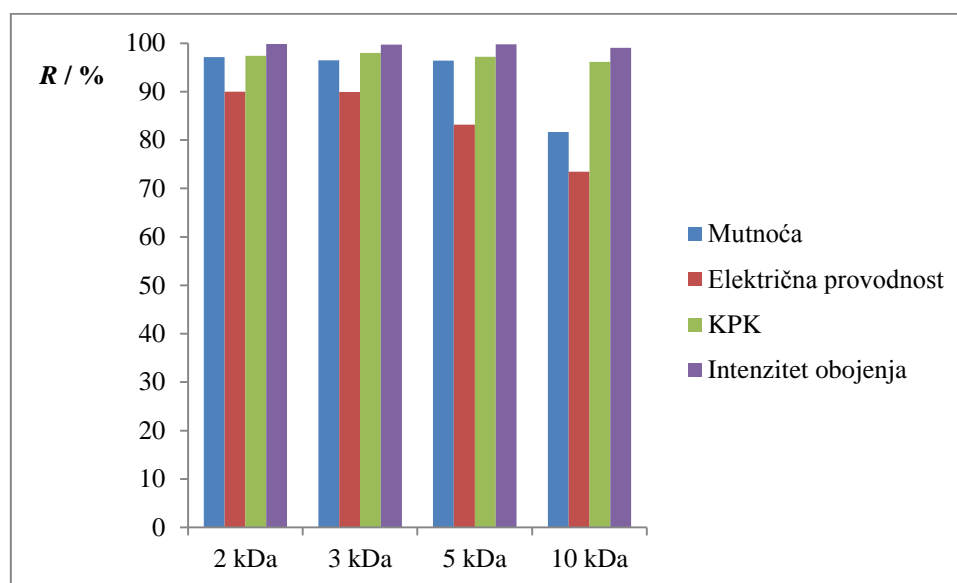
4.1 Utjecaj MWCO na učinkovitost membrana u uklanjanju bojila i onečišćivala

U ovom odlomku promatran je utjecaj MWCO-a na učinkovitost membrane u uklanjanju onečišćivala i bojila iz otopina. Tablica 4. i Slika 4. prikazuju koncentracije odnosno faktore zadržavanja praćenih parametara u binarnoj otopini, tj. u otopini (demineralizirana voda) gdje je otopljeno samo bojilo. Iz Slike 4. uočava se utjecaj MWCO-a na učinkovitost membrana u uklanjanju bojila i onečišćivala iz otopine. Utjecaj MWCO-a kod 2, 3 i 5 kDa membrana je beznačajan, dok se kod 10 kDa membrane vidi utjecaj MWCO-a te je faktor zadržavanja niži za oko 15,0 % s obzirom na ostale membrane. Veliko smanjenje mutnoće je očekivano jer UF membrane uz pomoć efekta prosijavanja služe za uklanjanje suspendiranih čestica i koloida koji su uzrokuju mutnoću [5, 9]. Membrane 2 i 3 kDa pokazale su visoko smanjenje κ , dok se s povećanjem MWCO-a taj postotak smanjuje. Nije karakteristično da UF membrane smanjuju κ u visokim postocima, jer velika većina UF membrana u većini slučajeva ne uklanja ione zbog prevelikog MWCO-a [9]. Međutim, promatrane membrane od 2 i 3 kDa, s obzirom na uobičajene UF membrane imaju vrlo mali MWCO te su napravljene od poliamida (inače materijal za NF membrane, Tablica 2.). Zbog navedenih činjenica, kod ovih membrana prisutan je *Donnanov efekt*, tj. elektrostatsko privlačenje/odbijanje, koje je zaslužno za uklanjanje iona (i/ili kompleksa iona), dovoljno da se κ smanji u visokom postotku u ovom slučaju [27]. Faktori zadržavanja za vrijednosti KPK i intenziteta obojenja je vrlo visok za sve 4 membrane. Utjecaj MWCO-a na smanjenje ovih parametara nije primijećen. Faktori zadržavanja za vrijednost KPK su visoki jer je za prisutnost organske tvari u potpunosti zaslužno bojilo (binarna otopina) te se uklanjanjem bojila ujedno smanjuje i vrijednost KPK. Zbog visokih faktora zadržavanja uočava se korelacija između parametara mutnoće, KPK i intenziteta obojenja. Može se pretpostaviti da

je za smanjenje KPK, odnosno smanjenje intenziteta obojenja zaslužan efekt prosijavanja kao i za mutnoću. Naime, molekule reaktivnog bojila stvaraju interakcije molekula-molekula (dimeri, trimeri, itd.) ili molekula-matrica (stvaranje kompleksa) koji se mogu ukloniti efektom prosijavanja [28].

Tablica 4. Prikaz vrijednosti parametara analiziranih ulaznih uzoraka i permeata otopine bojila u demineraliziranoj vodi za pojedinu membranu.

| Membrane | 2 kDa | | 3 kDa | | 5 kDa | | 10 kDa | |
|---|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|
| | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat |
| Mutnoća (NTU) | 2,44 | 0,07 | 2,54 | 0,09 | 2,78 | 0,10 | 2,51 | 0,46 |
| κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) | 517 | 51,6 | 461 | 46,5 | 472 | 79,4 | 449 | 119,2 |
| KPK ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) | 872 | 22,5 | 890 | 18,1 | 885 | 24,6 | 885 | 34,1 |
| Intenzitet obojenja | 1383,3 | 1,7687 | 1381,8 | 3,5508 | 1373,4 | 2,8522 | 1340,1 | 12,843 |



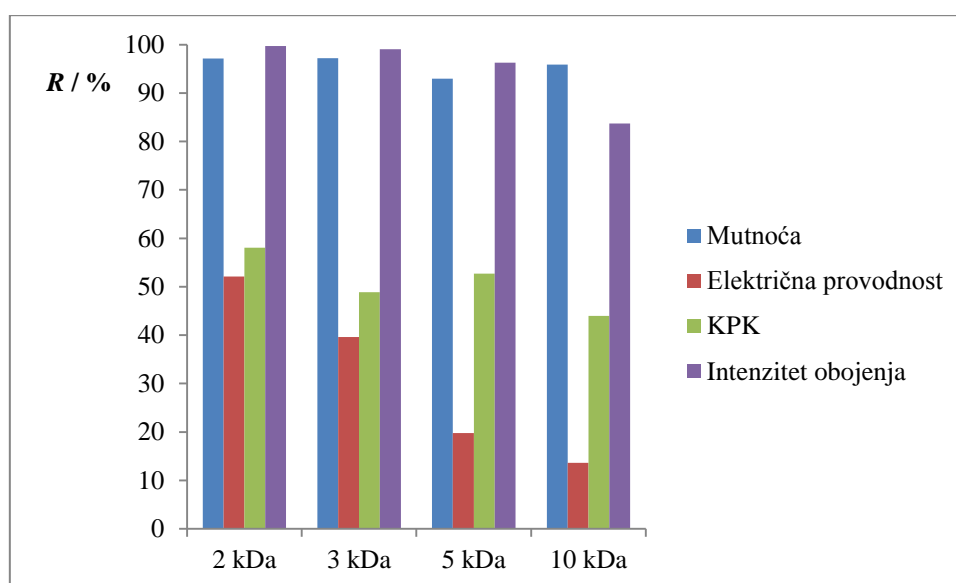
Slika 4. Faktori zadržavanja za praćene parametre u demineraliziranoj vodi.

Tablica 5. i Slika 5. prikazuju koncentracije odnosno faktore zadržavanja praćenih parametara u modelnoj otopini. Iz navedenih može se procijeniti utjecaj MWCO na učinkovitost membrana u uklanjanju onečišćivala iz modelne otopine. Učinkovitost smanjenja mutnoće je visoka za sve 4 membrane. U ovom slučaju nema utjecaja MWCO-a te je rezultat očekivan

kao i za prethodnu otopinu. Rezultati za smanjenje κ padaju s povećanjem MWCO te su takvi rezultati u skladu s očekivanjima. Najveće smanjenje parametra KPK pokazuje 2 kDa membrana, dok najmanje smanjenje ima 10 kDa membrana. Rezultati ukazuju da postoji utjecaj MWCO-a na smanjenje KPK. *Aouni i sur.* (2012) su za 1 i 10 kDa membranu dobili faktor zadržavanja za KPK veći od 80,0 % (veći u slučaju 1 kDa membrane), međutim u njihove modelne otopine nije bilo dodatnog unosa organske tvari osim bojila [22]. Rezultati za κ i KPK podložni su utjecaju matrice otopine te će se na to obratiti pažnja u odlomku 4.2. Faktori zadržavanja za intenzitet obojenja za 2, 3 i 5 kDa membrane ne mijenjaju se značajno. Veći pad s obzirom na druge membrane (za oko 13,0 %) je kod 10 kDa membrane te se za taj slučaj može reći da postoji velik utjecaj MWCO-a.

Tablica 5. Prikaz vrijednosti analiziranih parametara ulaznih uzoraka i permeat modelne otopine za pojedinu membranu.

| Membrane | 2 kDa | | 3 kDa | | 5 kDa | | 10 kDa | |
|---|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|
| | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat |
| Mutnoća (NTU) | 2,44 | 0,07 | 2,51 | 0,07 | 2,69 | 0,19 | 2,42 | 0,10 |
| κ (mS cm⁻¹) | 9,19 | 4,4 | 8,83 | 5,33 | 9,24 | 7,41 | 9,23 | 7,97 |
| KPK (mg O₂ L⁻¹) | 1600 | 671 | 1540 | 787 | 1651 | 781 | 1639 | 918 |
| Intenzitet obojenja | 1379,7 | 3,7342 | 1345,8 | 12,52 | 1390,7 | 51,41 | 1388,2 | 226,51 |



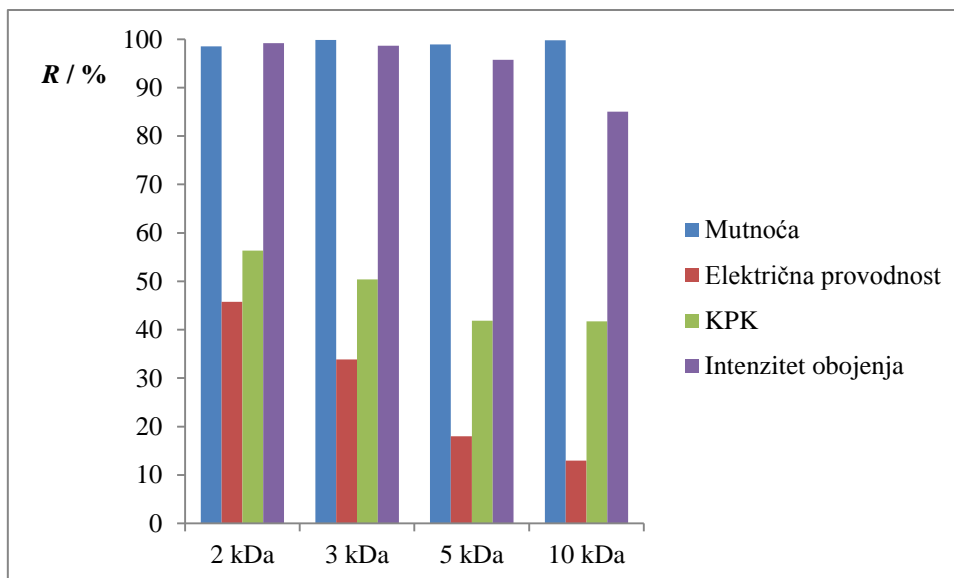
Slika 5. Faktori zadržavanja za ispitivane parametre u modelnoj otopini.

Rezultati obrade modelne vodovodne otopine prikazani su u Tablici 6. i na Slici 6. te se može primijetiti da je ovaj graf vrlo sličan prethodnom (Slika 5.). Očekivano, postignuti su visoki postoci za uklanjanje mutnoće za sve 4 membrane te nema utjecaja MWCO-a. Postoci smanjenja κ se smanjuju kako MWCO raste. Kao i kod prethodnih otopina, MWCO ima veliki utjecaj na smanjenje κ . Za vrijednost KPK, najveći faktor zadržavanja ima 2 kDa membrana, a najmanji 10 kDa membrana. Rezultati ukazuju da faktori zadržavanja za KPK padaju s povećanjem MWCO-a. Utjecaj MWCO-a na smanjenje intenziteta obojenja uočen je kod

10 kDa membrane kod koje je faktor zadržavanja za oko 10 % manji s obzirom na druge membrane. Kod 2, 3 i 5 kDa nije primijećen utjecaj MWCO-a na smanjenje intenziteta obojenja. Visoke faktore zadržavanja (> 93,0 %) za uklanjanje bojila 10 kDa membranom iz otopina koje predstavljaju TOV postigli su *Ratanatamskul i Kaweenantawong* (2001) [24].

Tablica 6. Prikaz vrijednosti analiziranih parametara ulaznih uzoraka i permeata modelne vodovodne otopine za pojedinu membranu.

| Membrane | 2 kDa | | 3 kDa | | 5 kDa | | 10 kDa | |
|---|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|
| | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat |
| Mutnoća (NTU) | 9,46 | 0,14 | 55,3 | 0,08 | 8,38 | 0,09 | 22,92 | 0,05 |
| κ (mS cm⁻¹) | 9,72 | 5,27 | 9,49 | 6,28 | 9,40 | 7,71 | 9,16 | 7,97 |
| KPK (mg O₂ L⁻¹) | 1679 | 733 | 1663 | 825 | 1403 | 816 | 1567 | 913 |
| Intenzitet obojenja | 1403,4 | 11,285 | 1407,8 | 18,503 | 1401,1 | 59,258 | 1383,8 | 207,17 |



Slika 6. Faktori zadržavanja za ispitivane parametre u modelnoj vodovodnoj otopini.

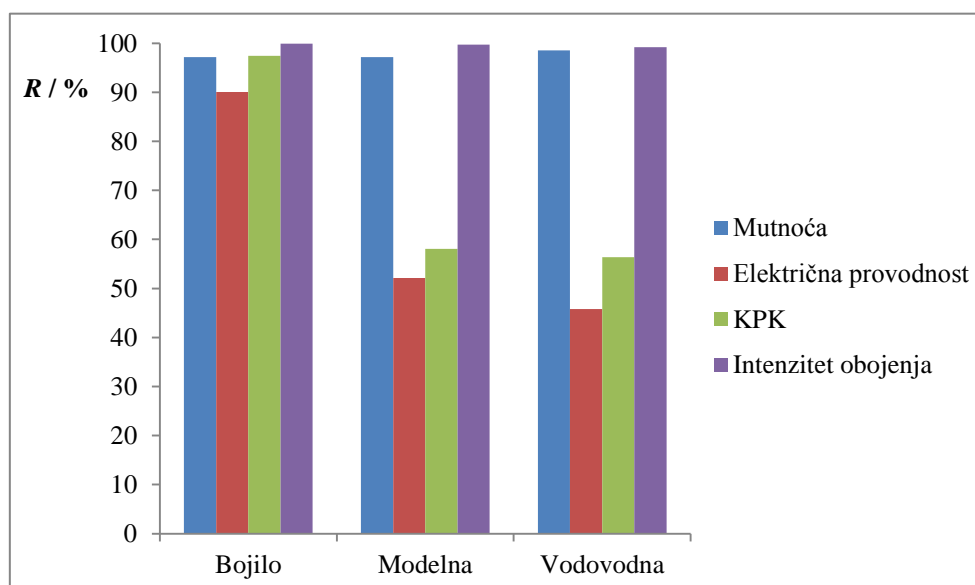
4.2 Utjecaj matrice otopina na učinkovitost membrana u uklanjanju bojila i onečišćivala

Utjecaj matrice otopina na učinkovitost membrane u uklanjanju bojila i onečišćivala iz otopina promatran je u ovom odlomku. Tablica 7. i Slika 7. prikazuju vrijednosti ispitivanih parametara otopina za 2 kDa membranu. Zamijećen je negativan utjecaj matrice modelne otopine na učinkovitost uklanjanja 2 kDa membrane u usporedbi s otopinom bojila u demineraliziranoj vodi. Primjećuje se pad faktora zadržavanja za KPK i κ . Može se pretpostaviti da zbog dodavanja dodatnih kemikalija (onečišćivala) dolazi do povećanja koncentracijske polarizacije i većeg blokiranja membrane, što rezultira smanjenjem faktora zadržavanja, a to se potvrđuje u odlomku 4.5. Uz to, što se tiče KPK, među dodanim kemikalijama je octena kiselina, zbog njezinog dodatka, vrijednosti KPK dvostruko su veće u modelnoj i modelnoj vodovodnoj otopini nego u otopini bojila u demineraliziranoj vodi. Octena kiselina je tvar koju UF membrana u pravilu ne može zadržati zbog razlike između MWCO-a i molekulske mase [9]. Zbog toga je vrijednost KPK u uzorcima modelnih i modelnih vodovodnih otopina povećana te faktor zadržavanja smanjeni. Učinkovitost membrane u uklanjanju mutnoće i intenziteta obojenja nije se znatno mijenjala. Uspoređivanjem modelne otopine i modelne vodovodne otopine uočava se da nema značajnih promjena u uklanjanju mutnoće, KPK i intenziteta obojenja, osim za κ čiji je faktor zadržavanja manji za oko 15,0 % u slučaju

modelne vodovodne otopine. Vodovodna voda sadrži dodatne ione, što rezultira većom κ , a posljedica toga je smanjenje *Donnanovog efekta* te ujedno smanjenje faktora zadržavanja [27]

Tablica 7. Prikaz vrijednosti analiziranih parametara ulaznih uzoraka i permeata pojedinih otopina za 2 kDa membranu.

| Otopina | Bojilo | | Modelna | | Vodovodna | |
|---|--------|---------|---------|---------|-----------|---------|
| | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat |
| Mutnoća (NTU) | 2,44 | 0,07 | 2,44 | 0,07 | 9,46 | 0,14 |
| κ (mS cm⁻¹) | 0,517 | 0,0516 | 9,19 | 4,4 | 9,72 | 5,27 |
| KPK (mg O₂ L⁻¹) | 872 | 22,5 | 1600 | 671 | 1679 | 733 |
| Intenzitet obojenja | 1383,3 | 1,7687 | 1379,7 | 3,7342 | 1403,4 | 11,285 |



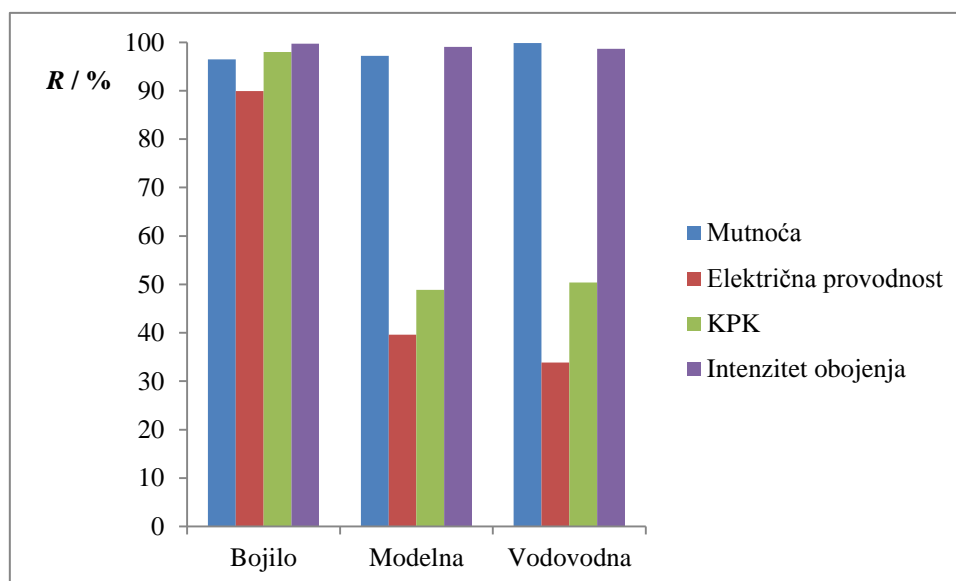
Slika 7. Rezultati uklanjanja bojila i onečišćivala iz otopina 2 kDa membranom.

Vrijednosti praćenih parametara za 3 kDa membranu prikazani su u Tablici 8. i na Slici 8. Može se primijetiti da u slučaju 3 kDa membrane postoji negativan utjecaj matrice modelne otopine na učinkovitost membrane. Usporedbom rezultata za otopinu bojila u demineraliziranoj vodi i modelne otopine, uočava se da je u slučaju modelne otopine slabija učinkovitost membrane u smanjenju κ i KPK. Kod rezultata za mutnoću i intenzitet obojenja nema promjena. Usporedba rezultata modelne otopine i modelne vodovodne otopine ukazuje

na to da nema značajnih promjena za mutnoću, KPK i intenzitet obojenja, dok je smanjenje κ očekivano slabije u slučaju modelne vodovodne otopine, zbog povećanja kompleksnosti matrice što rezultira većim blokiranjem.

Tablica 8. Prikaz vrijednosti analiziranih parametara ulaznih uzoraka i permeata pojedinih otopina za 3 kDa membranu.

| Otopina | Bojilo | | Modelna | | Vodovodna | |
|---|--------|---------|---------|---------|-----------|---------|
| | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat |
| Mutnoća (NTU) | 2,54 | 0,09 | 2,51 | 0,07 | 55,3 | 0,08 |
| κ (mS cm⁻¹) | 0,461 | 0,0465 | 8,83 | 5,33 | 9,49 | 6,28 |
| KPK (mg O₂ L⁻¹) | 890 | 18,1 | 1540 | 787 | 1663 | 825 |
| Intenzitet obojenja | 1381,8 | 3,5508 | 1345,8 | 12,52 | 1407,8 | 18,503 |



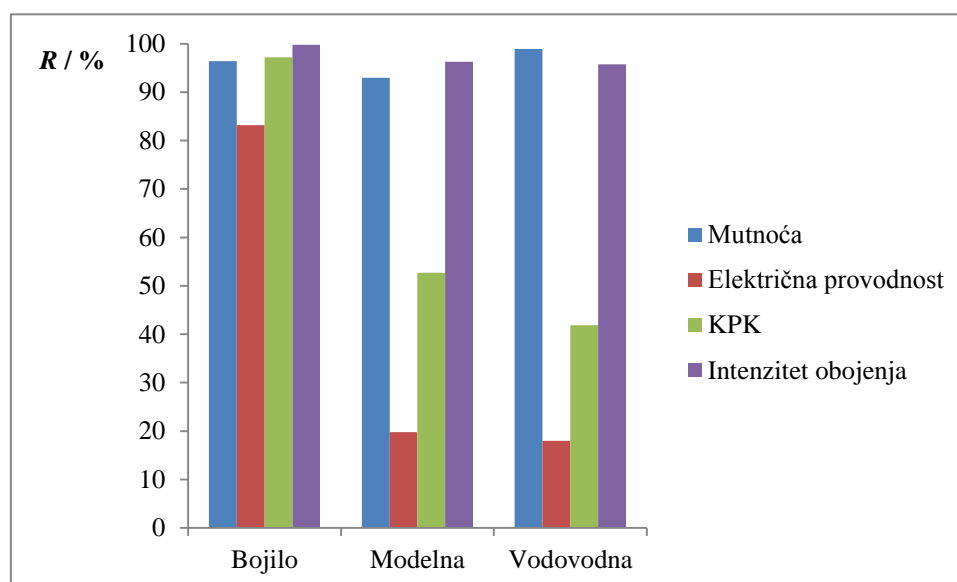
Slika 8. Rezultati uklanjanja bojila i onečišćivala iz otopina 3 kDa membranom.

Za 5 kDa membranu, Tablica 9. i Slika 9. prikazuju vrijednosti praćenih parametara otopina. Utjecaj matrice je beznačajan za uklanjanje mutnoće i intenziteta obojenja 5 kDa membranom u sva tri slučaja. Kao i kod prethodnih membrana, usporedbom rezultata za otopinu bojila u demineraliziranoj vodi i modelne otopine, uočava se da je u slučaju modelne otopine slabija

učinkovitost membrane u uklanjanju κ i KPK. Usporedbom rezultata modelne otopine i modelne vodovodne otopine primjećuje se negativan utjecaj kod smanjenja KPK. Razlog tomu su otopljene prirodne organske tvari u vodovodnoj vodi, koje stvaraju dodatno blokiranje ili nisu zadržane [29]. Ista usporedba ukazuje da nema utjecaja na faktor zadržavanja κ .

Tablica 9. Prikaz vrijednosti analiziranih parametara ulaznih uzoraka i permeata pojedinih otopina za 5 kDa membranu.

| Otopina | Bojilo | | Modelna | | Vodovodna | |
|---|--------|---------|---------|---------|-----------|---------|
| | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat |
| Mutnoća (NTU) | 2,78 | 0,10 | 2,69 | 0,19 | 8,38 | 0,09 |
| κ (mS cm⁻¹) | 0,472 | 0,0794 | 9,24 | 7,41 | 9,40 | 7,71 |
| KPK (mg O₂ L⁻¹) | 885 | 24,6 | 1651 | 781 | 1403 | 816 |
| Intenzitet obojenja | 1373,4 | 2,8522 | 1390,7 | 51,41 | 1401,1 | 59,258 |



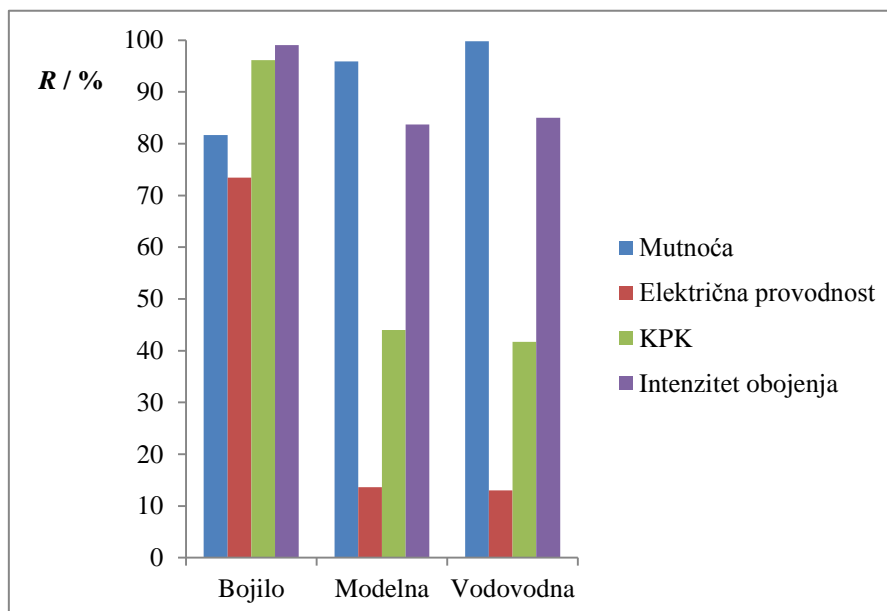
Slika 9. Rezultati uklanjanja bojila i onečišćivala iz otopina 5 kDa membranom.

Tablica 10. i Slika 10. prikazuju vrijednosti ispitivanih parametara otopina za 10 kDa membranu. Rezultati za 10 kDa membranu ukazuju na pozitivan utjecaj matrice u uklanjanju mutnoće. Kompleksnijom matricom smanjuje se protok, odnosno permeabilnost membrane

(odlomak 4.5.), a posljedica toga je povećano stvaranje „kolača“ koji služi kao još jedna barijera za koloidne čestice te dolazi do povećanja faktora zadržavanja za mutnoću [28]. Za ostale parametre vidljiv je negativan utjecaj kompleksniji matrica s obzirom na binarnu otopinu bojila u demineraliziranoj vodi. Povećanjem koncentracije onečišćivala u matrici povećava se i blokiranje (vjerojatno začepljenje pora) i adsorpcija unutar membranske strukture te to onemogućava da uklanjanje bude kao u slučaju otopine bojila u demineraliziranoj vodi [23].

Tablica 10. Prikaz vrijednosti analiziranih parametara ulaznih uzoraka i permeata pojedinih otopina za 10 kDa membranu.

| Otopina | Bojilo | | Modelna | | Vodovodna | |
|---|--------|---------|---------|---------|-----------|---------|
| | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat |
| Mutnoća (NTU) | 2,51 | 0,46 | 2,42 | 0,10 | 22,92 | 0,05 |
| κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) | 449 | 119,2 | 9,23 | 7,97 | 9,16 | 7,97 |
| KPK ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) | 885 | 34,1 | 1639 | 918 | 1567 | 913 |
| Intenzitet obojenja | 1340,1 | 12,843 | 1388,2 | 226,51 | 1383,8 | 207,17 |



Slika 10. Rezultati uklanjanja bojila i onečišćivala iz otopina 10 kDa membranom.

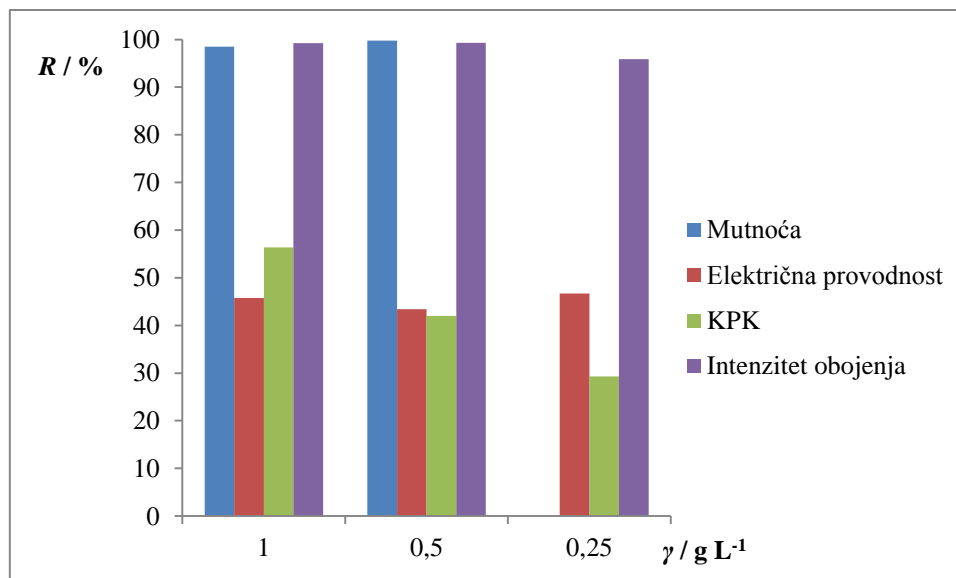
4.3. Utjecaj koncentracije bojila na učinkovitost membrana u uklanjanju bojila i onečišćivala

Ispitan je utjecaj koncentracije bojila na učinkovitost membrana u uklanjanju bojila i onečišćivala te su u ovom odlomku prikazani rezultati. Zbog greške u mjerenju nema rezultata za uklanjanje mutnoće iz otopine koncentracije bojila $0,25 \text{ g L}^{-1}$, međutim pretpostavlja se da bi faktor zadržavanja bio približno 100,0 %. Tablica 11. i Slika 11. prikazuju vrijednosti praćenih parametara modelnih vodovodnih otopina različitih koncentracija za 2 kDa membranu. Iz Slike 11. može se uočiti da nema značajnih promjena u učinkovitosti 2 kDa membrane u uklanjanju mutnoće, κ i intenziteta obojenja kako se mijenja koncentracija bojila. Znatan negativan utjecaj zapažen je kod KPK gdje sposobnost uklanjanja značajno pada sa smanjenjem koncentracije bojila. Sa smanjenjem koncentracije bojila, smanjuje se mogućnost za interakcije između molekula bojila i između molekula bojila i otopine [30,31]. Kod veće koncentracije postoji više interakcija te dolazi do efekta prosijavanja (to objašnjava faktor zadržavanja $\approx 100,0 \%$ za intenzitet obojenja). U slučaju niže koncentracije (manje interakcija) bojilo je zadržano uglavnom interakcijama s membranom, što rezultira većim blokiranjem od onog u slučaju veće koncentracije, a posljedica toga je pad faktora zadržavanja za intenzitet obojenja i KPK.

Tablica 11. Prikaz vrijednosti analiziranih parametara ulaznih uzoraka i permeata modelnih vodovodnih otopina različitih koncentracija za 2 kDa membranu.

| Otopina, $\gamma \text{ (g L}^{-1}\text{)}$ | 1 | | 0,5 | | 0,25 | |
|---|--------|---------|--------|---------|--------|---------|
| | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat |
| Mutnoća (NTU) | 9,46 | 0,14 | 39,52 | 0,1 | / | / |
| κ (mS cm⁻¹) | 9,72 | 5,27 | 8,39 | 4,75 | 8,97 | 4,78 |
| KPK (mg O₂ L⁻¹) | 1679 | 733 | 1116 | 647 | 625 | 442 |
| Intenzitet obojenja | 1403,4 | 11,285 | 950,73 | 6,3802 | 592,46 | 24,611 |

* / - nema podataka zbog eksperimentalne pogreške

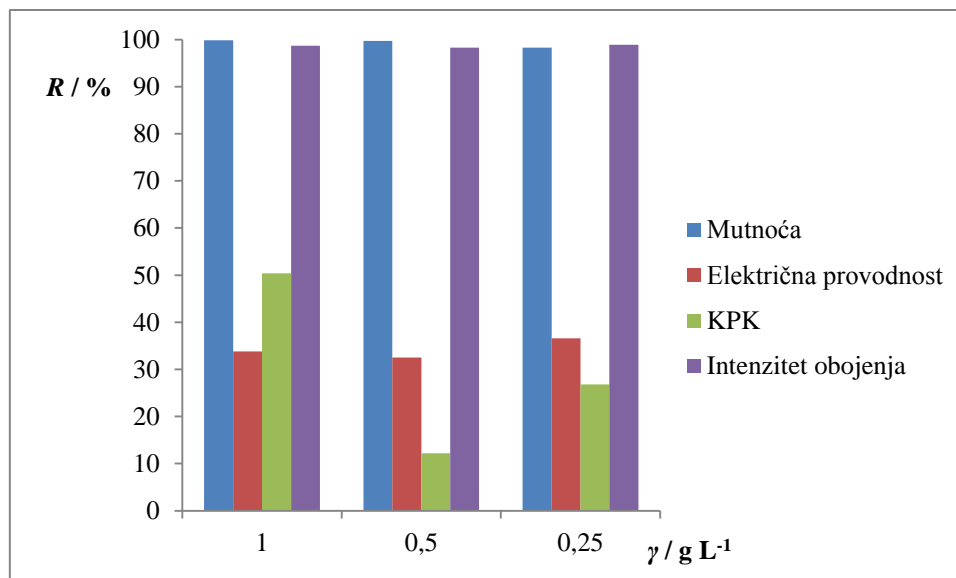


Slika 11. Rezultati uklanjanja bojila i onečišćivala iz modelnih vodovodnih otopina različitih koncentracija 2 kDa membranom.

Tablica 12. i Slika 12. prikazuju vrijednosti praćenih parametara modelnih vodovodnih otopina različitih koncentracija za 3 kDa membranu. Za 3 kDa membranu nisu uočene značajne promjene u rezultatima uklanjanja mutnoće, κ i intenziteta obojenja. Što se tiče KPK, za ovu membranu primijetio se drugačiji trend rezultata. Faktor zadržavanja sa smanjenjem koncentracije pada za oko 38,0 %, a daljnjim smanjenjem koncentracije faktor zadržavanja raste za oko 14,0 %. Pretpostavlja se da su ove nepravilnosti rezultat eksperimentalne pogreške.

Tablica 12. Prikaz vrijednosti analiziranih parametara ulaznih uzoraka i permeata modelnih vodovodnih otopina različitih koncentracija za 3 kDa membranu.

| Otopina, γ (g L ⁻¹) | 1 | | 0,5 | | 0,25 | |
|---|--------|---------|--------|---------|--------|---------|
| | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat |
| Mutnoća (NTU) | 55,3 | 0,08 | 8,23 | 0,14 | 27,76 | 0,09 |
| κ (mS cm⁻¹) | 9,49 | 6,28 | 9,38 | 6,33 | 9,08 | 5,76 |
| KPK (mg O₂ L⁻¹) | 1663 | 825 | 916 | 804 | 1046 | 766 |
| Intenzitet obojenja | 1407,8 | 18,503 | 1024,1 | 17,883 | 579,19 | 6,3665 |

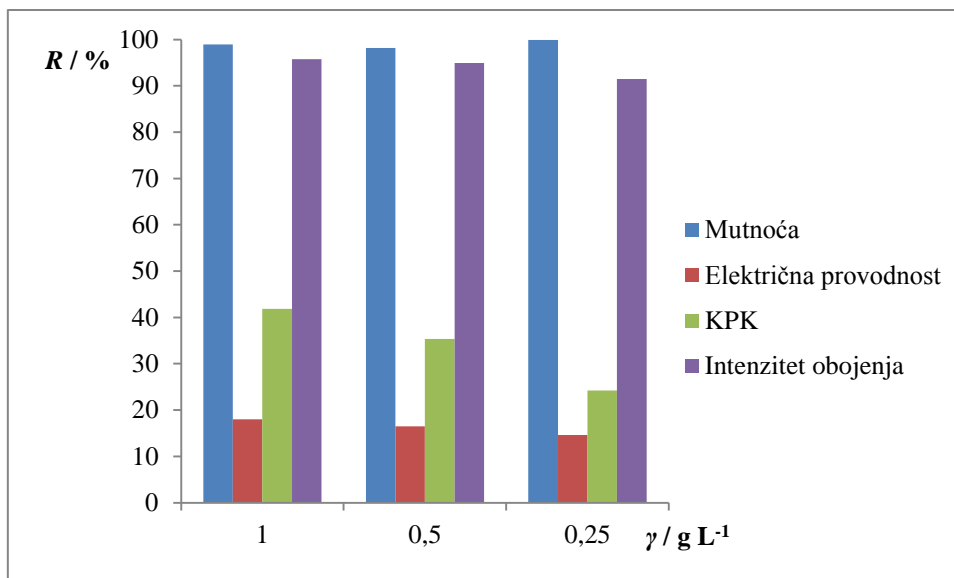


Slika 12. Rezultati uklanjanja bojila i onečišćavala iz modelnih vodovodnih otopina različitih koncentracija 3 kDa membranom.

Parametri za modelne vodovodne otopine različitih koncentracija za 5 kDa membranu prikazani su u Tablici 13. i na Slici 13. Uočeno je da nema značajnih promjena u uklanjanju mutnoće, κ i intenzitet obojenja s promjenom koncentracije. Za KPK se primjećuje značajniji trend smanjenja učinkovitosti membrane sa smanjenjem koncentracije. Objašnjenje za 2 kDa membranu može se primijeniti i ovdje.

Tablica 13. Prikaz vrijednosti parametara analiziranih ulaznih uzoraka i permeata modelnih vodovodnih otopina različitih koncentracija za 5 kDa membranu.

| Otopina, γ (g L ⁻¹) | 1 | | 0,5 | | 0,25 | |
|---|--------|---------|--------|---------|--------|---------|
| | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat |
| Mutnoća (NTU) | 8,38 | 0,09 | 35,8 | 0,66 | 71,62 | 0,09 |
| κ (mS cm⁻¹) | 9,40 | 7,71 | 9,03 | 7,54 | 9,17 | 7,83 |
| KPK (mg O₂ L⁻¹) | 1403 | 816 | 1237 | 800 | 1069 | 810 |
| Intenzitet obojenja | 1401,1 | 59,258 | 979,84 | 49,872 | 586,28 | 50,125 |

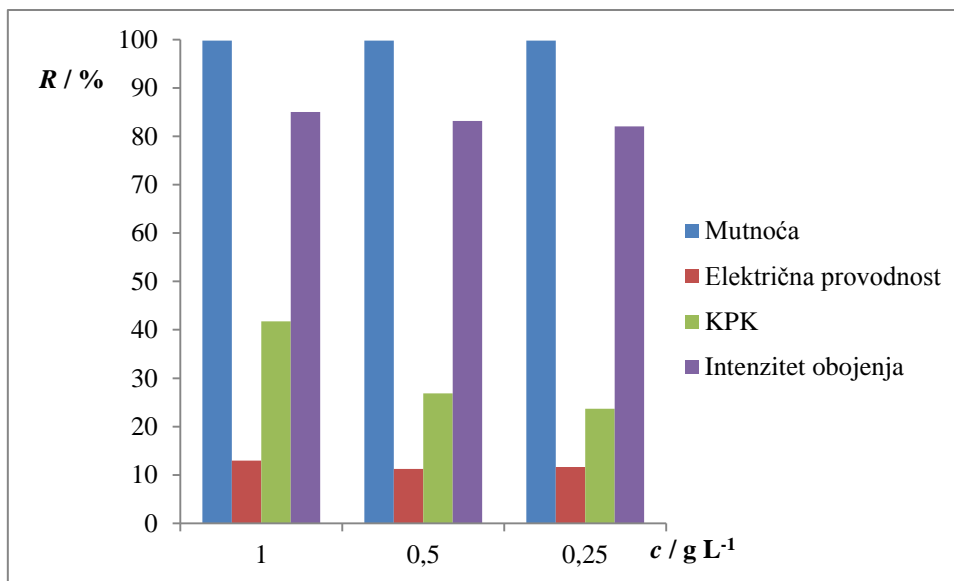


Slika 13. Rezultati uklanjanja bojila i onečišćavala iz modelnih vodovodnih otopina različitih koncentracija 5 kDa membranom.

Vrijednosti ispitivanih parametara modelnih vodovodnih otopina različitih koncentracija za 10 kDa membranu prikazani su u Tablici 14. i na Slici 14. Sličan trend kao kod 2 i 5 kDa membrana vidi se i za 10 kDa membranu. Nema značajnih promjena za mutnoću, κ i intenzitet obojenja. Za faktore zadržavanja za KPK uočen je trend pada. Rezultati za učinkovitost smanjenja KPK padaju za 18,0 % sa smanjenjem koncentracije. Ovo je već primijećeno kod 2 i 5 kDa membrane.

Tablica 14. Prikaz vrijednosti analiziranih parametara ulaznih uzoraka i permeata modelnih vodovodnih otopina različitih koncentracija za 10 kDa membranu.

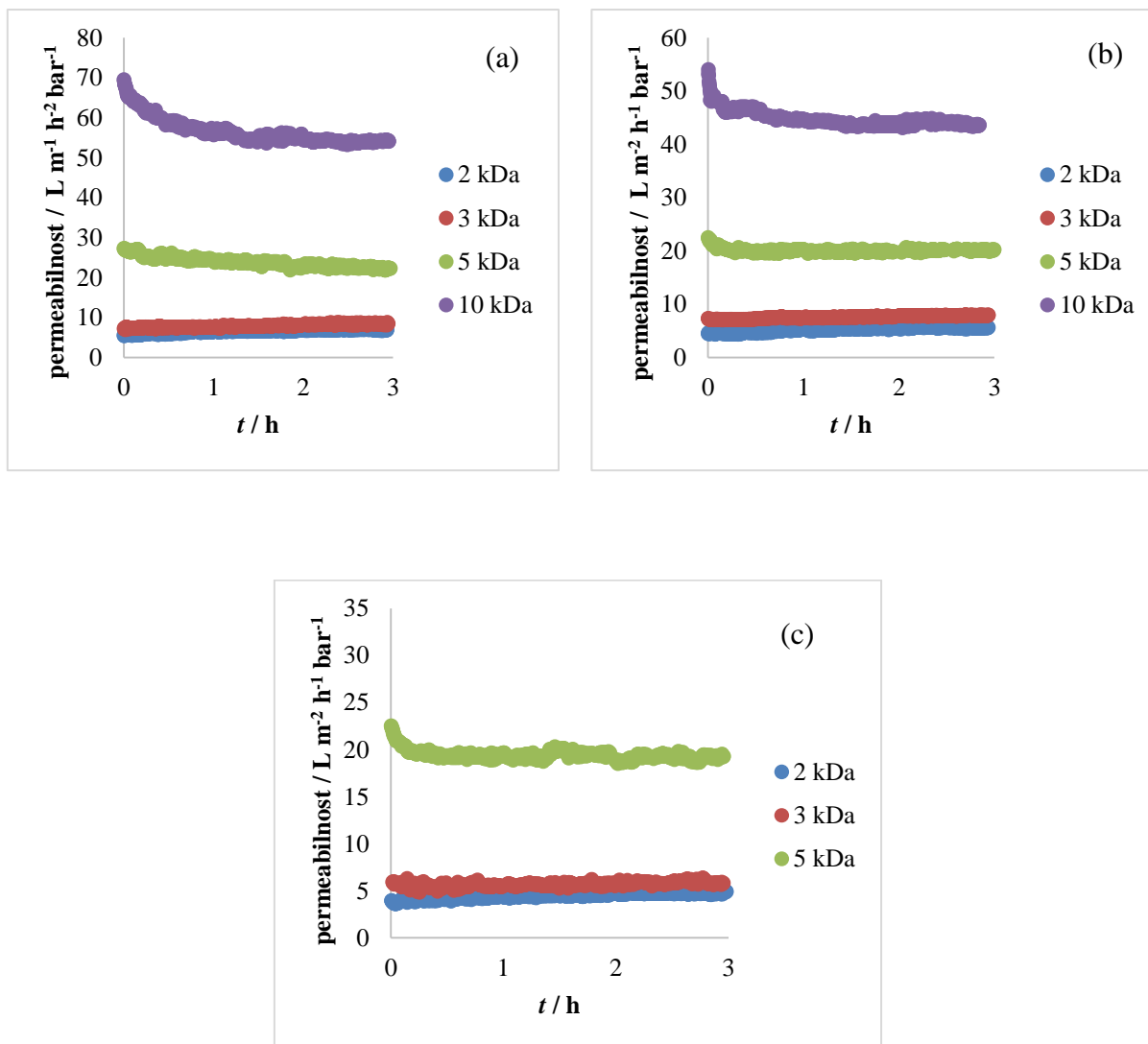
| Otopina, γ (g L ⁻¹) | 1 | | 0,5 | | 0,25 | |
|---|--------|---------|--------|---------|--------|---------|
| Uzorak | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat | Ulaz | Permeat |
| Mutnoća (NTU) | 22,92 | 0,05 | 35,8 | 0,66 | 71,62 | 0,09 |
| κ (mS cm⁻¹) | 9,16 | 7,97 | 9,03 | 7,54 | 9,17 | 7,83 |
| KPK (mg O₂ L⁻¹) | 1567 | 913 | 1237 | 800 | 1069 | 810 |
| Intenzitet obojenja | 1383,8 | 207,17 | 979,84 | 49,872 | 586,28 | 50,125 |



Slika 14. Rezultati uklanjanja bojila i onečišćavala iz modelnih vodovodnih otopina različitih koncentracija 10 kDa membranom.

4.4. Utjecaj MWCO na permeabilnost membrana

Promatran je utjecaj MWCO na permeabilnost pojedinih membrana prilikom obrade modelnih otopina. Slike 15.a)-c) prikazuju grafove permeabilnost u ovisnosti o vremenu obrade ispitivanih membrana. Zbog eksperimentalne greške, nisu dostupni podaci za 10 kDa membranu. Najveća permeabilnost dobivena je za 10 kDa membranu za sve ispitivane otopine. Slijedi 5 kDa membrana te 2 i 3 kDa koje pokazuju vrlo slične vrijednosti. U sva tri slučaja membrane 2 i 3 kDa pokazuju najveću stabilnost. Povećanjem MWCO-a raste i permeabilnost membrana, a rastom MWCO-a se povećava vjerojatnost za većim blokiranjem što uzrokuje veći pad tijekom obrade.

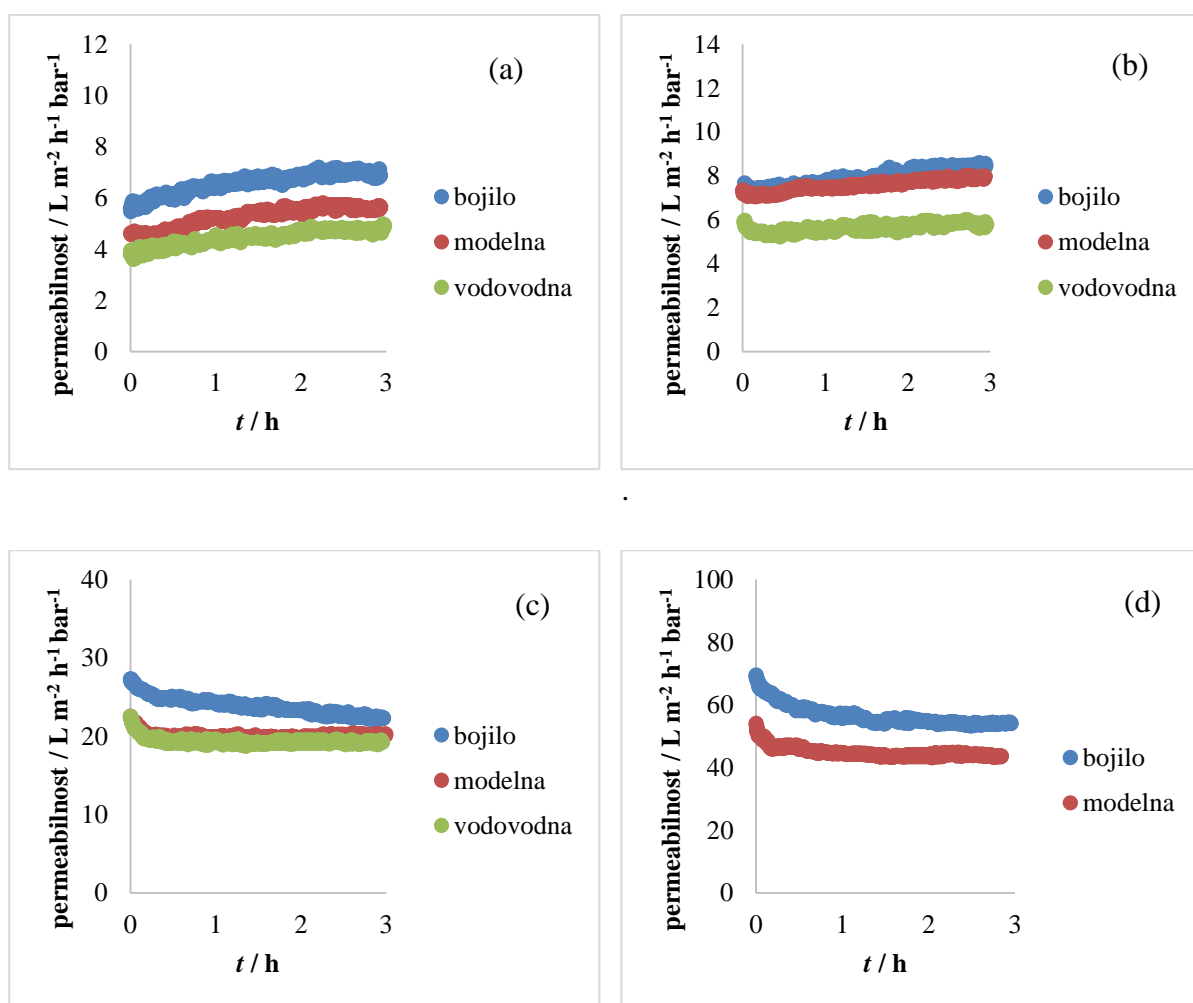


Slika 15. Rezultati za permeabilnost membrana tijekom obrade otopine: a) bojilo u demineraliziranoj vodi, b) modelne otopine i c) modelne vodovodne otopine.

4.5. Utjecaj matrice otopina na permeabilnost membrana

Rezultati za utjecaj matrice otopine na permeabilnost membrana obrađeni su u ovom odlomku. Slike 16.a)-d) prikazuju ovisnost permeabilnosti o vremenu pojedinih membrana prilikom obrade modelnih otopina. Zbog eksperimentalne greške nisu dostupni podaci za obradu modelne vodovodne otopine 10 kDa membranom. Na Slikama 16.a) i 16.b) uočava se stabilnost 2 i 3 kDa membrane tijekom obrade od početka do kraja u svim slučajevima, osim za obradu modelne vodovodne otopine 3 kDa membranom. U tom slučaju zamjećuje se pad permeabilnosti na početku obrade (u prvih 15 min) za oko 10,0 %, a zatim su vrijednosti za permeabilnost stabilne do kraja obrade. Ovdje do izražaja dolazi blokiranje zbog matrice koje

se postiže u spomenutih prvih 15 min. Osim toga, uočeno je da se permeabilnost smanjuje kako se povećava onečišćenje u matrici. Kod 2 kDa membrane izraženije je smanjenje između otopine bojila u demineraliziranoj vodi i modelne otopine, a kod 3 kDa membrane izraženije je smanjenje permeabilnosti u usporedbi modelne i modelne vodovodne otopine. Za razliku od 2 i 3 kDa membrane, na Slikama 16.c) i 16.d) primjećuje se nestabilnost permeabilnosti na početku obrade u svim slučajevima za 5 i 10 kDa membrane. Kod 5 kDa membrane prilikom obrade otopine bojila uočeno je smanjenje permeabilnosti od početka do kraja obrade (10,0 %), dok je za druge dvije otopine postignuta stabilnost tek nakon početnog naglog pada (14,0 %).

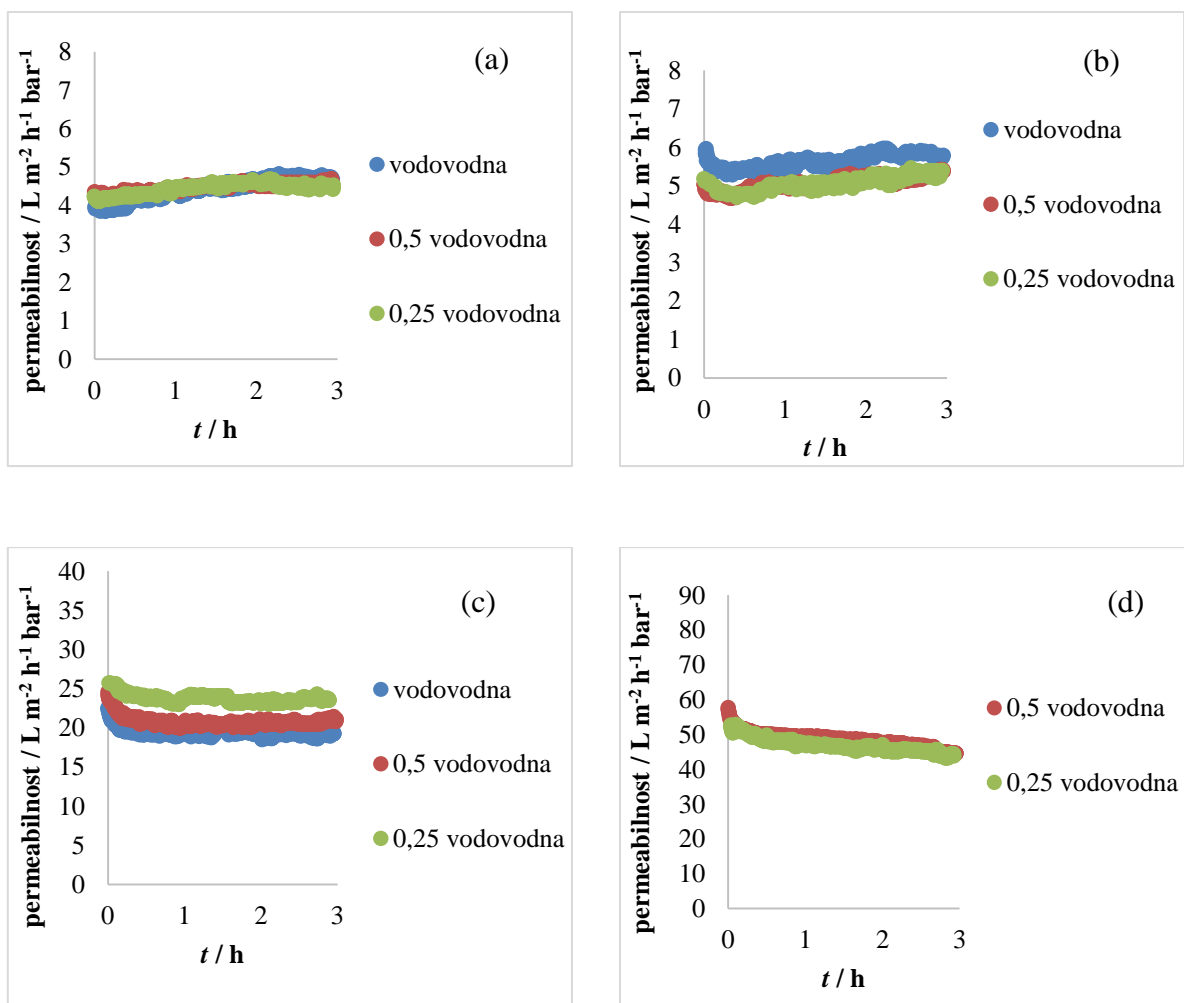


Slika 16. Rezultati za permeabilnost membrana tijekom obrade modelnih otopina: a) 2 kDa, b) 3 kDa, c) 5 kDa i d) 10 kDa membrana.

Utjecaj matrice je pojačan kod većeg MWCO-a, a na to ukazuje nagli pad permeabilnosti odmah na početku (u prvih 13 min) obrade otopina s većim onečišćenjima. Kod 10 kDa membrane uočava se usporen pad vrijednosti permeabilnosti kroz vrijeme obrade za otopinu bojila u demineraliziranoj vodi (u 41 min pad za 17,0 %) nakon čega slijedi stabilizacija. U slučaju modelne otopine nagli pad se primjećuje kroz prvih 11 min za 15,0 %. Iako podaci nisu dostupni, pretpostavlja se da bi za modelnu vodovodnu otopinu bio ostvaren sličan ili malo veći pad, u istom ili kraćem vremenu. Povećanjem onečišćenja u otopinama smanjuje se permeabilnost 5 i 10 kDa membrana kao i u slučajevima za prethodne dvije membrane. Razlika u permeabilnosti za obje membrane izraženija je između slučajeva otopina bojila u demineraliziranoj vodi i slučajeva za modelnu otopinu.

4.6. Utjecaj promjene koncentracije bojila na permeabilnost membrana

Posljednji odlomak sadrži rezultate za utjecaj koncentracije bojila na permeabilnost pojedinih membrana prilikom obrade modelnih otopina. Slike 17.a) - d) prikazuju ovisnost permeabilnosti o vremenu pojedinih membrana prilikom obrade modelnih otopina različite koncentracije. Zbog eksperimentalne greške nisu dostupni podaci za obradu modelne vodovodne otopine koncentracije 1 g L^{-1} 10 kDa membranom. Za izgled grafova (Slika 17.a-d)) primijećena je sličnost (najveća stabilnost kod 2 kDa membrane), a neki značajniji pad permeabilnosti uočava se kod 5 kDa membrane. Kod 5 kDa membrane pad permeabilnosti za otopinu koncentracije bojila $0,25 \text{ g L}^{-1}$ iznosi oko 9,0 %, za otopinu koncentracije bojila $0,50 \text{ g L}^{-1}$ iznosi oko 15,0 % te za posljednju otopinu s najvećom koncentracijom bojila iznosi oko 16,0 %. Kod 10 kDa membrane, iako je prosječna permeabilnost veća kod veće koncentracije (odstupanje zbog eksperimentalne greške), primjećuje se veći pad permeabilnosti u slučaju veće koncentracije. Tako, pad permeabilnosti za otopinu koncentracije bojila $0,25 \text{ g L}^{-1}$ iznosi oko 17,0 %, a za otopinu koncentracije bojila $0,50 \text{ g L}^{-1}$ iznosi oko 23,0 %. Pretpostavlja se da bi pad permeabilnosti za otopinu koncentracije bojila od 1 g L^{-1} bio malo veći od otopine koncentracije bojila $0,50 \text{ g L}^{-1}$. Pretpostavka je takva jer su u svom radu *Ahmad i sur.* (2006.) dobili rezultate za 10 kDa membranu koji pokazuju da se s povećanjem koncentracije bojila povećava blokiranje, odnosno dolazi do većeg smanjenja permeabilnosti zbog povećane koncentracijske polarizacije [23].



Slika 17. Rezultati za permeabilnost membrana tijekom obrade modelnih vodovodnih otopina različitih koncentracija bojila: a) 2 kDa, b) 3 kDa, c) 5 kDa i d) 10 kDa membrana.

5. Zaključak

U ovom radu ispitana je učinkovitost 4 komercijalne UF membrane u obliku ravnih plahta, MWCO-a od 2 do 10 kDa u uklanjanju bojila i onečišćivala iz 3 različitih tekstilnih modelnih otopina. Osim utjecaja MWCO-a i matrice modelnih otopina na učinkovitost membrana, dodatno se ispitaio utjecaj koncentracije bojila u otopinama. Za sve membrane dobiveni su visoki faktori zadržavanja (većinom $> 90,0\%$) za mutnoću i intenzitet obojenja. Isto tako, za sve membrane dobiveni su nešto niži faktori zadržavanja za κ i KPK (u slučaju otopine bojila u demineraliziranoj vodi uklanjanje KPK je u razini mutnoće i intenziteta obojenja), a pad faktora zadržavanja se povećavao s povećanjem MWCO-a i kompleksnošću matrice. Na temelju dobivenih rezultata, najbolje uklanjanje i najveću stabilnost pokazuje 2 kDa membrana. Najbliže rezultate 2 kDa membrani ostvaruje 3 kDa membrana. Membrane s MWCO-ima 5 i 10 kDa pokazuju lošije rezultate od 2 kDa i 3 kDa membrane za κ i KPK te veću nestabilnost permeabilnosti, ali opravdavaju činjenicu da UF membrane služe za uklanjanje suspendiranih čestica i koloida.

Na temelju toga, može se zaključiti da MWCO ima značajan utjecaj u uklanjanju κ i KPK, te njihovo smanjenje pada s povećanjem MWCO-a. Također, bitniji utjecaj je prisutan i u slučaju permeabilnosti pa tako s povećanjem MWCO-a, permeabilnost raste.

Također, matrice otopina imaju znatan utjecaj u smanjenju κ i KPK, jer se s povećanjem koncentracije onečišćivala smanjuju faktori zadržavanja za navedene parametre. Utjecaj matrice uočava se i u slučaju permeabilnosti pa tako s povećanjem koncentracije onečišćivala permeabilnost pada. Osim toga, s povećanjem MWCO-a utjecaj matrice je izraženiji.

Zaključuje se da koncentracija bojila u otopini ima veliki utjecaj u smanjenju KPK, s povećanjem koncentracije bojila padaju faktori zadržavanja. Također, značajan utjecaj je prisutan i kod permeabilnosti u slučaju 5 i 10 kDa membrana, s povećanjem koncentracija bojila pada permeabilnost. Utjecaj koncentracije bojila je prisutan, ali beznačajan je kod 2 i 3 kDa membrana.

Popis simbol i kratica

BPK₅ – biološka potrošnja kisika (mg L⁻¹)

DO30 – *C.I. Disperse Orange 30*

DR73 – *C.I. Disperse Red 73*

κ – električna provodljivost (mS cm⁻¹)

KPK – kemijska potrošnja kisika (mg O₂ L⁻¹)

MF – mikrofiltracija

MSP – membranski separacijski procesi

MWCO – granična molekulska masa (Da)

NF – nanofiltracija

PA – alifatski poliamid

PE – polietilen

PEEK - polieteterketon

PI/PEI – poliimid/poli(eter imid)

PP – polipropilen

PSf/PES – polisulfon/poli(eter sulfon)

PTFE – politetrafluoretilen

PVDF – poli(viniliden fluorid)

RO – reverzna osmoza

TOC – ukupni organski ugljik (mg L⁻¹)

TOV – tekstilna otpadna voda

UF – ultrafiltracija

Literatura

- [1] Dellasala, D. A., Freshwater and Global Change: Wellspring of Life, u: Dellasala, D. A., Goldstein, M., Encyclopedia of the Anthropocene, Elsevier, Oxford, 2018., 21 – 24.
- [2] Jørgensen, S. E., Freshwater Lakes, u: Jørgensen, S. E., Faith, B. D. Encyclopedia of Ecology, Elsevier, Oxford, 2008., 1686 – 1689.
- [3] UNESCO, The United Nations World Water Development Report, Water and climate change, Paris, 2020., str. 1.
- [4] Klemeš, J. J., Industrial water recycle/reuse, Current Opinion in Chemical Engineering, **1** (2012) 238 – 245.
- [5] Yin, H., Qiu, P., Qian, Y., Kong, Z., Zhen, X., Tang, Z., Guo, H., Textile Wastewater Treatment for Water Reuse : A Case Study, Processes, **7** (**34**) (2019) 1 – 21.
- [6] Ghaly, A.E., Ananthashankar, R., Alhattab, M., Ramakrishnan, V.V., Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review, Journal of Chemical Engineering and Process Technology, **1**(**5**) (2014) 1 – 18
- [7] Srebrenkoska, V., Zhezhova, S., Risteski, S., Saska, G., Methods for waste waters treatment in textile industry, International scientific conference „UNITECH 2014“, Gabrovo, 2014., 248 – 252.
- [8] Ezugbe, E. O., Rathilal S., Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review, Membranes, **10**(**89**) (2020) 1 – 28.
- [9] Mulder, M., Basic Principles of Membrane Technology, second edition, Kluwer Academic Publ., Enschede, 1997.
- [10] Cui, Z. F., Jiang, Y., Field, R. W., Fundamentals of Pressure-Driven Membrane Separation Processes, u: Cui, Z. F., Muralidhara, H. S., Membrane Technology – A Practical Guide to Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing, Elsevier, Oxford, Burlington, 2010., 1 – 18.
- [11] Nagy, E., Basic Equations of Mass Transport Through a Membrane Layer, second edition, Elsevier, Amsterdam, Oxford, Cambridge, 2019., str. 11.-68.
- [12] Abid, H. S., Johnson, D. J., Hashaikeh, R., Hilal, N., A review of efforts to reduce membrane fouling by control of feed spacer characteristics, Desalination, **420** (2017) 384 – 402.
- [13] Li, N. N., Fane, A. G., Ho, W.S.W., Matsuura, T., Advanced Membrane Technology and Applications, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2008.

- [14] <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Millipore-Ultrafiltration-Membranes-L.pdf>
(pristupljeno 7.6. 2021.)
- [15] Ahmed, I., Balkhair, K. S., Albeiruttye, M. H., Shaiban, A. A. J., Importance and Significance of UF/MF Membrane Systems in Desalination Water Treatment, u: Yonar, T. Desalination, IntechOpen, 2017., 188 – 224.
- [16] Bidu, J.M., Van der Bruggen, B., Rwiza, M. J., Njau, K. N., Current status of textile wastewater management practices and effluent characteristics in Tanzania, Water science and Technology, **83(2)** (2021) 1 – 14.
- [17] Senthil, K. P., Saravanan, A., Sustainable wastewater treatments in textile sector, u: Muthu, S. S., Sustainable Fibres and Textiles, Elsevier, Duxford, Cambridge, Kidlington, 2017., 323 – 346.
- [18] Savin, I. I., Butnaru, R., Wastewater Characteristics in Textile Finishing Mills, Environmental Engineering and Management Journal, **7** (2008) 859 – 864.
- [19] Yassen, D. A., Scholz, M., Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review, International Journal of Environmental Science and Technology, **16** (2018) 1193 – 1226.
- [20] Chodhury, A. K. R., Sustainable Fibres and Textiles, u: Muthu, S. S., Sustainable Fibres and Textiles, Elsevier, Duxford, Cambridge, Kidlington, 2017, 267 – 322.
- [21] Arslan, S., Eyvaz, M., Gürbulak, E., Yüksel, E., A Review of State-of-the-Art Technologies in Dye - Containing Wastewater Treatment –The Textile Industry Case, u: Kumbasar, E. A., Korlu, A., Textile Wastewater treatment, IntechOpen, 2016., 1 – 28.
- [22] Aouni, A., Fersi, C., Cuartas-Uribe, B., Bes-Pia, A., Alcaina-Miranda, M. I., Dhahbi, M., Reactive dyes rejection and textile effluent treatment study using ultrafiltration and nanofiltration processes, Desalination, **297** (2012) 87 – 96.
- [23] Ahmad A. L., Puasa S. W., Abiding S., Crossflow Ultrafiltration for Removing Direct-15 Dye from Wastewater of Textile Industry, ASEAN Journal on Science & Technology for Development, **23(3)** (2006) 207 – 216
- [24] Ratanatamskul, C., Kaweenantawong, N., Ultrafiltration as a clean technology for reclamation and reuse of wastewater from textile industry, u: Ninth International Conference of Greening of Industry Network, Bangkok, Sustainability at the Millennium: Globalization, Competitiveness and the Public Trust January, (2001) 21 – 25.
- [25] Buscio V., Crespi M., Gutiérrez-Bouzán C., Application of PVDF ultrafiltration membranes to treat and reuse textile wastewater, Desalination and Water Treatment, **57** (2016) 8090 – 8096.

- [26] Hidalgo, A. M., Gómez, M., Murcia, M. D., Serrano, M., Rodríguez-Schmidt, R., Escudero, P. A., Behaviour of polysulfone ultrafiltration membrane for dyes removal, *Water Science and Technology*, **77(8)** (2018) 2093 – 2100.
- [27] Fievet, P., Donnan Effect, u: Drioli, E, Giorno L., *Encyclopedia of Membranes*, Springer, Berlin, 2014, 1 – 3.
- [28] Wang, X.-M., Waite, T. D., Impact of gel layer formation on colloid retention in membrane filtration processes. *Journal of Membrane Science*, **325(1)** (2008) 486 – 494.
- [29] Uyak, V., Akdagli, M., Cakmakci, M., Koyuncu, I., Natural Organic Matter Removal and Fouling in a Low Pressure Hybrid Membrane Systems, *The Scientific World Journal*, **2014** (2014) 1 – 11.
- [30] Park, J.-Y., Hirata, Y., Hamada, K., Dye aggregation and interaction of dyes with a water-soluble polymer in ink-jet ink for textiles, *Coloration Technology* **128(3)** (2012) 184 –191.
- [31] Coates, E. Aggregation of Dyes in Aqueous Solutions, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, **85(8)** (1969) 355 – 368.

