

# Obrada tekstilne otpadne vode membranskim procesima

---

Karadakić, Klara

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:149:217240>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-11**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Klara Karadakić

**DIPLOMSKI RAD**

*Zagreb, rujan 2020.*

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Klara Karadakić

OBRADA TEKSTILNE OTPADNE VODE  
MEMBRANSKIM PROCESIMA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Davor Dolar

Članovi komisije: izv. prof. dr. sc. Davor Dolar

dr. sc. Marko Racar

dr. sc. Lidija Furač

Zagreb, rujan 2020.

*Veliko hvala mojoj obitelji koja je bila izvor neizmjerne podrške, razumijevanja i motivacije tijekom cijelog mog obrazovanja.*

*Također, bez mojih dragih prijatelja ove godine bi bile nezamislive. Hvala vam na smijehu, svim predivnim trenucima te suosjećanju iako se nekad bilo teško poistovjetiti.*

*Posebno se zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Davoru Dolaru koji je bio i više nego mentor svih ovih godina zajedničkog rada. Hvala Vam na prenesenom znanju, Vašem vremenu i strpljenju.*

*I posljednje, ali ne manje bitno, hvala prof. Lidiji Furač na njenom neiscrpnom davanju sebe u pomoći i razumijevanju za sve nas studente.*

# SAŽETAK

Uz gotovo svaku industrijsku granu veže se i problem zbrinjavanja otpadnih voda. Tekstilna industrija spada u najveće konzumere vode kao i proizvođače otpadnih voda. Osim što time nameće veliko opterećenje na već male zalihe pitke i čiste vode, predstavlja i veliki ekološki problem. Korištena bojila te mnoge druge kemikalije prijeko potrebne za tekstilni proces obrade tkanine izazov su za pronalazak efikasne metode pročišćavanja otpadnih voda. Veliki potencijal uočen je kod ultrafiltracije (UF) kao membranske tehnologije obrade voda. Stoga, svrha ovog istraživanja bila je ispitati učinkovitost ultrafiltracije u pročišćavanju tekstilne otpadne vode (TOV) pomoću 6 različitih UF membrana (GH, GK, PT, PU, PW i MW) različitih MWCO vrijednosti (2 – 50 kDa) prilikom čega se gledala kvaliteta permeata kroz bitne fizikalno-kemijske parametre te se posebno obratila pozornost na smanjenje obojenja i intenziteta obojenja TOV-a. Također, ispitao se utjecaj promjene procesnih uvjeta na učinkovitost membrana kroz promjenu tlaka kod GH i GK membrana kao i utjecaj blokiranja membrana na izvedbu istih.

Dobiveni rezultati pokazali su prije svega znatan utjecaj MWCO vrijednosti membrana na kvalitetu dobivenog permeata. Naime, membrane nižih MWCO vrijednosti (GH i GK) postigle su zavidne rezultate na području svih ispitivanih fizikalno-kemijskih, organskih i anorganskih parametara. Povišenjem MWCO vrijednosti ispitivanih membrana uočeno je slabije smanjenje istih. Uzimajući u obzir izvedbu svih ispitivanih membrana postignuti su sljedeći faktori zadržavanja (*R*) vrijednosti: kemijska potrošnja kisika 56,55 – 79,78 %, biološka potrošnja kisika unutar 5 dana 26,13 – 83,79 %, koncentracija otopljenog organskog ugljika 59,67 – 82,37 %, ukupan dušik 55,27 – 81,00 %, mutnoća > 99,3 %, provodnost 11,05 – 79,18 %. Postotak smanjenja obojenja iznosio je od 55,58 % do 97,30 %, a intenziteta obojenja od 56,35 % do 97,94 %. Promjenom radnog tlaka GH i GK membrane nisu uočene značajnije promjene u efikasnosti.

***Ključne riječi:*** tekstilna otpadna voda, ultrafiltracija, obojenje, zagađivala

## ABSTRACT

Almost all industries are associated with the problem of wastewater disposal. The textile industry is one of the largest consumers of water as well as producers of wastewater. In addition to imposing a heavy burden on already small supplies of drinking and clean water, it is also a major environmental problem. Used dyes and many other chemicals essential for the textile process of fabric processing are a challenge to find an effective method of wastewater treatment. Great potential was observed in ultrafiltration (UF) as a membrane water treatment technology. Therefore, the purpose of this study was to examine the efficiency of ultrafiltration in textile wastewater treatment (TOV) using 6 different UF membranes (GH, GK, PT, PU, PW and MW) with different MWCO values (2 – 50 kDa) during which the effluent quality was observed through important physicochemical parameters. Special attention was also paid to the reduction of color and color intensity of TOV. Also, the influence of the change of process conditions on the efficiency of membranes was investigated through the change of pressure in GH and GK membranes as well as the influence of blocking membranes on their performance.

The obtained results showed, a significant influence of the MWCO value of the membranes on the quality of the obtained effluent. Namely, membranes of lower MWCO values (GH and GK) achieved enviable results in the area of all examined physicochemical, organic and inorganic parameters. With increasing MWCO values of the tested membranes, weaker removal was observed. Taking into account the performance of all tested membranes, the following *R* values were achieved: chemical oxygen demand 56,55 – 79,78 %, biochemical oxygen demand 26,13 – 83,79 %, total organic carbon 59,67 – 82,37 %, total nitrogen 55,27 - 81,00 %, turbidity > 99,3 %, conductivity 11,05 – 79,18 %. The percentage of color reduction ranged from 55,58 % to 97,30 % and the color intensity from 56,35 % to 97,94 %. No significant changes in efficiency were observed with the change in the working pressure of the GH and GK membranes.

**Key words:** textile wastewater, ultrafiltration, colour, pollutants

# Sadržaj

1. Uvod .....	1
2. Opći dio .....	2
2.1. Tekstilna otpadna voda .....	2
2.1.1. Obrada tekstilne otpadne vode .....	3
2.2. Membranski separacijski procesi .....	5
2.2.1. Tlačni membranski procesi .....	7
2.2.2. Ultrafiltracija .....	8
2.3. Membrane .....	9
2.3.1. Klasifikacija membrana .....	10
2.3.2. Koncentracijska polarizacija i membransko blokiranje .....	12
2.4. Obrada tekstilne otpadne vode membranskim procesima s naglaskom na ultrafiltraciju .....	14
3. Eksperimentalni dio .....	17
3.1. Materijali .....	17
3.1.1. Uzorak i uzorkovanje .....	17
3.1.2. Membrane .....	17
3.2. Uređaji za mjerenje .....	18
3.2.1. Aparatura za membransku obradu .....	18
3.2.2. Ostali uređaji za mjerenje .....	18
3.3. Ispitivanja .....	20
3.4. Postupak rada .....	20
4. Rezultati i rasprava .....	21
4.1. Fizikalno-kemijske karakteristike TOV-a .....	21
4.2. UF membranska obrada TOV-a .....	24
4.2.1. Utjecaj UF membranske obrade na smanjenje provodnosti i mutnoće .....	24
4.2.2. Utjecaj UF membranske obrade na smanjenje KPK, BPK <sub>5</sub> , TN <sub>b</sub> i DOC-a .....	27
4.2.3. Smanjenje obojenja i intenziteta obojenja .....	30
4.3. Blokiranje membrana .....	32
4.3.1. Protok UF membrana .....	33
4.4. Utjecaj tlaka na uspješnost membranske obrade .....	36
4.4.1. Utjecaj tlaka na fizikalno-kemijske parametare .....	37
4.4.2. Utjecaj tlaka na smanjenje obojenja i intenziteta obojenja .....	39
4.4.3. Utjecaj tlaka na protok UF membrana .....	40
5. Zaključak .....	42

6. Literatura.....	44
7. Popis simbola i oznaka .....	48
8. Prilozi.....	49
9. Životopis .....	51



# 1. Uvod

Osnovna ekološka prepreka rastu i razvoju tekstilne industrije kao iznimno bitne industrijske grane današnjeg doba jest otpadna voda. Uzimajući u obzir volumen i sastav otpadnih voda, tekstilna industrija se smatra jednom od najzagađenijih industrijskih sektora. Osim visokih količinskih zahtjeva za čistom vodom koje tekstilna industrija postavlja, veliki nedostatak iste predstavlja nepovratna i nerazumna potrošnja vode što u današnje doba ne smije biti opcija. Visoke koncentracije otopljenih i suspendiranih tvari te toksični metali jedni su od glavnih sastavnica tekstilne otpadne vode (TOV), ali nedvojbeno primarni problem jest neizbježna upotreba bojila. Visok stupanj obojenosti TOV-a, odnosno, visok udio prisutnih bojila kao izuzetno složenih i teško razgradivih organskih komponenti, predstavlja velik izazov u pronalasku dovoljno adekvatnih metoda pročišćavanja. Naime, kako bi se otpadna voda tekstilne industrije propisno zbrinula te čak i oporabila u tekstilnom procesu, ispitivani su razni postupci pročišćavanja od kojih su veliki interes privukle membranske tehnologije obrade voda.

Razumnu potrošnju, maksimalnu iskoristivost vode i visokokvalitetni permeat s minimalnim procesnim troškovima nudi upravo upotreba membranskih tehnologija u koje se ubrajaju procesi mikrofiltracije (MF), ultrafiltracije (UF), nanofiltracije (NF) i reverzne osmoze (RO). Iako svaki od navedenih procesa posjeduje svoje prednosti i nedostatke, izbor najefikasnijeg ovisi o krajnjem željenom cilju. Jedna od brojnih prednosti membranskih procesa u ove svrhe jest upravo mogućnost recikliranja ne samo vode već i kemikalija i bojila korištenih u procesu proizvodnje. Za uspješno frakcioniranje bojila i soli iz TOV-a sve više se poseže za UF procesom kao membranskom tehnologijom koja nudi, ne samo visokokvalitetni permeat koji zadovoljava standarde za ispuštanje otpadnih voda, već i znatan potencijal za uporabu vode u integraciji s drugim suvremenim načinima obrade otpadnih voda.

Tako je cilj ovoga rada bio ispitati učinkovitost UF-a za obradu TOV-a kroz upotrebu šest UF membrana (GH, GK, PT, PU, PW i MW). Razmatrano je smanjenje karakterističnih fizikalno-kemijskih parametara bitnih prilikom zadovoljavanja standarda za ispuštanje otpadnih voda, kao i efikasnost smanjenja obojenja i intenziteta obojenja prilikom obrade. Također, za proučavanje utjecaja procesnih uvjeta na stvaranje permeata visoke kvalitete, provedena je obrada TOV-a GH i GK membranom pri različitim tlakovima. U svrhu praćenja blokiranja membrana, mjeren je fluks TOV-a čime su praćene promjene kojima je podlagao prilikom trosatne obrade te su analizirane površine membrana snimanjem FTIR spektra.

## 2. Opći dio

### 2.1. Tekstilna otpadna voda

Tekstilna industrija jedna je od najvećih potrošača vode, bojila, elektrolita i raznih kemikalija nužnih za provedbu svih stadija proizvodnje tekstila.<sup>1</sup> Ukoliko se detaljnije promotri proizvodni sustav tekstilne industrije, moguće je uočiti kompleksnost istog. Ono uključuje četiri osnovne operacije koje se, ovisno o željenom gotovom proizvodu, sastoje od brojnih manjih koraka proizvodnje. Predobrada prethodi bojadisanju i uključuje čišćenje, uklanjanje aditiva s pređe, izbjeljivanje i merceriziranje sirovog materijala. Bojadisanje, koje se ujedno smatra i najvažnijim procesom, predstavlja postupak nanošenja boje na prethodno obrađen sirov materijal. Zabrinjavajuća činjenica jest da prilikom procesa pranja i ispiranja 15 – 30 % korištenih bojila završi u TOV-u.<sup>2</sup> Naravno, taj postotak lako varira te može postići puno više vrijednosti ovisno o tipu korištenog bojila. Konačna dva koraka proizvodnje su printanje i završna dorada.<sup>2-5</sup> Svi oni, osim što zahtijevaju upotrebu velikih količina vode, također proizvode otpadnu vodu obogaćenu raznim zagađivalima u zavidnim količinama. Naime, u Europi se godišnje za potrebe tekstilne industrije utroši 600 milijuna m<sup>3</sup> vode od kojih 108 milijuna m<sup>3</sup> izlazi kao TOV s više od 36 milijuna tona različitih zagađivala.<sup>4</sup> Zagađivači otpadnih voda nastaju kako iz sirovog materijala (npr. pesticidi kod proizvodnje pamuka), tako i iz širokog spektra aditiva koji se koriste za proizvodnju gotovog proizvoda.<sup>3</sup> Najčešća zagađivala prisutna u TOV-u su:<sup>2</sup>

- Bojila – složene organske komponente koje se mogu klasificirati u 3 skupine: anionske, kationske i neionske. Većinu anionskih bojila čine kisela i reaktivna bojila, dok su glavni kationski predstavnici azo bojila i antrakinonska bojila. Neionska bojila čine disperzna bojila. Takve spojeve karakterizira uglavnom veoma stabilna kompleksna struktura što za posljedicu ima slabu biorazgradivost, toksičnost i kancerogenost, fotokatalitičku otpornost, otpornost na promjenu temperature kao i na djelovanje deterdženata i drugih kemikalija.
- Suspendirane tvari – direktno utječu na koncentraciju kisika u vodenoj sredini, blokiraju prodor svjetlosti čime onemogućuju fotosintezu te apsorbiraju toplinu iz sunčeve svjetlosti te povećavaju temperaturu vode i smanjuju razinu otopljenog kisika u vodi.

- Otopljene tvari – zbog korištenja soli poput Glauber-ove soli povećava se ukupan broj otopljenih tvari (TDS) u TOV-u. Njeno direktno ispuštanje u prirodu može uzrokovati narušavanje osmotske ravnoteže površinskih i podzemnih voda te imati negativan utjecaj na vodene organizme.
- Toksični metali.



*Slika 2.1. Tekstilna otpadna voda*

Stoga, TOV uglavnom karakterizira visok stupanj obojenosti, visoke vrijednosti kemijske potrošnje kisika (KPK) i biološke potrošnje kisika ( $BPK_5$ ), električne provodnosti ( $\kappa$ ), TDS, pH, temperature, mutnoće, saliniteta i visokih koncentracija kompleksnih kemikalija niske biorazgradivosti.<sup>1</sup> Bitno je imati na umu kako, ovisno o izboru sirove tkanine (vuna, pamuk, poliester), mehanizmu procesa proizvodnje, korištenim uređajima, tipu i količini korištenih kemijskih agensa te godišnjem dobu (potražnja tržišta), heterogenost u karakteristikama tekstilnog efluenta izrazito je varijabilna.<sup>3,5</sup>

Sukladno svemu tome, tekstilna industrija predstavlja veliku opasnost za okoliš i čovjeka ukoliko otpadna voda nakon proizvodnje nije adekvatno tretirana.<sup>6</sup>

### 2.1.1. Obrada tekstilne otpadne vode

Obzirom da većina tekstilnih tvrtki kao nusprodukt proizvodnje ima veliku količinu otpadnih voda, često ih ispuštaju u obližnja vodena tijela gdje toksini mogu potencijalno i nepovoljno utjecati na vodeni život, opskrbu pitkom vodom i, na kraju, na javno zdravlje.

Neki od dokazanih učinaka tekstilnih otpadnih voda na ljude uključuju iritaciju kože, alergijske reakcije, rak i respiratorne poteškoće.<sup>7</sup> Zbog toga su regulative koje se tiču adekvatne obrade TOV-a i ispuštanja tekstilnog efluenta s točno definiranim graničnim vrijednostima neizostavan dio karakterističan za svaku državu. Također, pri tome je potrebno uzeti u obzir ispušta li se TOV u sustav javne odvodnje, prirodne vode ili se želi oporabiti.<sup>8</sup> U Republici Hrvatskoj granične vrijednosti emisije otpadne vode tekstilne industrije regulirane su Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda na temelju članka 70. stavka 4. Zakona o vodama (NN, 66/2019) (Tablica 1., Prilozi)

Konvencionalni pristup obradi otpadne vode, pa tako i tekstilne, obuhvaća tri stupnja: primarnu, sekundarnu i tercijarnu obradu.<sup>2,8-10</sup>

Primarna obrada može biti fizikalne i/ili fizikalno-kemijske prirode. Fizikalna ili mehanička obrada obuhvaća uklanjanje plutajućih i istaloženih krupnih materijala te suspendiranih krutih tvari korištenjem rešetki i sita raznih dimenzija s ciljem postizanja veće homogenosti sustava i poboljšanja rada uređaja za pročišćavanje. Neutralizacija, koagulacija i flokulacija spadaju u fizikalno-kemijske procese obrade gdje se taložne ili plutajuće tvari uklanjaju dodatkom kemikalija (koagulanta, flokulanata). Obzirom na kompleksnost tekstilnog efluenta i prisutnosti brojnih kemijskih agensa, primarna obrada predstavlja tek predobradu koja prethodi biološkom procesu.<sup>2,10</sup>

Sekundarna obrada obuhvaća primjenu bioloških postupaka (anaerobni, aerobni ili postupak obrade otpadne vode aktivnim muljem) koji rezultiraju značajnim smanjenjem BPK<sub>5</sub>, KPK i ukupnim brojem suspendiranih čestica (TSS) u svrhu postizanja zadovoljavajućeg nivoa biorazgradnje prisutnih onečišćenja.<sup>9</sup> Unatoč brojnim prednostima biološke obrade koji uključuju ekonomičnost u smislu relativno malih početnih ulaganja, manje potrošnje energije, ali i veoma dobre razgradnje organskih onečišćenja, ono sadrži nedostatak koji je u obradi TOV-a nepremostiv. Naime, osim što vrlo često tijekom biološke obrade mineralizacija bojila nije postignuta, ukoliko i dođe do nje nastaju vrlo toksični, kancerogeni spojevi.<sup>6</sup> Zbog toga, tercijarna obrada predstavlja neizostavan korak u obradi TOV-a kako bi se ispunili specifični zahtjevi vezani uz kvalitetu izlazne vode.<sup>2,8,11</sup> Ono podrazumijeva upotrebu dodatnih postupaka obrade kao što su membranski postupci, elektrolitička obrada i napredni oksidacijski procesi kako bi se dodatno uklonili štetni otopljeni organski spojevi, te u slučaju TOV-a postiglo obezbojenje i cjelovita mineralizacija bojila.<sup>2,8</sup>

U posljednjih nekoliko godina, zahvaljujući razvoju tehnologije i ekonomičnosti, membranska tehnologija dobiva značajnu prednost u obradi TOV-a naspram konvencionalnog postupka. Razlog tome jest što membranski postupci osiguravaju daleko bolju kvalitetu

permeata koristeći puno manja postrojenja od onih koja pronalazimo kod klasičnog postupka obrade TOV-a.<sup>2</sup> Relevantnost kvalitete izlazne vode očituje se u visokom stupnju uklanjanja bojila i ostalih organskih zagađivala niske molekularne mase ili biorazgradivosti za razliku od one koju daje biološki postupak obrade.<sup>12</sup>

Stoga, obzirom da neadekvatno tretirani TOV predstavlja izuzetno veliku opasnost za okoliš i zdravlje čovjeka te ostalih živih organizama, potrebno je zadovoljiti maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) za ispuštanje u okoliš primjenjujući prikladnu tehnologiju obrade.

## 2.2. Membranski separacijski procesi

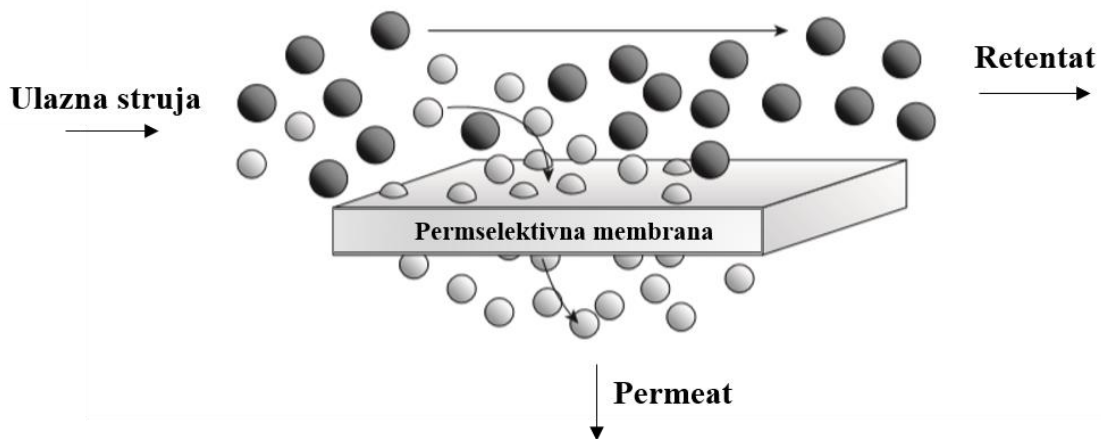
Membranska tehnologija je daleko najučinkovitiji suvremeni način obrade otpadnih voda koji s ubrzanim razvojem stječe sve veću popularnost u raznim industrijama diljem svijeta.<sup>13</sup> Razlog tomu jest činjenica da regulative vezane uz kvalitetu vode postaju sve strože zbog čega se aktivno traga za novim tehnologijama koje će omogućiti postizanje istog.<sup>14</sup> Praktički neograničena separacijska selektivnost membranske tehnologije rezultira stvaranjem visoko kvalitetnih permeata za ciljne svrhe što je i razlog njene dominacije nad klasičnim procesima obrade voda.<sup>13,15</sup>

Osim efikasnijeg uklanjanja zagađivala naspram konvencionalnih metoda obrade vode, glavna prednost membranske tehnologije jest činjenica da za njen rad nije potrebna upotreba kemikalija što ju svrstava u ekološki održive tehnologije u skladu sa „zelenom“ kemijom. Također, membransku tehnologiju karakterizira relativno mali utrošak energije obzirom da ne dolazi do faznih promjena, kontinuirana provedba procesa i mogućnost integracije s drugim separacijskim procesima ovisno o postizanju željenog učinka. Nadalje, membranski sistemi zahtijevaju 50 – 70 % manje prostora od konvencionalnih tehnologija te ih karakterizira visok stupanj automatizacije što olakšava nadziranje i kontrolu samog procesa.<sup>15,16</sup>

Unatoč mnogobrojnim prednostima koje membranska tehnologija ima, velika pozornost stavlja se na neizbježno blokiranje membrana. Blokiranje je uglavnom direktna posljedica koncentracijske polarizacije, ali može biti i rezultat organskog onečišćenja, odnosno biološkog blokiranja. Ono se smatra primarnim negativnim aspektom membranske tehnologije pošto rezultira padom protoka što za sobom povlači dodatnu potražnju energije te veće troškove provedbe samog procesa. Također, često se poseže za postupkom čišćenja ili zamjene dotrajale

membrane. Obzirom na nemogućnost sprječavanja fenomena blokiranja, potrebno ga je učinkovitim postupcima svesti na najmanju moguću mjeru.<sup>13,17</sup>

Proces membranske separacije odlikuje jednostavnošću. Definira se kao operacija membranskog razdvajanja ulazne struje (pojne kapljevine) na dvije izlazne struje: retentat i permeat. Retentat (koncentrat) predstavlja dio ulazne struje koji je membrana zadržala, dok permeat dio ulazne struje koji je prošao kroz membranu (npr. čista voda) kao što je prikazano na Slici 2.2.



Slika 2.2. Shematski prikaz membranskog separacijskog procesa<sup>17</sup>

Prijenos kroz membranu rezultat je djelovanja pokretačke sile. Pokretačka sila djeluje na komponente ulazne struje te je uglavnom proporcionalna brzini permeacije kroz membranu. Ta veza između fluksa i pokretačke sile opisana je jednačbom (1):

$$J = -A \frac{dX}{dx} \quad (1)$$

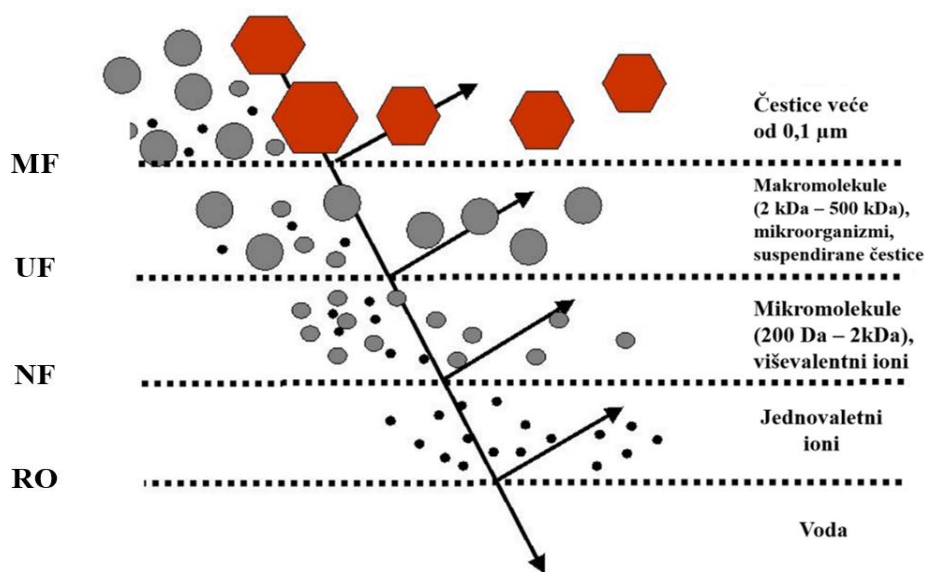
gdje  $A$  predstavlja fenomenološki koeficijent, a  $dX/dx$  pokretačku silu izraženu kao gradijent od  $X$  (tlak, temperatura, koncentracija, razlika električnog potencijala) duž koordinate  $x$  okomite na transportnu barijeru. Fenomenološki koeficijenti koji povezuju fluks i silu mogu biti difuzijski koeficijent,  $D$ , koeficijent permeabilnosti,  $L_p$ , električna vodljivost,  $1/R$ , toplinska difuzivnost,  $\lambda$  i kinematički viskozitet,  $\nu = \eta/\rho$ . Tablica 2.1. prikazuje listu najvažnijih membranskih procesa u ovisnosti o pokretačkoj sili.<sup>13,18</sup>

**Tablica 2.1.** Najvažniji membranski procesi obzirom na pokretačku silu

Gradijent tlaka	Gradijent koncentracije	Gradijent temperature	Gradijent električnog potencijala
MF	dijaliza (DIA)	membranska destilacija	elektrodijaliza (ED)
UF	pervaporacija (PV)		elektroosmoza
NF	permeacija plina (GP)		
RO			

### 2.2.1. Tlačni membranski procesi

Membranske tehnologije obuhvaćaju širok raspon membranskih procesa što omogućava postizanje ciljane kvalitete izlazne vode za određenu namjenu. Ukoliko je pokretačka sila razlika tlaka tada se govori o tlačnim membranskim procesima u koje se ubrajaju MF, UF, NF i RO. Pri tome, separacija je posljedica djelovanja radnog tlaka koji uzrokuje da otapalo i neke molekule različitih otopljenih tvari prolaze kroz membranu, dok druge molekule ili čestice, ovisno o strukturi membrane, ne prolaze (Slika 2.3.).<sup>13,18</sup> Glavne karakteristike danih procesa dane su u Tablici 2.2.



*Slika 2.3. Tlačni membranski procesi*

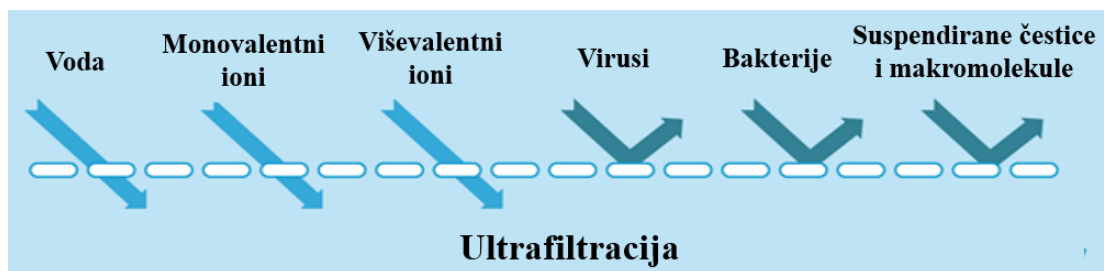
**Tablica 2.2.** Glavne karakteristike tlačnih membranskih procesa

Membranski proces	Područje radnog tlaka / bar	Područje flukseva / $L\ m^{-2}\ h^{-1}\ bar^{-1}$	Veličina pora / nm	Mehanizam separacije	Područje primjene
<b>MF</b>	0,1 – 2,0	>50	>50	efekt prosijavanja	sterilizacija bistrenje
<b>UF</b>	1,0 – 5,0	10 – 50	20 – 50	efekt prosijavanja interakcija membrana-otopina	separacija makromolekula
<b>NF</b>	5,0 – 20,0	1,4 – 12	<2	efekt prosijavanja interakcija membrana-otopina isključenje nabojem	separacija soli (viševalentni ioni) i manjih organskih molekula
<b>RO</b>	10,0 – 60,0	0,05 – 1,4	<2	efekt prosijavanja interakcija membrana-otopina isključenje nabojem	separacija soli (jednovalentni ioni) i manjih organskih molekula

Iz danih podataka uočljivo je kako veličina pora pada idući od UF prema RO. Direktna posljedica toga je bolje uklanjanje, odnosno zadržavanje sve manjih molekula i čestica. Također, shodno tome, raste otpor prijenosu tvari zbog čega se upotrebljavaju sve veći radni tlakovi kako bi se održala optimalna vrijednost fluksa.

### 2.2.2. Ultrafiltracija

UF obrada vode koristi se za efikasnu separaciju i uklanjanje zagađivala u veličinskom rasponu od 10 do 50 nm što uglavnom obuhvaća koloidne čestice, makromolekule i patogene mikroorganizme (Slika 2.4.). Klasificira se kao tlačni membranski proces koji je jednako učinkovito primjenjiv u laboratorijskom radu kao i na industrijskoj razini.<sup>13,16</sup>



*Slika 2.4. Shematski prikaz UF uklanjanja*



Glavni mehanizam separacije je isključenje po veličini, odnosno efekt prosijavanja. Naime, kao i sve druge membrane, UF membrane karakterizira granična molekulska masa, MWCO (*eng. Molecular Wweight Cut-Off*). Ono predstavlja najmanju veličinu molekula neke otopine iskazanu u Daltonima (Da) za koju je karakteristično minimalno 90 %-tno membransko zadržavanje.<sup>16</sup> Stoga, sukladno njihovoj namjeni, MWCO vrijednosti UF membrana uglavnom se kreću između 1000 i 1 000 000 Da. Uz navedeni efekat, razlog zadržavanja može biti i moguća interakcija između membrane i otopljenih tvari (adsorpcija). U usporedbi s MF, UF membrane odlikuje asimetrična struktura i niža površinska poroznost zahvaljujući gušćim gornjim rasporedom pora manjih veličina (1 – 100 nm). Ono rezultira većim hidrodinamičkim otporom zbog kojeg je potreban i veći radni tlak obzirom na MF. Vrijednosti fluksa ultrafiltracije definiranoj jednadžbom (1) kreće se u rasponu od 10 do 50 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup>.<sup>13,19</sup>

UF procesi pronalaze sve veću primjenu u obradi otpadnih voda zahvaljujući smanjenju cijena membrana, poboljšanja dizajna modula, operativnosti i ekonomičnosti.<sup>19</sup> Također, popularnost UF-a raste zbog jednostavne mogućnosti integracije procesa s drugim procesima obrade otpadnih voda ovisno o karakteristikama ulazne vode kao i željenoj kvaliteti efluenta. Velika prednost UF-a jest što, uz visoku kvalitetu permeata, nudi i mogućnost obnavljanja, odnosno recikliranja suspendiranih tvari i makromolekula što dokazuje činjenica da je najveća industrijska upotreba ultrafiltracije upravo oporavak bojila iz vodotopljivih podloga nanesenih postupkom vlažnog elektrodeponiranja.<sup>20</sup>

## 2.3. Membrane

Temelj svakog membranskog separacijskog procesa je membrana. U najopćenitijem smislu definira se kao semipermeabilna fizikalna pregrada koja dijeli dvije faze i/ili omogućava prijenos tvari između faza. Funkcija permselektivne membrane je rezultat postojanja razlike kemijskog potencijala između dviju faza koji je izražen jednim od mogućih fizikalnih parametara (koncentracija, tlak, temperatura ili električni potencijal). Dakle, separacija je posljedica selektivnosti membrane, odnosno njene sposobnosti da lakše prenosi neke komponente pojne kapljevine od ostalih.<sup>13,18</sup>

Učinkovitost svake membrane određena je s nekoliko faktora:

- selektivnost,
- protok,

- dobra mehanička, kemijska, termička i biološka stabilnost,
- minimalno blokiranje i
- pristupačna cijena.

Kako bi membranski separacijski proces bio učinkovit potrebna je istovremena visoka selektivnost i permeabilnost membrane. Selektivnost membrane izražava se faktorom zadržavanja, odnosno retencije,  $R$  (2):

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (2)$$

gdje  $c_f$  predstavlja koncentraciju ulazne otopine, a  $c_p$  koncentraciju permeata ili, u slučaju smjesa plinova i organskih tekućina, faktorom separacije,  $\alpha$  (3):

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (3)$$

gdje su  $y_A$  i  $y_B$  koncentracije  $A$  i  $B$  komponente u permeatu, a  $x_A$  i  $x_B$  koncentracije komponenata  $A$  i  $B$  u ulaznoj struji.

Permeabilnost se odnosi na propusnost membrane. Informacija o propusnosti membrane dolazi iz izraza za fluks, odnosno protoka opisanog Darcy-evim zakonom (4). Ono prikazuje proporcionalnost fluksa s primijenjenim tlakom (u slučaju tlačnih membranskih procesa):

$$J = A \cdot \Delta P \quad (4)$$

gdje  $A$  predstavlja konstantu permeabilnosti koja sadrži strukturalne faktore poput poroznosti i veličinske distribucije pora.<sup>13,14</sup>

### 2.3.1. Klasifikacija membrana

Generalno, permselektivne membrane mogu se klasificirati prema različitim kriterijima poput mehanizma separacije, fizikalne morfologije, kemijske prirode i geometrije pora.<sup>13,16,17</sup>

#### *A) Mehanizam separacije*

Postoje tri glavna mehanizma separacije: efekt prosijavanja, mehanizam otapanja/difuzije i elektrokemijski učinak. Koji će od njih biti glavni mehanizam zaslužan za separaciju željenih komponenti ovisi isključivo o specifičnim svojstvima tih komponenata.

Efekt prosijavanja temelji separaciju na razlici u veličini čestica i veličini pora. Ovaj mehanizam karakterističan je za membranske procese koji koriste porozne membrane poput

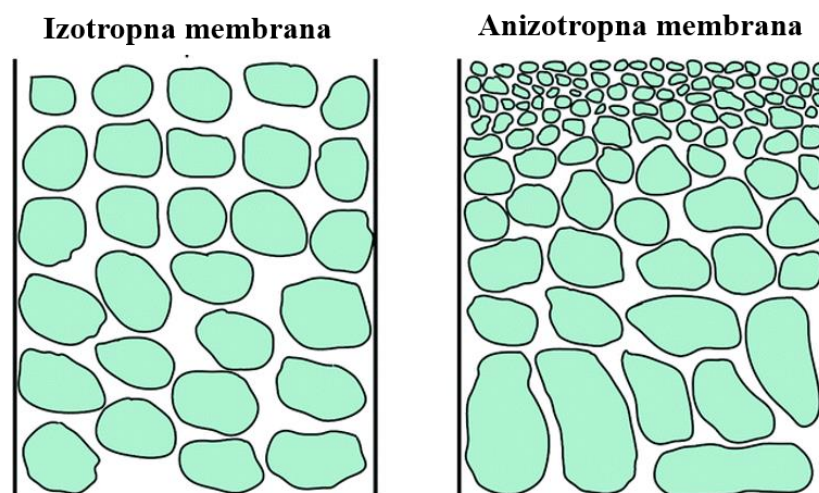
MF, UF, NF i DIA. Navedene porozne membrane mogu sadržavati makropore (veličina pora > 50 nm) ili nanopore (veličina pora između 2 i 50 nm).

Mehanizam otapanja/difuzije podrazumijeva postojanje značajne razlike u topljivosti i difuzivnosti materijala membrane i komponenata otopine koja dolazi u kontakt s membranom. Naime, u tom slučaju dolazi do otapanja komponenata u dodiru s membranskom površinom koje se dalje transportiraju procesom difuzije. Ovaj mehanizam uobičajen je za guste, tzv. „dense“ membrane koje se uglavnom upotrebljavaju u procesima poput RO, PV ili GP.

Ukoliko su elektrokemijske interakcije između membrane i nabijenih molekula uzrok separacije govori se o elektrokemijskom učinku. Elektrokemijski učinak karakterističan je za električki nabijene membrane tzv. ionsko-izmjenjivačke membrane. Operacije u kojima dominira ovaj mehanizam su ED, Donnanova dijaliza i NF.

### *B) Fizikalna morfologija*

Obzirom na morfologiju, postoje dva tipa membrana: izotropne ili simetrične i anizotropne ili asimetrične membrane (Slika 2.5.). Dok su izotropne membrane jednake poroznosti po cijelom presjeku, anizotropne membrane karakteriziraju slojevi različite poroznosti. Gornji aktivni sloj anizotropnih membrana vrlo je tanak i manje poroznosti od one prisutne u podlozi membrane. Ukoliko su anizotropne membrane pripravljene od jednog materijala govori se o asimetričnim membranama dok kompozitne anizotropne membrane sastavljene su od najčešće 3 različita materijala.



*Slika 2.5. Poprečni presjek izotropne i anizotropne membrane*

### *C) Kemijska priroda membrana*

Velika većina dostupnih komercijalnih membrana organske su prirode (polimerne) uglavnom zbog pristupačne cijene, dostupnosti i jednostavnog postupka pripreme.

Istraživani su različiti tipovi polimera u svrhu povećanja fluksa i separacijskog faktora radi osiguravanja visoke učinkovitosti membrane. Danas se uglavnom koriste celuloza i njezini derivati te aromatski poliamidi. Za razliku od celuloze, aromatski poliamidi boljih su termičkih i kemijskih svojstava te hidrolitičke stabilnosti. Zatim, koriste se poliakrilnitril (PAN) te polisulfon (PSF) i polietersulfon (PES) za proizvodnju hidrofobnih UF membrana sklonih adsorpciji, ali dobrih kemijskih, mehaničkih i termičkih svojstva.

Kod fluidne separacije sve više raste popularnost anorganskih (keramičkih) membrana zahvaljujući brojnim prednostima koje nude – od velike otpornosti na alkalne i kisele medije, visoke termičke stabilnosti, izvanrednih mehaničkih sposobnosti do mogućnosti separacije organskih otapala što nije moguće u slučaju polimernih membrana. Za njihovu proizvodnju uglavnom se koriste Al, Zn i Ti oksidi, nitridi i karbidi.

### *D) Geometrija*

Membrane se danas proizvode u dvije forme:

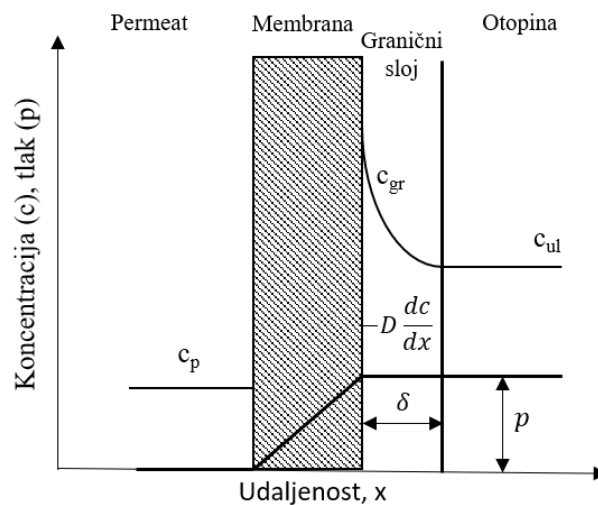
- ravne; u obliku plahte i
- cilindrične; u obliku cijevi ili šupljikavih vlakana.

## 2.3.2. Koncentracijska polarizacija i membransko blokiranje

Koncentracijska polarizacija svojstvena je svakom membranskom procesu, ali kod RO i UF direktno utječe na pokretačku silu procesa. Definiira se kao akumulacija otopljenih tvari neposredno uz membranu uzrokujući da koncentracija tvari blizu površine bude veća nego koncentracija u otopini. Osim smanjenja pokretačke sile, koncentracijska polarizacija predstavlja veliki problem za UF membrane zbog mogućnosti taloženja i geliranja nekih komponenata otopine u graničnom sloju.

Slika 2.6. prikazuje kako djelovanje pokretačke sile uzrokuje prolaz permeata kroz membranu sa stacionarnom koncentracijom otopljene tvari u permeatu,  $c_p$  dok se istovremeno u tankom graničnom sloju povećava koncentracija otopljene tvari,  $c_{gr}$ . Ta akumulacija otopljene tvari u neposrednoj blizini membrane uzrokuje stvaranje gradijenta koncentracije zbog kojeg otopljene tvari difundiraju iz područja graničnog sloja natrag u otopinu. Pri

stacionarnom stanju konvekcija otopljenih tvari prema površini membrane u ravnoteži je s difuzijskim povratnim tokom prema otopini.<sup>21</sup>



Slika 2.6. Koncentracijska polarizacija

Dakle, koncentracijska polarizacija predstavlja reverzibilnu akumulaciju otopljenih tvari u blizini membranske površine. Nerijetko, zbog pojave mogućih interakcija između otapala, otopljene tvari i membrane, može doći i do nepovratne akumulacije tvari u obliku adsorpcije ili taloženja istih unutar membranskih pora ili na površini membrane. Takav neželjeni fenomen naziva se membransko blokiranje.<sup>20</sup>

Membransko blokiranje predstavlja najveći nedostatak svakog membranskog procesa. Glavni problem leži u smanjenju učinkovitosti procesa. Neizbježan rezultat fenomena blokiranja jest postupno smanjenje protoka obrađene vode. Osim što na taj način narušava kvantiteta obrađene vode, membransko blokiranje utječe i na njenu kvalitetu i rezultira većim troškovima same obrade u vidu veće potražnje energije, kemijskog čišćenja, smanjenog vijeka membrane i sl. Stoga, iza svake priče o uspješnoj provedbi membranske obrade vode stoji uspješno kontroliranje membranskog blokiranja.<sup>13,20</sup>

Membransko blokiranje može se kategorizirati kao vanjsko membransko blokiranje (stvaranje kolač/gel sloja na uzvodnoj strani membrane) i onečišćenje blokiranjem pora te adsorpcijom u porama.<sup>20</sup>

Ukoliko su prisutne otopljene tvari otprilike jednakog promjera membranskih pora nastupa blokiranje pora, a ukoliko su manje može doći do adsorpcije na stjenke pora. Smanjenjem volumena pora smanjuje se i ukupan broj pora što vodi do manje efikasnosti procesa. Za razliku od adsorpcije tvari na stjenke pora blokiranje pora nema efekt na veličinu

promjera pora. Moguće taloženje čestica većih od promjera pora membrane može dovesti do stvaranja kolača/gel sloja. Formiranje kolača pruža dodatan otpor što uzrokuje povećanje transmembranskog tlaka i smanjenje fluksa permeata.<sup>22</sup>

## 2.4. Obrada tekstilne otpadne vode membranskim procesima s naglaskom na ultrafiltraciju

Velike prednosti membranskih procesa u obradi TOV-a istraživane su i potvrđene od strane mnogih autora.<sup>23,24</sup>

Unlu i sur. (2009)<sup>25</sup> istraživali su obradu otpadne vode traper tekstilne industrije. U svrhu oporabe TOV-a, izabrali su koagulaciju, MF i UF kao moguću predobradu NF procesu. Iako se koagulacija nije pokazala dobrim izborom predobrade obzirom na potrebitu visoku dozu koagulanata, MF i UF dali su zadovoljavajuće rezultate za daljnju oporabu TOV-a. Upotreba MF membrane (MCE 0,45  $\mu\text{m}$ ) rezultirala je 64 % uklanjanjem boje i 29 % u smanjenju KPK. Daljnja upotreba PES UF membrana dalo je dodatno 62 %-tno smanjenje u obojenju i 4 %-tno smanjenje KPK.

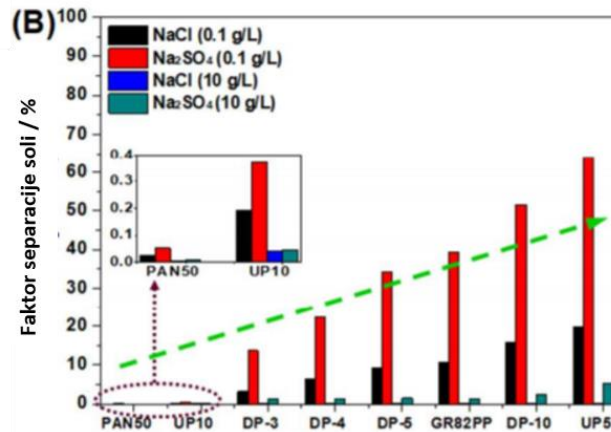
Nadalje, uzimajući u obzir kako su najzastupljenija zagađivala u TOV-u bojila i soli, Jiang i sur. (2018)<sup>26</sup> predstavili su UF način frakcioniranja navedene mješavine iz modelne otopine s ciljem održivog oporavka resursa. Ispitivano je osam UF membrana navedenih u Tablici 2.3. s odgovarajućim MWCO vrijednostima. Modelna otopina sadržavala je dva tipa direktnih bojila (crvena DR80 i DR23) i dva tipa reaktivnih bojila (plava RB2 i narančasta RB16). Od soli korištene su NaCl i Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> koje su u modalnoj otopini bile prisutne u koncentracijama 0,1 g L<sup>-1</sup> i 10,0 g L<sup>-1</sup>.

**Tablica 2.3.** Ispitivane UF membrane s pripadajućim MWCO vrijednostima

Membrana	PAN50	UP10	DP-3	DP-4	DP-5	GR82PP	DP-10	UP-5	
MWCO	/	~100	17 530	11 670	8770	7880	7310	6850	6050
Da		000							

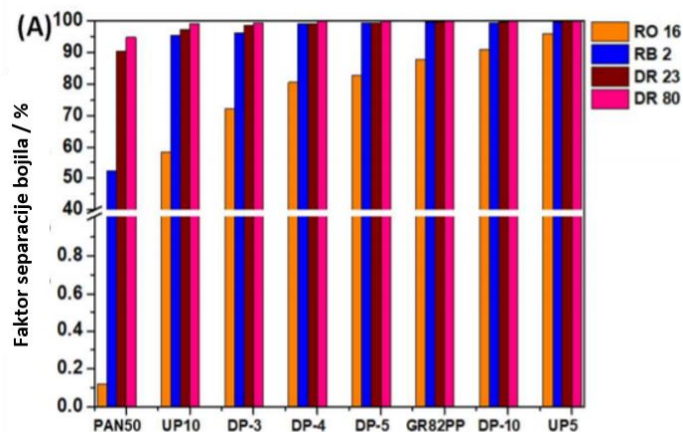
Slika 2.7. prikazuje kako su sve membrane pokazale značajnije zadržavanje otopine NaCl-a i Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> manje koncentracije (0,1 g L<sup>-1</sup>). Faktor zadržavanja rastao je u smjeru

membrana manjih MWCO vrijednosti. Slabije zadržavanje soli otopine veće koncentracije objašnjeno je smanjenjem Donnan-ovog efekta zahvaljujući izraženijim elektrostatskim interakcijama između iona i membrana.



Slika 2.7. Faktor separacije soli ispitivanih UF membrana

Na Slici 2.8. prikazani su rezultati dobiveni za uklanjanje bojila ispitivanim UF membranama. Vidljivo je kako su faktori uklanjanja za DR23 i DR80 u slučaju svih ispitivanih membrana veći od 90 %. Najslabije je uklonjena RO16 za koju faktori separacije iznose od 0,12 % u slučaju PAN50 membrane do 95,91 % kada se radi o UP5 membrani. Općenito su zabilježeni niži faktori uklanjanja za PAN50 membranu što se pripisuje najvišoj vrijednosti MWCO-a (~100 kDa), odnosno membrani s najvećom veličinom pora. Iz priloženog se da zaključiti kako su dobiveni rezultati vrlo obećavajući i da UF membrane nude učinkovito frakcioniranje boja i soli u održivom pročišćavanju TOV-a.



Slika 2.8. Faktor separacije bojila ispitivanih UF membrana

Iako su NF i RO daleko najispitivaniji membranski procesi u obradi TOV-a<sup>27,28</sup> s većim potencijalom stvaranja permeata veće kvalitete od MF i UF metoda, Buscio i sur. (2015)<sup>29</sup> pokazali su prednost korištenja UF postupka obrade. Zahvaljujući manjoj veličini pora kod NF i RO membrana blokiranje je izraženije što se očituje u povećanju troškova izvedbe. Za provedbu rada korištena je PVDF UF membrana šupljih vlakana. Ispitivanje je provedeno na modelnoj otopini baziranoj na dva bojila: narančasta DO30 i crvena DR73. Rezultati mjerenja pokazali su 90 %-tno smanjenje KPK i 96 %-tno smanjenje obojenja. Također, zapaženo je neznatno blokiranje membrane što je, za neke slučajeve obrade TOV-a, dalo prednost UF obradi naspram NF i RO.



## 3. Eksperimentalni dio

### 3.1. Materijali

#### 3.1.1. Uzorak i uzorkovanje

Tekstilna otpadna voda obrađivana u ovome radu uzorkovana je iz egalizacijskog bazena tekstilne tvrtke Galeb d.d. (Omiš). Osnovna djelatnost tvrtke je proizvodnja trikotažnih odjevnih predmeta uglavnom baziranih na prirodnim vlaknima (pamuk). Proces proizvodnje sastoji se od četiri glavna procesa: pletenje, dorada pletiva (bojadisanje, bijeljenje, pranje i sušenje), krojenje i šivanje nakon čega slijedi završna faza koja obuhvaća kontrolu i pakiranje.

Uzorci su sakupljeni u nekoliko plastičnih posuda od 25 L i dovedeni u laboratorij gdje su pohranjeni na temperaturi nižoj od 10 °C i korišteni unutar 3 tjedna.

#### 3.1.2. Membrane

Za obradu TOV-a korišteno je 6 različitih komercijalnih UF membrana (GH, GK, PT, PU, PW i MW) u obliku ravnih plahti. Dobavljene su od proizvođača GE Water & Process Technologies (Nizozemska) te pohranjene na hladnom i tamnom mjestu (hladnjak) do njihove upotrebe. Glavne karakteristike membrana definirane od strane proizvođača, kao što su materijal, MWCO, maksimalni radni tlak, dozvoljena pH vrijednost, fluks i radni tlak, opisane su u Tablici 3.1.

**Tablica 3.1.** Karakteristike ispitivanih UF membrana

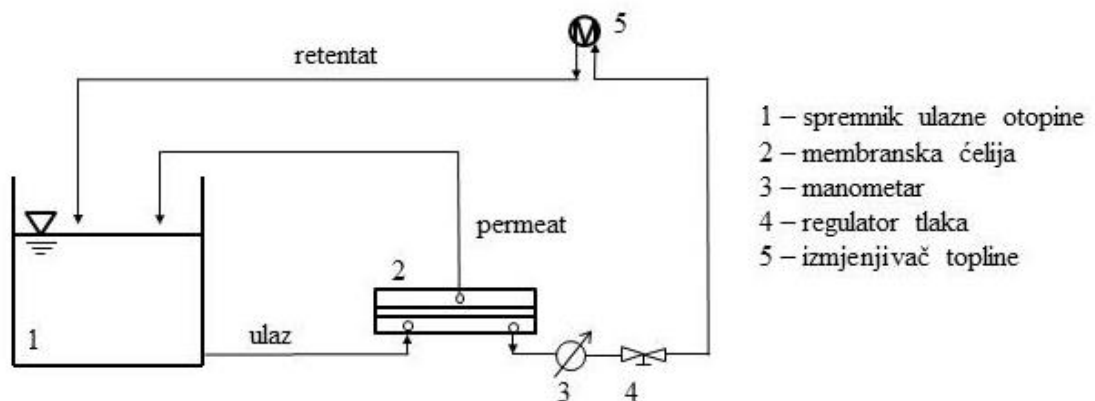
Membrana	Materijal	MWCO / Da	Maksimalni radni tlak / bar	Dozvoljena pH vrijednost	Tipičan fluks / tlak LMH <sup>d</sup> /bar
<b>GH</b>	PA <sup>a</sup>	2000	27	1-11	34,0/10,3
<b>GK</b>	PA <sup>a</sup>	3000	27	1-11	28,9/5,17
<b>PT</b>	PES/PSI <sup>b</sup>	5000	10	1-11	153/3,45
<b>PU</b>	PES/PSI <sup>b</sup>	10 000	10	1-11	144/2,07
<b>PW</b>	PES/PSI <sup>b</sup>	20 000	10	1-11	144/2,07
<b>MW</b>	PAN <sup>c</sup>	50 000	7	2-9	299/1,32

<sup>a</sup>-poliamid; <sup>b</sup>-polieter(sulfon)/polisulfon; <sup>c</sup>-poliakrilonitril; <sup>d</sup> – L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>

## 3.2. Uređaji za mjerenje

### 3.2.1. Aparatura za membransku obradu

Ispitivanja učinkovitosti membrana provedena su na aparaturi koja se sastojala od Sepa CF II ćelije (Sterlitech corporation, USA) s križnim tokom, Hydracell DO3SASGSSSCA pumpe (Wanner Engineering Inc., Minneapolis, MN, USA) i izmjenjivača topline Danfoss XG10. Površine membrana iznosile su 138 cm<sup>2</sup>. Brzina protoka za sva mjerenja iznosila je 0,75 m s<sup>-1</sup> pri konstantnoj temperaturi od 25,0 ± 0,1 °C. Radni tlak GH membrane iznosio je 10 i 15 bar, a GK 5 i 10 bar. PT membrana ispitivana je pri tlaku od 4 bar, PU i PW pri 2 bar, a MW pri 1,5 bar. Kapljevina se potiskivala pomoću pumpe prema membrani koja je zadržavala retentat, a propuštala permeat. Manometrom se pratio tlak. Svi pokusi odrađeni su u šaržnom načinu što znači da su se permeat i retentat vraćali u spremnik ulazne otopine.



Slika 3.1. Aparatura za ultrafiltracijsku obradu

### 3.2.2. Ostali uređaji za mjerenje

Za određivanje mutnoće korišten je turbidimetar Turb 430 IR/Set (WTW, Njemačka), dok su pH vrijednost i električna provodnost,  $\kappa$ , ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) određivane multimetrom HandyLab 680 (SI Analytics, Njemačka).

Analizator ugljika, TOC-V<sub>ws</sub> (Shimadzu, Japan), se koristio za određivanje masene koncentracije anorganskog ugljika, IC-a ( $\text{mg L}^{-1}$ ), ukupnog organskog ugljika, TC-a ( $\text{mg L}^{-1}$ ) i otopljenog organskog ugljika, DOC-a ( $\text{mg L}^{-1}$ ). Vrijednost DOC-a izračuna se oduzimanjem koncentracije IC od TC. Metoda mjerenja na TOC-V<sub>ws</sub> zasniva se na kombiniranoj oksidaciji

uzorka pomoću persulfata i UV zračenja pri temperaturi od 80 °C. Ugljik u vodenim uzorcima oksidira u CO<sub>2</sub> koji se detektira pomoću neraspršujućeg infracrvenog detektora.

Vrijednost KPK, (mg L<sup>-1</sup>), BPK<sub>5</sub> (mg L<sup>-1</sup>), ukupni dušik, TN<sub>b</sub> (mg L<sup>-1</sup>) obojenje i intenzitet obojenja određivano je spektrofotometrom, Hach Lange DR3900 (Njemačka). Obojenje je određeno snimanjem spektrofotograma za svaki ulaz i permeat te korištenjem metode višestruke valne duljine (EN ISO 7887:1994) prema jednadžbi (5):

$$\text{Obojenje} = \frac{A_{(436 \text{ nm})}^2 + A_{(525 \text{ nm})}^2 + A_{(620 \text{ nm})}^2}{A_{(436 \text{ nm})} + A_{(525 \text{ nm})} + A_{(620 \text{ nm})}} \quad (5)$$

gdje  $A$  predstavlja absorbanciju mjerenu pri 436 nm, 525 nm i 620 nm. Intenzitet obojenja dobiven je integracijom apsorbancijske krivulje u mjernom rasponu između 340 nm i 900 nm.

Ionskim kromatografom DIONEX ICS-3000 (ThermoFischerScientific, SAD) provedena je kvalitativna i kvantitativna analiza kojima je određena prisutnost kationa (Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) i aniona (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

Kako bi se okarakterizirala površina ispitanih membrana s ciljem donošenja zaključka o blokiranju membrana koristio se Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala, FTIR Vertex 70 (Bruker Corporation, globalna kompanija). Instrument je opremljen s MIR (eng. *Middle-InfraRed*) izvorom svjetla (400 - 4000 cm<sup>-1</sup>). Spektri ispitivanih membrana snimljeni su pri razlučivosti 4 cm<sup>-1</sup> s 32 skeniranja. Prije snimanja spektra membrana sniman je pozadinski spektar kako bi se izbjegle moguće pogreške tijekom daljnjeg snimanja. Također, karakterizaciji membranskih površina prethodilo je sušenje membrana 15 h u sušioniku pri temperaturi od 35 °C kako bi se uklonila sva zaostala voda.

Kontinuirana analiza suspendiranih čestica sastojala se od jednosatnog pohranjivanja filter papira (Pall Corporation A/C Glass, 47 mm,) u eksikatoru nakon čega je uslijedila vakuumska filtracija 100 mL uzorka TOV-a. Dobiveni filtrat sušen je u sušioniku na 105 °C u trajanju od 1 h te ponovno stavljen u eksikator, također u trajanju od 1 h.

### 3.3. Ispitivanja

S ciljem ispitivanja učinkovitosti GH, GK, PT, PU, PW i MW ultrafiltracijskih membrana u obradi TOV-a provedena su sljedeća analitička ispitivanja u skladu sa standardnim metodama ispitivanja vode: određivanje mutnoće, električne provodnosti, pH, IC, TC, DOC, KPK, BPK<sub>5</sub>, TN<sub>b</sub>, obojenja i intenziteta obojenja, analiza suspendiranih čestica, koncentracija aniona i kationa te karakterizacija membranske površine FTIR-om. Sva ispitivanja provedena su na svim ulaznim uzorcima i permeatima nakon ispitivanih UF membrana.

### 3.4. Postupak rada

Prije početka rada pripremljene su membrane odgovarajućih dimenzija. Nakon njihova postavljanja u membransku jedinicu, membrane su isprane s 5 L demineralizirane vode sa svrhom uklanjanja konzervansa. Potom je uslijedila stabilizacije fluksa vode permeata pri radnom tlaku demineraliziranom vodom. Potom je uslijedila obrada TOV-a u trajanju od 3 h te je uzorak permeata uzorkovan svakoga sata. Protok permeata praćen je vaganjem mase permeata u određenom vremenu na tehničkoj vagi KERN 440-35A (Njemačka) u vremenskim intervalima od 10 sekundi. Nakon obrade TOV-a, membrane su isprane s 50 L demineraliziranom vodom pri određenom radnom tlaku.

## 4. Rezultati i rasprava

Cilj ovog rada bio je ispitati učinkovitost 6 komercijalno dostupnih UF membrana (GH, GK, PT, PU, PW i MW) u obradi realnog uzorka TOV-a. Glavna razlikovna karakteristika ispitivanih membrana jest MWCO vrijednost što je ujedno i direktan utjecaj na razliku u njihovoj selektivnosti izraženu faktorom zadržavanja i produktivnosti izraženu fluksom.

Tijekom UF obrade pratili su se klasični fizikalno-kemijski pokazatelji značajni za obradu voda (mutnoća,  $\kappa$ , pH, TSS, KPK, BPK<sub>5</sub>, DOC, TN<sub>b</sub>, anioni i kationi) te utjecaj membranske obrade na smanjenje obojenja i intenziteta obojenja. Također, praćeni su fluksevi ispitivanih membrana i smanjenje protoka uslijed membranske obrade te je provedena površinska karakterizacija membrana u svrhu praćenja blokiranja membrana. Koliko procesni uvjeti mogu utjecati na uspješnost membranske obrade promatrano je kroz promjenu radnoga tlaka GH i GK membrane. U nastavku rada bit će prikazani svi rezultati dobiveni navedenim ispitivanjima te donesen konačan zaključak o uspješnosti provedbe UF membranskih procesa kao tehnologije obrade TOV-a u svrhu dobivanja kvalitetnog permeata.

### 4.1. Fizikalno-kemijske karakteristike TOV-a

Vrijednosti ispitivanih fizikalno-kemijskih parametara TOV-a prije odgovarajuće membranske obrade dani su u Tablici 4.1. te se nalaze u realnim granicama obzirom na uobičajene karakteristike netretiranog tekstilnog efluenta.<sup>30-32</sup> Pri tome, treba uzeti u obzir moguće odstupanje pojedinih parametara zbog postojanja raznih postupaka obrade tkanine, vrsta primijenjenih kemikalija i njihove količine, kao i količine vode korištene za mokri proces.<sup>31</sup> Obzirom da svi ulazni uzorci potječu iz jednog temeljnog uzorka, razlike u dobivenim vrijednostima vjerojatno su rezultat homogenizacije, odnosno neizbježnih promjena unutar uzorka tijekom trojedne provedbe analize. Ukoliko se dobivene vrijednosti usporede s graničnim vrijednostima emisije TOV-a u RH (Pravilnik o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda, Zakon o vodama (NN, 66/2019), Tablica 1., Prilozi) da se zaključiti kako glavni problem ispitivanog TOV-a predstavlja visoka vrijednost KPK, BPK<sub>5</sub>, DOC, TSS, provodnosti, sulfata i obojenja.

Električna provodnost TOV-a kretala se u rasponu od 3710 do 4070  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . Iako u Pravilniku o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda nije definirana granična vrijednost

za provodnost TOV-a, u usporedbi s  $\kappa$  pitke vode ( $< 1000 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) može se zaključiti kako je  $\kappa$  ispitivanog TOV-a daleko od prihvatljive vrijednosti. Obzirom da je  $\kappa$  parametar koji upućuje na prisutnost disociranih anorganskih tvari (kationa i aniona), njegova visoka vrijednost posljedica je dodatka Glauberove soli i bezvodnog  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Blago povećana vrijednost TSS-a ( $67 - 150 \text{ mg L}^{-1}$ ) rezultat je prisutnosti neotopljenih čvrstih čestica, uglavnom tkanine, uklonjenih tijekom procesa obrade, dok mutnoća ( $78 - 120 \text{ NTU}$ ) upućuje na dostatan stupanj zagađenja vode obzirom da je čista pitka voda transparentna. pH vrijednost u dopuštenim je granicama emisije TOV-a.

Izrazito povišene vrijednosti KPK ( $774 - 1181 \text{ mg L}^{-1}$ ) i  $\text{BPK}_5$  ( $148 - 474 \text{ mg L}^{-1}$ ) direktna su posljedica korištenja raznih organskih tvari tijekom tekstilne procesne obrade uključujući deterdžente, omekšivače, bojila i druge razne kemijske agense ključne za provedbu procesa te su daleko iznad dopuštenih granica emisije. Razlog značajne razlike između vrijednosti KPK i  $\text{BPK}_5$  jest u tome što KPK predstavlja parametar koji upućuje na prisutnost i biološki nerazgradivih toksičnih komponenti za čiju je kemijsku razgradnju potreban kisik.<sup>32</sup> Također, granice emisije TOV-a premašene su i u slučaju DOC-a ( $243 - 380 \text{ mg L}^{-1}$ ) i  $\text{TN}_b$ -a ( $18,4 - 26,7 \text{ mg L}^{-1}$ ) zbog razgradivosti korištenih bojila.

Obojenje TOV-a potječe od komponenata koje u svojoj strukturi sadrže kromofor. Realni uzorci TOV-a analizirani su pri apsorbcijama od 436, 520 i 620 nm te je utvrđeno obojenje u rasponu od 0,156 do 0,234, odnosno intenziteti obojenja od 77,39 do 107,4.

*Tablica 4.1. Fizikalno kemijski parametri realnih uzorka TOV-a*

	<b>TOV 1 GH (10 bar)</b>	<b>TOV 2 GH (15 bar)</b>	<b>TOV 3 GK (5 bar)</b>	<b>TOV 4 GK (10 bar)</b>	<b>TOV 5 PT</b>	<b>TOV 6 PU</b>	<b>TOV 7 PW</b>	<b>TOV 8 MW</b>
<b>mutnoća/ NTU</b>	97	80	96	78	90	120	94	78
<b>pH</b>	7,39	7,26	7,24	7,39	7,28	7,24	7,26	7,44
<b>KPK / mg L<sup>-1</sup></b>	1088	774,0	1181	778,0	1338	1008	1112	939,0
<b>DOC / mg L<sup>-1</sup></b>	380	361	361	253	303	258	285	243
<b>TSS / mg L<sup>-1</sup></b>	68	126	150	67	93	100	100	88
<b>BPK<sub>5</sub> / mg L<sup>-1</sup></b>	474	294	292	231	395	222	327	148
<b>TN<sub>b</sub> / mg L<sup>-1</sup></b>	26,7	23,3	21,0	22,4	20,4	19,5	19,8	18,4
<b>κ / μS cm<sup>-1</sup></b>	4010	3880	4070	3860	3840	3850	3850	3710
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / mg L<sup>-1</sup></b>	1384	1482	1025	1208	1282	1459	1430	1387
<b>Na<sup>+</sup> / mg L<sup>-1</sup></b>	517,4	551,3	326,4	429,8	489,5	556,2	555,4	542,4
<b>K<sup>+</sup> / mg L<sup>-1</sup></b>	43,46	38,39	23,57	31,00	34,32	42,01	38,07	37,68
<b>Ca<sup>2+</sup> / mg L<sup>-1</sup></b>	24,07	25,42	14,52	19,24	22,99	26,37	26,38	25,40
<b>436 nm (abs)</b>	0,246	0,230	0,265	0,233	0,243	0,167	0,259	0,257
<b>520 nm (abs)</b>	0,229	0,223	0,244	0,214	0,247	0,158	0,231	0,243
<b>620 nm (abs)</b>	0,168	0,160	0,175	0,154	0,173	0,111	0,165	0,175
<b>obojenje</b>	0,220	0,213	0,234	0,206	0,226	0,156	0,225	0,231
<b>intenzitet obojenja</b>	93,50	87,34	101,79	95,53	107,4	92,88	77,39	87,18

## 4.2. UF membranska obrada TOV-a

### 4.2.1. Utjecaj UF membranske obrade na smanjenje provodnosti i mutnoće

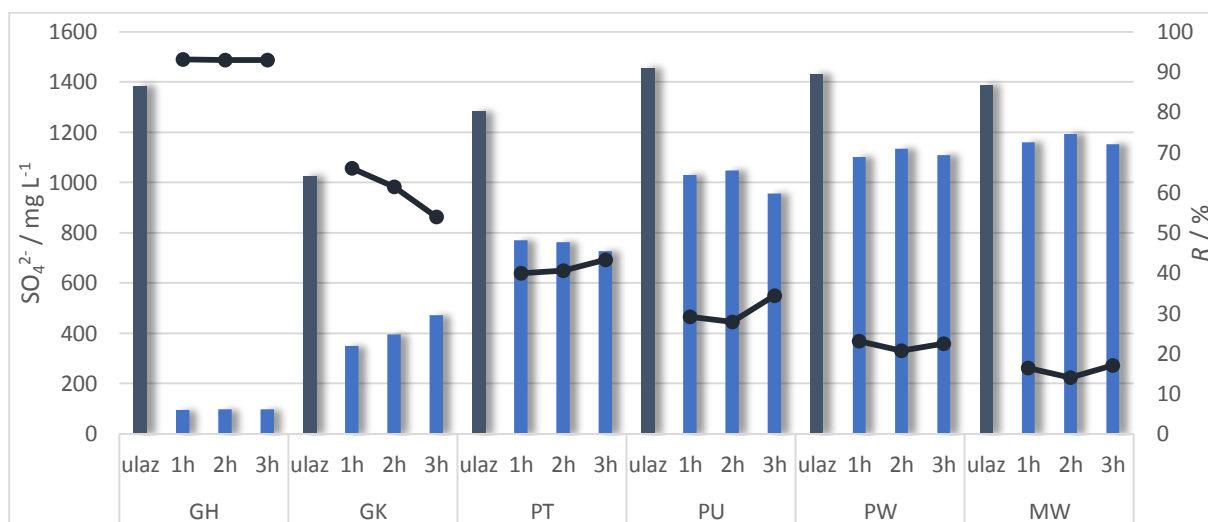
Tablica 4.2. prikazuje vrijednosti mutnoće i provodnosti dobivene nakon prvog, drugog i trećeg sata UF membranske obrade TOV-a. Već nakon prvog sata membranske obrade mutnoća TOV-a znatno je smanjena na vrijednosti ispod 0,62 NTU, odnosno vrijednosti faktora separacije kretali su se između 99,34 i 99,98 %. U sljedeća dva sata uočeno je dodatno smanjenje mutnoće te su konačne vrijednosti faktora separacije nakon trosatne membranske obrade iznosili od 99,35 do 99,99 %. Visokoučinkovita redukcija mutnoće odabranim UF membranama samo potvrđuje već poznatu činjenicu kako je ultrafiltracija izrazito uspješan proces za uklanjanje suspendiranih čestica i koloida koji doprinose mutnoći.<sup>34</sup> Vrijednosti faktora separacije za provodnost kretale su se u nešto širem rasponu između 11,05 i 77,18  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . U uklanjanju provodnosti, za koje je realni uzorak ispitivanog TOV-a pokazao izrazito visoke vrijednosti, daleko više iznad dopuštenih granica, najboljom se pokazala GH membrana za koju se provodnost permeata kretala između 835 i 915  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , odnosno faktor separacije između 77,18 i 79,18 %. Najlošije rezultate dala je MW membrana s uspješnošću separacije od 11,05 do 12,94 %. Razlog tome može biti činjenica da je MW membrana ispitivana membrana najvećom MWCO vrijednosti (50 000 Da), dok GH najmanjom (2000 Da) što dovodi u korelaciju smanjenje provodnosti sa smanjenjem MWCO ispitivanih membrana. Slični rezultati zabilježeni su i kod Uzal i sur.<sup>35</sup> koji su također zabilježili trend relativno neznatnog smanjenja provodnosti permeata s promjenom MWCO vrijednosti membrana.

Električna provodnost posljedica je prisutnosti anionskih i kationskih vrsti. Pošto tekstilni proces iz kojeg je uzorkovan TOV upotrebljava velike količine Glauberove soli, kao i procesne vode koju karakterizira relativna tvrdoća, provedena je dodatna analiza TOV-a i permeata prateći koncentraciju  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{Na}^+$ . Utjecaj trosatne UF obrade ispitivanim membranama na zadržavanje  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{Na}^+$  prikazano je na Slici 4.1.-4.4.



**Tablica 4.2.** Mutnoća i provodnost tokom trosatne membranske obrade

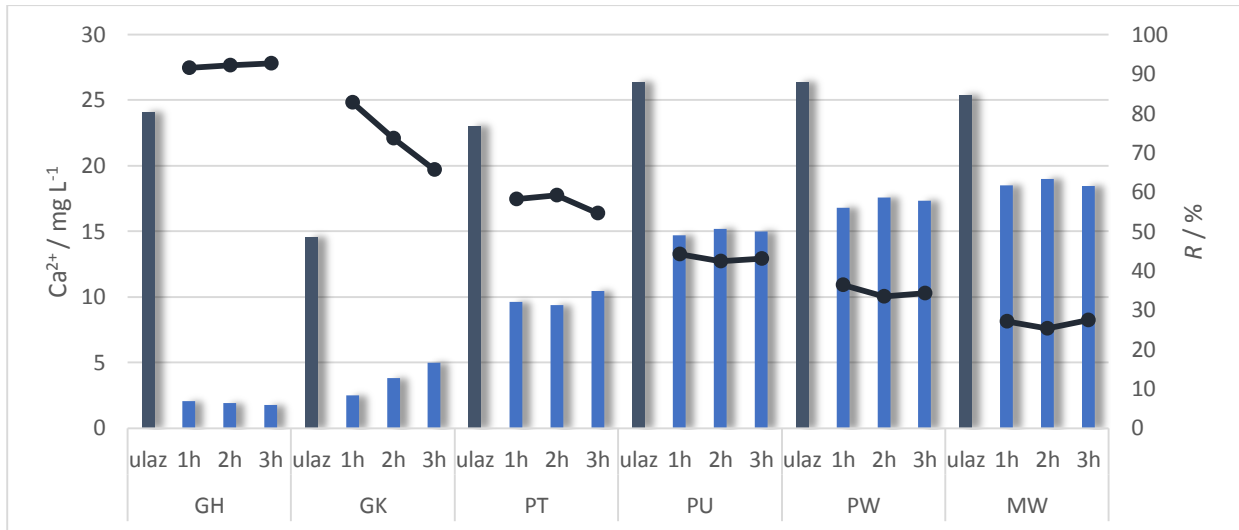
	Membrana	Permeat 1 h	R / %	Permeat 2 h	R / %	Permeat 3 h	R / %
<b>Mutnoća / NTU</b>	GH	0,17	99,82	0,85	99,12	0,08	99,92
	GK	0,19	99,74	0,09	99,88	0,01	99,99
	PT	0,02	99,98	0,10	99,89	0,03	99,97
	PU	0,31	99,74	0,13	99,89	0,14	99,88
	PW	0,62	99,34	0,14	99,85	0,14	99,85
	MW	0,11	99,86	0,05	99,39	0,50	99,35
<b><math>\kappa</math> / <math>\mu\text{S cm}^{-1}</math></b>	GH	835	79,18	884	77,96	915	77,18
	GK	2010	47,11	2030	46,58	2060	45,18
	PT	2590	32,55	2560	33,33	2480	35,42
	PU	3050	20,78	3080	20,00	3020	21,56
	PW	3190	17,14	3160	17,92	3190	17,14
	MW	3260	12,13	3230	12,94	3300	11,05



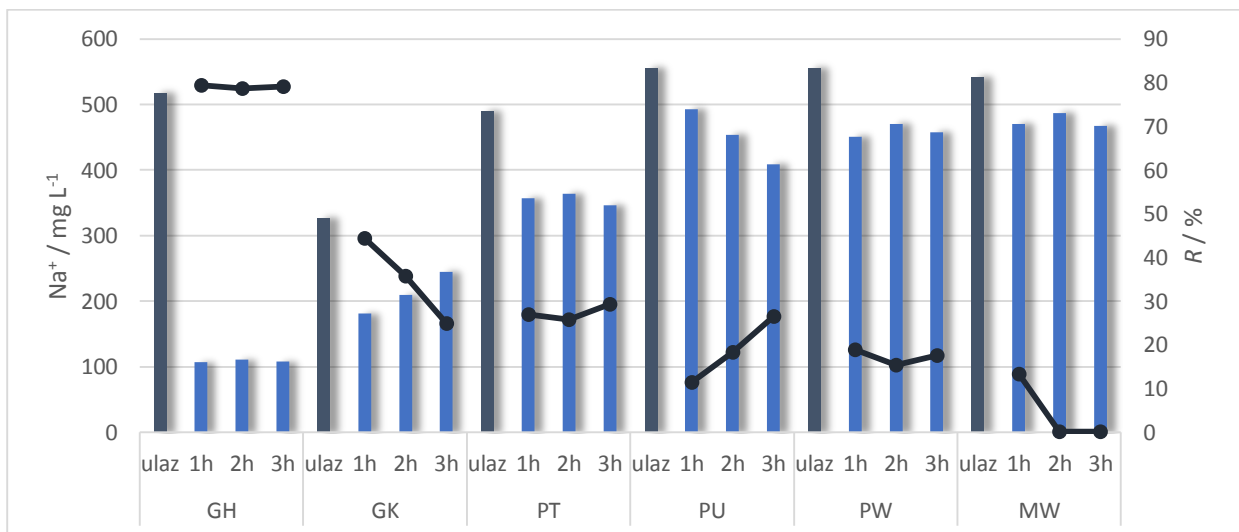
**Slika 4.1.** Smanjenje koncentracije  $\text{SO}_4^{2-}$  i odgovarajući faktori separacije za ispitivane membrane

Najbolje zadržavanje bivalentnih ispitivanih iona pokazala je GH membrana s vrijednostima separacije 91,45 - 92,62 % za  $\text{Ca}^{2+}$  i 92,89 - 93,07 % za  $\text{SO}_4^{2-}$ , dok najslabije MW membrana s vrijednostima 13,91% - 16,98 % za  $\text{SO}_4^{2-}$  te 25,25 % - 27,12 % za  $\text{Ca}^{2+}$ . Iako je u zadržavanju  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  GH membrana također bila dominantna te se isticala najvišim vrijednostima faktora separacije, dobivene vrijednosti bile su nešto niže od onih dobivenih prilikom zadržavanja bivalentnih iona. Primjerice, najviša vrijednost zadržavanja  $\text{Na}^+$  iznosila je 79,34 % dok  $\text{K}^+$  84,71 %. MW membrana ponovo je pokazala najslabije uklanjanje s vrijednostima faktora separacije nižim od 13,77 % za  $\text{Na}^+$  i 14,29 % za  $\text{K}^+$ . Stoga, iz Slika 4.1.-

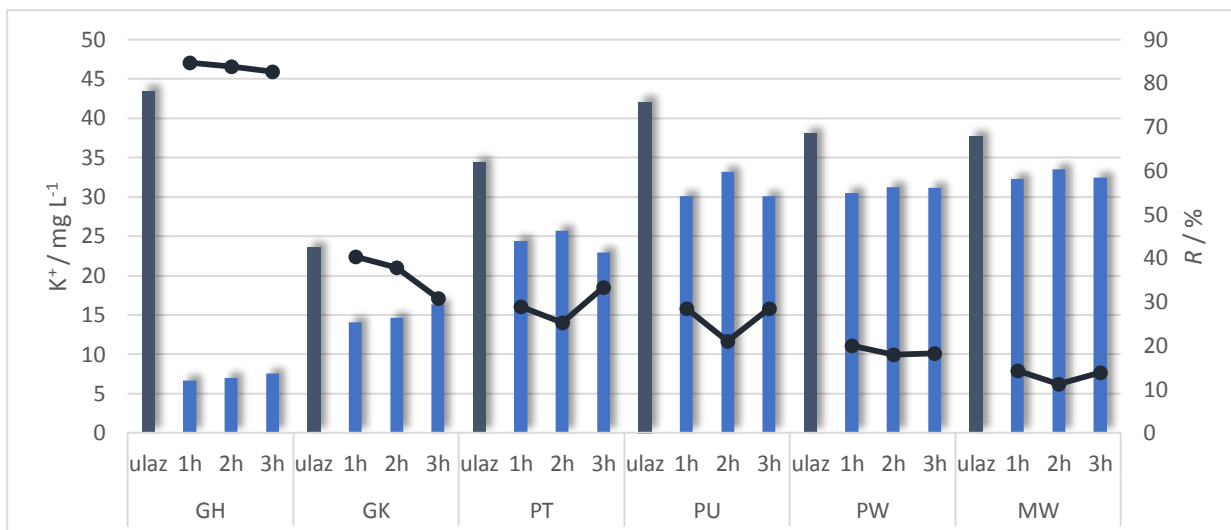
4.4. vidljivo je kako na zadržavanje navedenih iona utječe, ne samo MWCO vrijednost membrana s čijim smanjenjem ono raste, već i veličina samih iona što je razlog većih faktora separacije u slučaju bivalentnih iona.



Slika 4.2. Smanjenje koncentracije  $Ca^{2+}$  i odgovarajući faktori separacije za ispitivane membrane



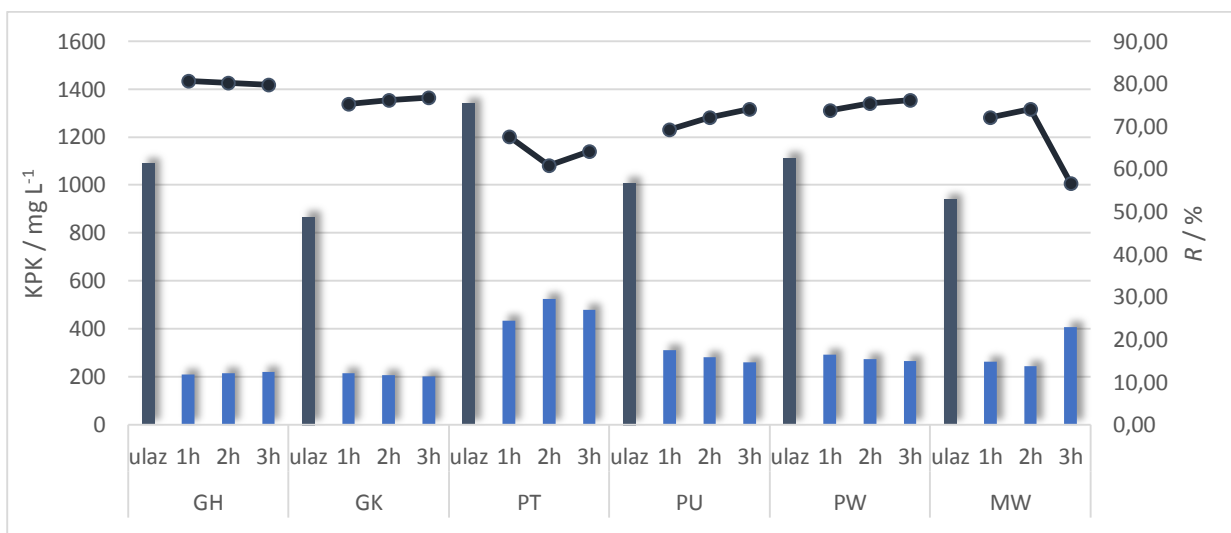
Slika 4.3. Smanjenje koncentracije  $Na^{+}$  i odgovarajući faktori separacije za ispitivane membrane



Slika 4.4. Smanjenje koncentracije  $K^+$  i odgovarajući faktori separacije za ispitivane membrane

#### 4.2.2. Utjecaj UF membranske obrade na smanjenje KPK, BPK<sub>5</sub>, TN<sub>b</sub> i DOC-a

Koncentracije KPK, BPK<sub>5</sub>, TN<sub>b</sub> i DOC-a realnog uzorka TOV-a i permeata nakon svakog sata membranske obrade i odgovarajući faktori separacije prikazani su na Slici 4.5. - 4.8.

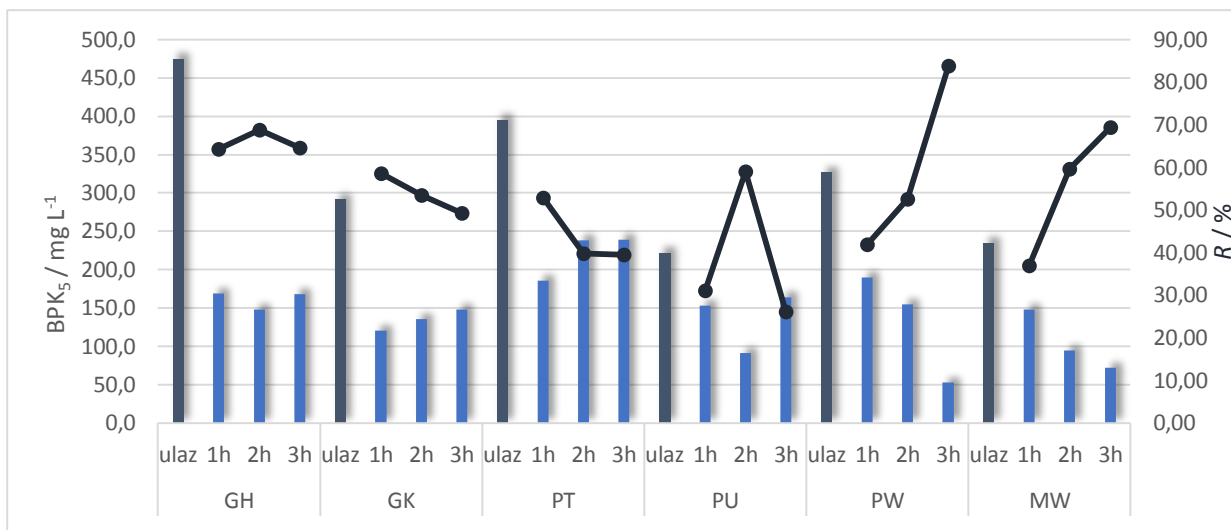


Slika 4.5. Smanjenje KPK i odgovarajući faktori separacije za ispitivane membrane

Obzirom na početne vrijednosti KPK ( $774 - 1181 mg L^{-1}$ ), za sve ispitivane membrane zabilježeno je značajno smanjenje. Nakon prvog sata UF membranske obrade vrijednosti KPK kretale su se u rasponu od 214 do 434  $mg L^{-1}$ , u drugom satu zabilježeno je smanjenje do

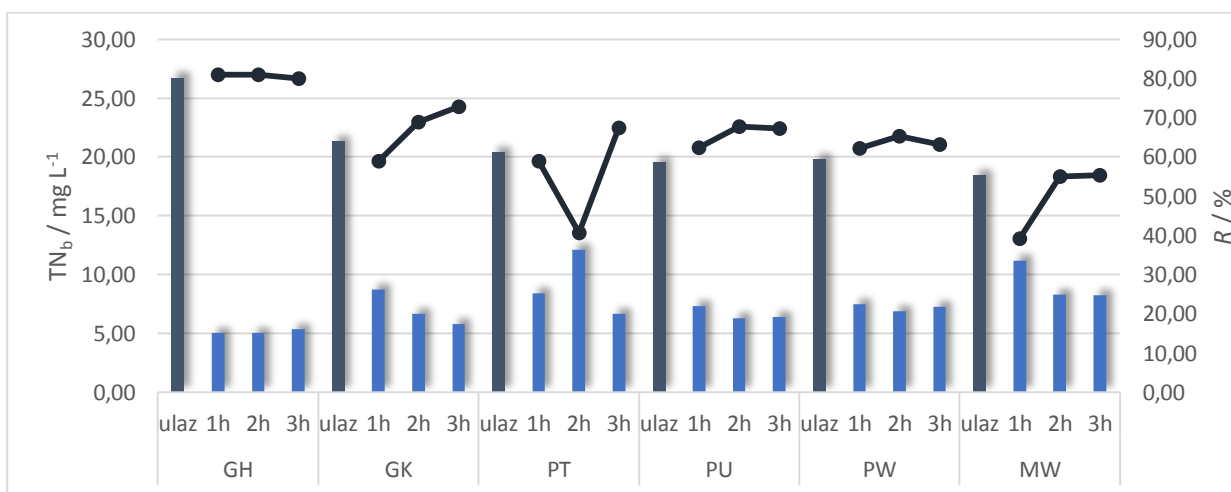
koncentracija od 207 do 525 mg L<sup>-1</sup>, a treći sat membranske obrade dao je rezultate od 201 do 480 mg L<sup>-1</sup>. Najboljom membranom u smanjenju KPK pokazala se GH membrana s vrijednostima faktora separacije većim od 80 %, dok su faktori separacije za sve ostale membrane bili u rasponu od 56,55 % do 76,82 %. Također, kod GH i GK membrane uočljiv je trend drastičnog smanjenja koncentracije KPK u prvom satu UF obrade nakon kojeg je uslijedila kontinuirana separacija bez značajnijeg porasta, odnosno pada vrijednosti faktora separacije. To se može pripisati činjenici da nije došlo do značajnijeg blokiranja membrana koje će biti detaljnije obrađeno u poglavlju 3.3. Za ostale membrane zabilježene su manje promjene u separaciji između prvog, drugog i trećeg sata obrade koja će postati izraženija kod uklanjanja BPK<sub>5</sub>, TN<sub>b</sub> i DOC-a. Iako su dobiveni rezultati za sve ispitivane membrane, uzimajući u obzir razliku u MWCO vrijednostima koja utječe na sve fizikalno-kemijske parametre i performansu membrana pa tako i KPK, i više nego zadovoljavajući, potrebno je uzeti u obzir i mogućnost postojanja većinskog dijela organskih tvari prisutnih u TOV-u u koloidnom obliku što je zasigurno utjecalo na povišene vrijednosti faktora separacije. Slična situacija zabilježena je i kod Sousa i sur.<sup>36</sup> koji su u svrhu obrade otpadne vode iz tvornice papira koristili polisulfonsku UF membranu od 10 kDa koja je po karakteristikama najbližnja ispitivanoj PW membrani s uspjehom smanjenja KPK od 54,36 %. Relativno visoka vrijednost smanjenja početne vrijednosti KPK pripisana je koloidnom obliku dispergiranih organskih tvari.

Promjena BPK<sub>5</sub> uslijed trosatne membranske obrade prikazana je na Slici 4.6. U prvom satu postignute su vrijednosti od 31,08 do 64,35 %, odnosno koncentracije su se kretale u rasponu od 121 – 190 mg L<sup>-1</sup>. Doseg separacije u drugom satu membranske obrade nije se mnogo razlikovao od prvog (31,08 – 64,35 %), dok je za treći sat iznosila 26,13 – 83,79 %. Kao i kod smanjenja KPK, najboljom se pokazala GH membrana (64,35 – 68,78 %) s ujedno i najravnomjernijim rasponom faktora separacije tokom trosatne obrade. Slično ponašanje pokazala je i GK membrana s uspjehom separacije od 49,32 do 58,56 %. Razlog tome pripisuje se manjim vrijednostima MWCO (2 kDa za GH, odnosno 3 kDa za GK) naspram drugih membrana što je zasigurno spriječilo izvjesno blokiranje i trenutačni značajni porast u faktoru separacije. Kod ostalih membrana zabilježena su izražajna odstupanja u faktorima separacije za drugi, odnosno treći sat obrade naspram prvobitne postignute *R* vrijednosti. Najveći porast u postotku separacije uočen je kod PW i MW membrane gdje su vrijednosti naglo skočile s 40 % na 70 %, odnosno 80 %. Veća MWCO vrijednost tih membrana (20; 50 kDa) rezultirala je ulaskom zagađivala u pore membrana, njihovim blokiranjem i posljedičnim naglim porastom *R* vrijednosti.

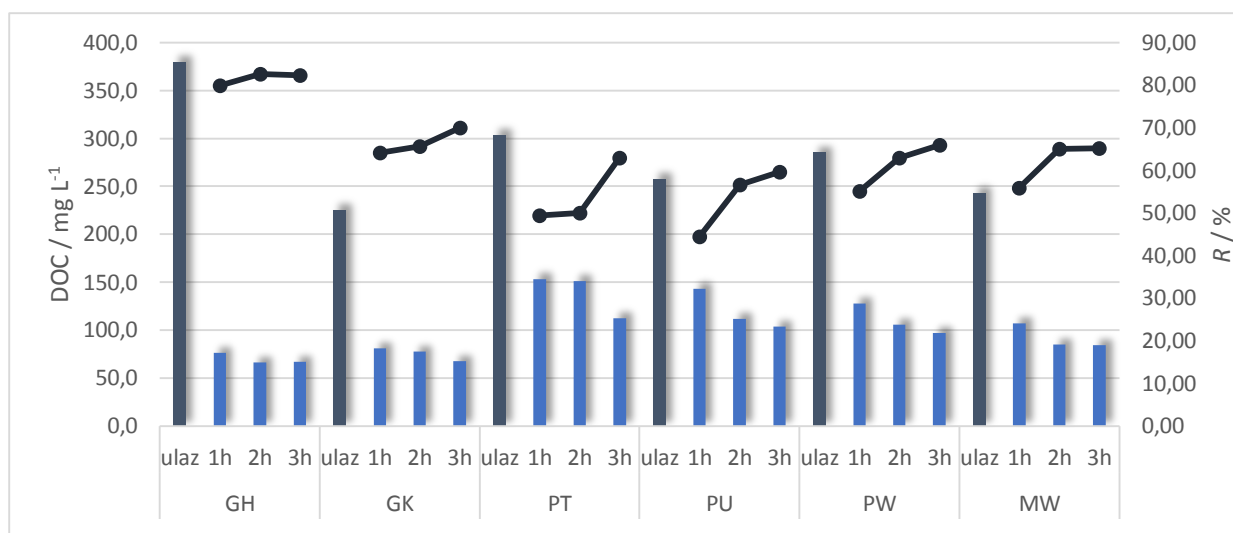


Slika 4.6. Smanjenje  $BPK_5$  i odgovarajući faktori separacije za ispitivane membrane

Slike 4.7. i 4.8. prikazuju smanjenje  $TN_{b-a}$  i DOC-a kroz trosatnu membransku obradu. Očekivano, GH membrana dala je najbolje rezultate sa separacijom  $TN_{b-a}$  većom od 80 % i DOC-a većom od 79,96 %. Također, kao i kod prethodnih ispitivanih parametara, za GH membranu uočena je najveća ujednačenost između dobivenih faktora separacije kroz provedeno trosatno ispitivanje. Najmanju učinkovitost smanjenja  $TN_{b-a}$  i DOC-a pokazala je MW membrana s rasponima koncentracija 8,23 – 11,20  $mg L^{-1}$  za  $TN_b$  i 55,93 – 65,25  $mg L^{-1}$  za DOC. Vrlo sličnom joj se pokazala i PW membrana pogotovo kod smanjenja DOC-a s konačnim koncentracijama permeata od 55,17 do 65,99  $mg L^{-1}$ . Niža separacijska moć i smanjenje vrijednosti ispitivanih parametara pripisuje se činjenici kako se radi o membranama s najnižim MWCO vrijednostima čime se još jedanput potvrđuje ključna uloga MWCO vrijednosti na ponašanje i izvedbu membrane.



Slika 4.7. Smanjenje  $TN_{b-a}$  i odgovarajući faktori separacije za ispitivane membrane



Slika 4.8. Smanjenje DOC-a i odgovarajući faktori separacije za ispitivane membrane

#### 4.2.3. Smanjenje obojenja i intenziteta obojenja

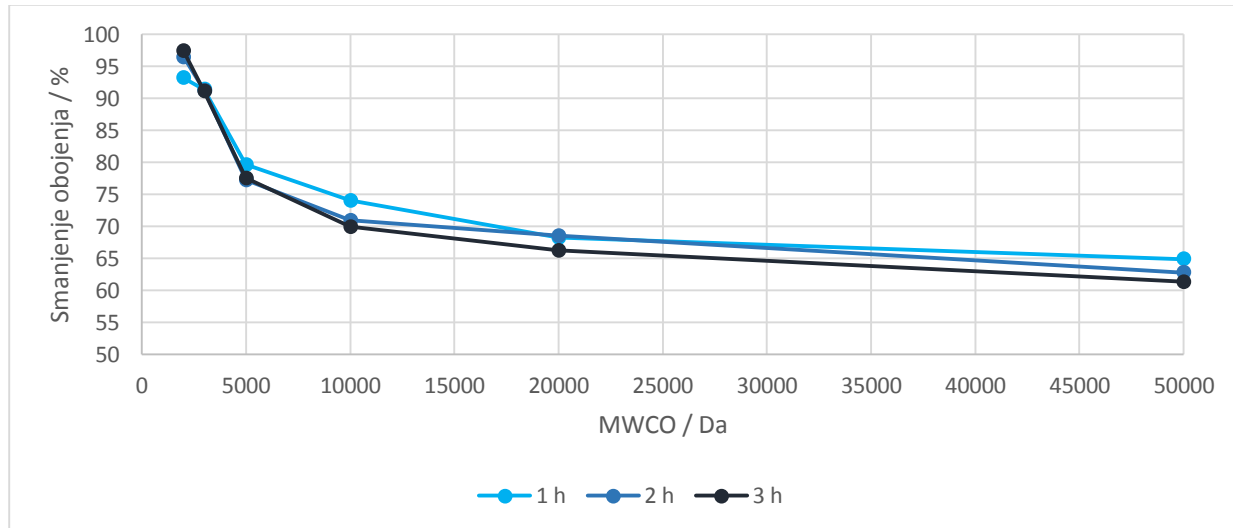
Spektrofotometrijska analiza uzorka TOV-a i permeata nakon svakog sata trosatne membranske obrade provedena je pri apsorbcijama od 436, 525 i 620 nm pri čemu je utvrđeno njihovo obojenje. Određivanjem površine ispod spektra od 340 do 900 nm dobiven je intenzitet obojenja. Tablica 4.3. prikazuje vrijednosti obojenja i intenziteta obojenja uzoraka TOV-a i permeata nakon trećeg sata ultrafiltracije ispitivanim membranama te pripadajuće faktore separacije. Obojenje TOV-a kretalo se između 0,156 i 0,234, a nakon 3 h membranske obrade od 0,00594 do 0,0887 što znači da je postotak uklanjanja obojenja iznosio od 55,58 % do 97,30 % za sve ispitivane membrane. Intenzitet obojenja TOV-a bio je u rasponu od 77,39 do 107,5, a permeata od 1,928 do 33,78 s postotkom uklanjanja od 56,35 % do 97,94 %.

Tablica 4.3. Obojenje i intenzitet obojenja TOV-a i UF permeata nakon 3 h UF obrade

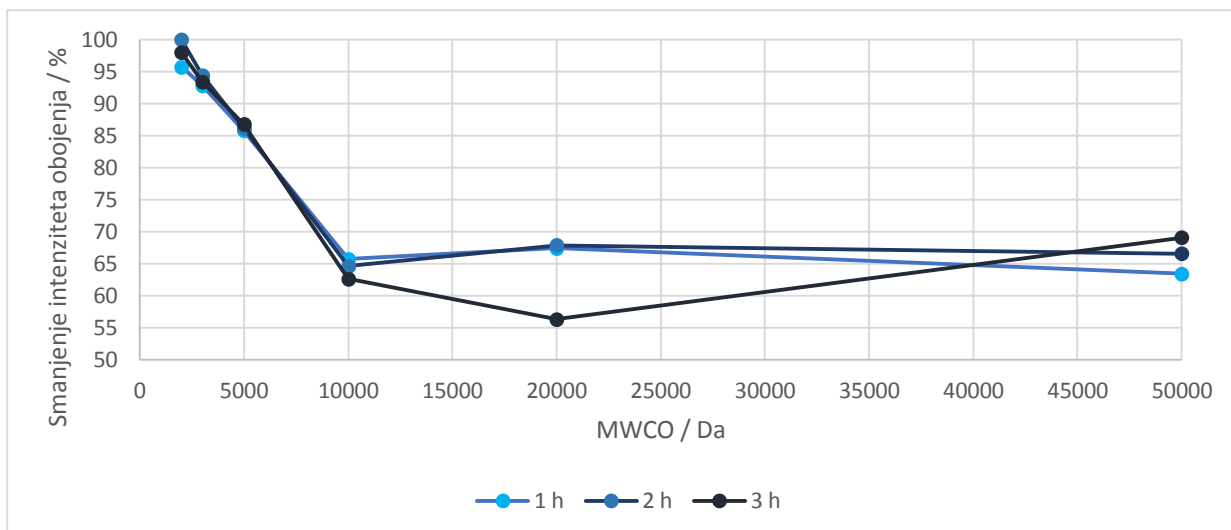
Membrana	Obojenje			Intenzitet obojenja		
	TOV	Permeat	R / %	TOV	Permeat	R / %
<b>GH</b>	0,220	0,00594	97,30	93,50	1,928	97,94
<b>GK</b>	0,234	0,0209	91,07	101,8	6,72	93,40
<b>PT</b>	0,226	0,0511	77,39	107,5	14,21	86,78
<b>PU</b>	0,156	0,0693	55,58	92,88	22,11	76,20
<b>PW</b>	0,225	0,0749	66,71	77,39	33,78	56,35
<b>MW</b>	0,231	0,0887	61,60	87,18	26,98	69,05

Kao i kod smanjenja ispitivanih fizikalno-kemijskih parametara, GH membrana pokazala se najboljom s najvećom sposobnošću uklanjanja obojenja i smanjenja intenziteta obojenja realnog uzorka TOV-a. Vrijednosti smanjenja obojenja za GH membranu tokom trostatne obrade iznosile su između 93,18 % i 97,30 %, a smanjenja intenziteta do 97,94 %. Visoku učinkovitost pokazala je i GK membrana s vrijednostima > 90 % za oba parametra, dok su se vrijednosti za ostale ispitivane membrane kretale između 55,58 % i 77,39 % u slučaju smanjenja obojenja, odnosno 56,35 % i 86,78 % kada se radi o smanjenju intenziteta obojenja.

Slika 4.9. prikazuje grafički prikaz smanjenja obojenja, a Slika 4.10. intenziteta obojenja u ovisnosti o MWCO ispitivanih membrana za sva tri sata membranske obrade. Ono što se može uočiti iz Slike 4.9. i Slike 4.10., a potvrđeno je i vrijednostima navedenim u Tablici 4.3., jest činjenica da porastom MWCO vrijednosti od 2 kDa do 50 kDa pada smanjenje obojenja i intenziteta obojenja. Iznimka je PW membrana koja je kod smanjenja intenziteta obojenja pokazala slabiju učinkovitost (56,35 %) nego MW membrana (69,05 %). Naveden slučaj najvjerojatnije je rezultat analitičke pogreške obzirom da MW membrana sadrži veće pore te se za nju očekuje manja efikasnost.

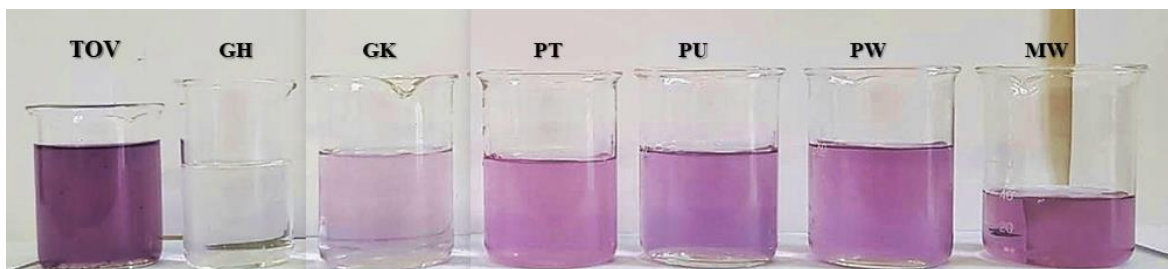


Slika 4.9. Ovisnost smanjenja obojenja o MWCO ispitivanih membrana



4.10. Ovisnost smanjenja intenziteta obojenja o MWCO ispitivanih membrana

Na Slici 4.11. prikazani su uzorci TOV-a i permeata nakon 3 h obrade za svaku ispitivanu membranu. Obzirom na transparentnost i ne obojenost permeata dobivenog GH membranom još jednom se potvrđuje njezina najbolja efikasnost.



Slika 4.11. Uzorci TOV-a i permeata (3 h) za svaku ispitivanu membranu

### 4.3. Blokiranje membrana

Promjena u efikasnosti membranskog procesa, koja nerijetko znači smanjenje kvalitete permeata, uglavnom je rezultat blokiranja membrana. Kako bi se u ovom radu razumjele promjene do kojih dolazi tijekom trosatne membranske obrade, i koje su dosad opisane kao razlike u faktorima separacija između prvog, drugog i trećeg sata rada, praćeno je smanjenje membranskog fluksa i okarakterizirana je površina membrana.



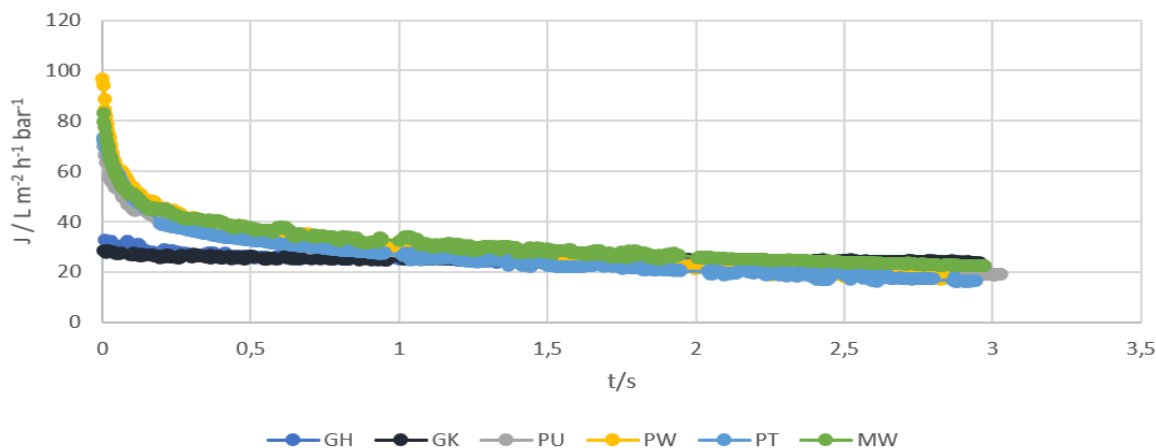
### 4.3.1. Protok UF membrana

Za utvrđivanje performansi ispitivanih membrana potrebno je definirati faktor zadržavanja i protok permeata. Faktori zadržavanja za pojedine promatrane parametre prikazani su u prethodnim poglavljima, dok će ovaj dio rada biti usmjeren na tumačenje permeabilnosti ispitivanih membrana. U tu svrhu uspoređena je permeabilnost za demineraliziranu vodu i otpadnu vodu tijekom 3 h obrade (Slika 4.12.) te normaliziran protok za sve proučavane membrane (Slika 4.13.)

Neposredno nakon stabilizacije fluksa membrana određena je permeabilnost demineralizirane vode (Tablica 4.4.). Vidljivo je kako je permeabilnost vode najmanja za GH membranu s iznosom od  $3,924 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ , dok je najveću permeabilnost pokazala MW membrana s vrijednošću od  $130 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ . Može se zaključiti kako permeabilnost vode raste s porastom MWCO vrijednosti membrana. Trenutni pad permeabilnosti membrana zabilježen je s početkom obrade TOV-a (Slika 4.12). Još jednom, GH i GK membrana pokazale su najbolju performansu najmanjim padom permeabilnosti u iznosu od 24,8 % i 31,3 %. S povećanjem MWCO membrana uslijedile su veće vrijednosti pada protoka i to redom: 45,8 % za PT, 53,0 % za PU, 55,7 % za PW i 58,9 % za MW. Također, početni pad kod GH i GK membrana karakterizirao je linearnošću, dok je kod ostalih uočljivo eksponencijalno smanjenje permeabilnosti. Li i sur.<sup>37</sup> objasnili su međuodnos smanjenja protoka s povećanjem veličine pora membrana. Kako se proces membranske separacije odvija, dolazi do povećanja koncentracije separiranih tvari u retentatu. Brže formiranje koncentracijske polarizacije povezana je s većom veličinom pora. Također, veća veličina pora membrana olakšava ulazak čestica u iste što dovodi do vjerojatnijeg membranskog blokiranja.

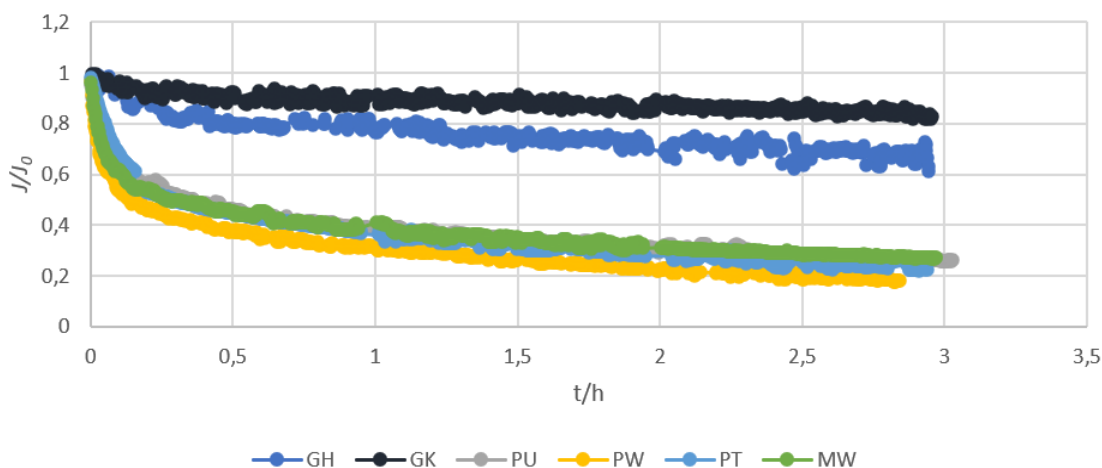
**Tablica 4.4.** Permeabilnost vode ispitivanih UF membrana

	<b>GH</b>	<b>GK</b>	<b>PT</b>	<b>PU</b>	<b>PW</b>	<b>MW</b>
<b>J / L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup></b>	3,924	7,499	33,75	77,46	109,1	130,4



Slika 4.12. Permeabilnost ispitivanih UF membrana

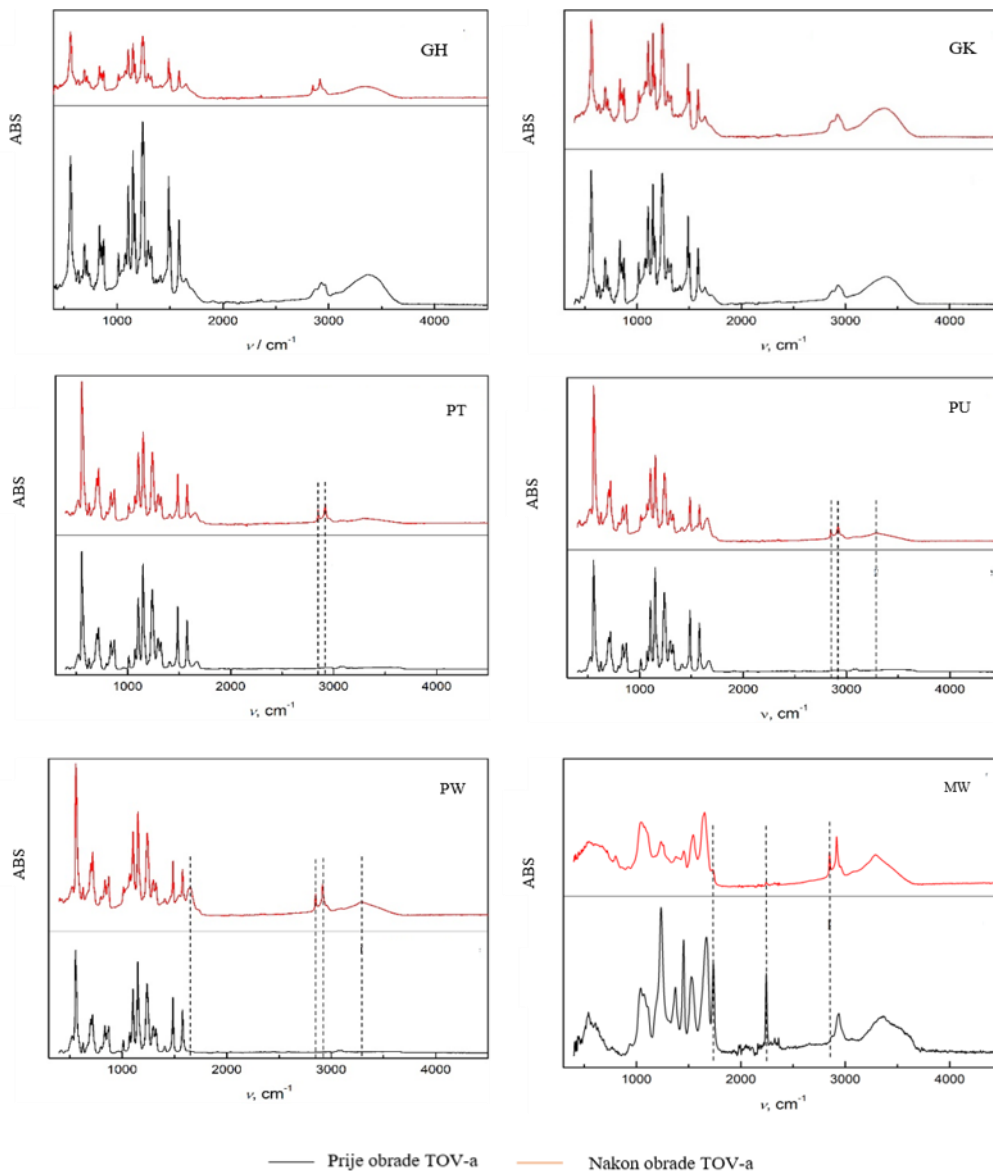
Normalizirani protok ispitivanih UF membrana prikazan je na Slici 4.13. Najmanji pad normaliziranog protoka prisutan je kod GH i GK membrane. Relativno linearno smanjenje karakteristično je za obje membrane s padom vrijednosti oko 20 % za GH i 10 % za GK membranu za sva tri sata obrade. Blago smanjenje normaliziranog protoka ovih membrana može se pripisati odsustvu značajnijeg fenomena membranskog blokiranja. Navedenu tvrdnju potkrjepljuju snimljeni FTIR spektri prikazani na Slici 4.14. Usporedbom spektra GH i GK membrana prije i nakon obrade TOV-a vidljivo je nepostojanje novih pikova što potvrđuje činjenicu kako nije došlo do adsorpcije otopljenih tvari.



Slika 4.13. Normalizirani protok ispitivanih UF membrana

Za razliku od ispitivanih membrana s najmanjim vrijednostima MWCO-a, PT, PU, PW i MW su pokazale drastičan trenutni pad normaliziranog protoka u prvih 15 min obrade i to u

vrijednosti od 50 do 55 % koji je do kraja obrade dostigao smanjenje od 75 do 80 %. Eksponecijalni pad navedenih membrana vjerojatno je rezultat većih MWCO vrijednosti. Stoga, membranama s većim MWCO olakšan je ulazak otopljenih tvari u pore što povećava vjerojatnost adsorpcije tvari na stjenke pora. Isti slučaj većeg pada normaliziranog protoka membrana s većim vrijednostima MWCO zabilježili su i Li i sur.<sup>38</sup>. Činjenica da je adsorpcija vjerojatnija za PT, PU, PW i MW potvrđena je sa strane FTIR spektra također prikazanih na Slici 4.14. Novi pikovi nakon membranske obrade uočeni su kod sve četiri ispitivane membrane i to redom: za PT dva nova signala pri 2849 i 2917  $\text{cm}^{-1}$ , za PU tri pri 2849, 2917 i 3295  $\text{cm}^{-1}$  i četiri nova za PW membranu pri 1650, 2849, 2917 i 3295  $\text{cm}^{-1}$ . Za MW membranu nakon obrade TOV-a zabilježen je jedan novi pik (2848  $\text{cm}^{-1}$ ) i odsustvo dva pri 1726 i 2242  $\text{cm}^{-1}$ . Signali pri 2849 i 2917  $\text{cm}^{-1}$  upućuju na vibraciju C-H skupine i, kao takvi, prisutni su kod sve četiri membrane. Nakon obrade TOV-a, za PU i PW membranu karakteristične su nove vibracije O-H skupine (3295  $\text{cm}^{-1}$ ), dok novi signal pri 1650  $\text{cm}^{-1}$  u slučaju PW membrane upućuje na stvaranje nove C=C veze. Odsustvo pikova na FTIR spektru nakon membranske obrade detaljno je obrazloženo u radu Racar i sur.<sup>39</sup> Naime, ono direktno upućuje na formaciju kolača na membranskoj površini koje blokira detekciju karakterističnih veza prilikom snimanja FTIR spektra. Stoga, kao dominantni mehanizam za MW membranu može se smatrati formiranje kolača na membranskoj površini, dok je za PT, PU i PW membranu blokiranje pora adsorpcijom tvari uzrokovalo naglo smanjenje protoka permeata. Uzimajući u obzir sve navedeno, može se zaključiti kako je blokiranje pora bilo izražajnije kod membrana s većim MWCO vrijednostima.



Slika 4.14. FTIR spektri ispitivanih UF membrana prije i nakon membranske obrade

#### 4.4. Utjecaj tlaka na uspješnost membranske obrade

Primjena odgovarajućih radnih parametara poput tlaka i temperature igra kritičnu ulogu u efikasnosti membranskog procesa. Točnije, promjena operativnih uvjeta i optimizacija istih može značajno doprinijeti uspješnosti membranske obrade.<sup>40</sup> U ovome djelu rada proučavan je utjecaj promjene radnog tlaka na promjenu promatranih fizikalno-kemijskih parametara, obojenja i intenziteta obojenja te njegov utjecaj na efekt membranskog blokiranja. Za navedeno ispitivanje izabrane su GH i GK membrane zbog najbolje postignutih rezultata. Dosadašnji rad s GH i GK membranom provodio se pri 10 bar, odnosno 5 bar, kako je propisano od strane

proizvođača kao optimalni radni tlak. U svrhu proučavanja utjecaja promjene tlaka na efikasnost membranskog procesa radni tlak je povećan na 15 bar za GH membranu i 10 bar za GK membranu. Odras promjene tlaka na glavne ispitne parametre poput KPK, BPK<sub>5</sub>, DOC, TN<sub>b</sub>, provodnosti, smanjenje obojenja i intenziteta obojenja te membranski fluks dan je u nastavku rada.

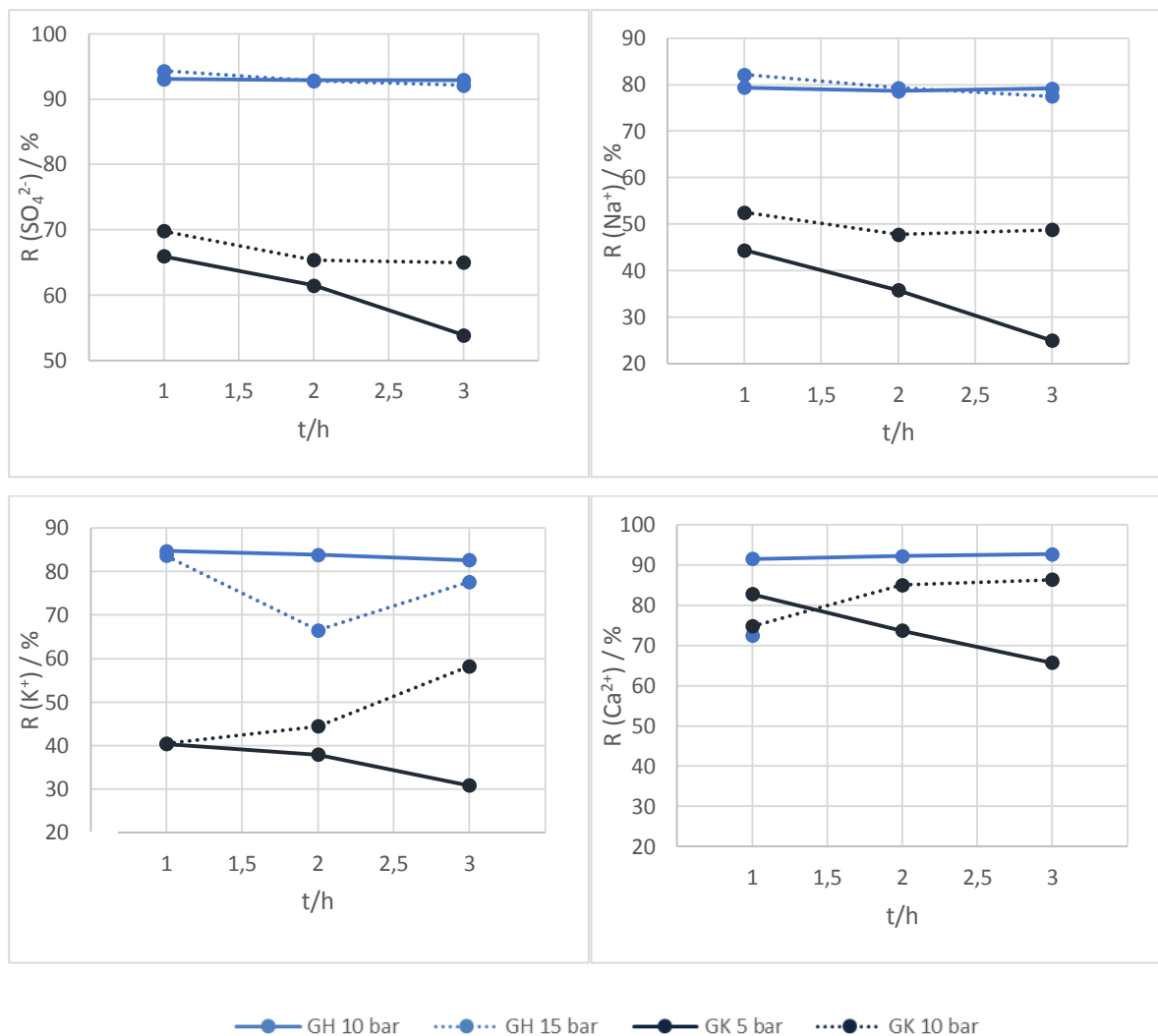
#### 4.4.1. Utjecaj tlaka na fizikalno-kemijske parametre

U Tablici 4.5. prikazane su vrijednosti ispitivanih fizikalno-kemijskih parametara radi usporedbe produktivnosti rada GH i GK membrana pri različitim tlakovima. Za GH membranu zapažen je manji porast u smanjenju KPK vrijednosti. Naime, pri 10 bar raspon faktora separacije iznosio je 79,78 – 80,70 %, dok se u radu pri 15 bar povećao za otprilike 5 % (82,69 – 84,50 %). Za BPK<sub>5</sub> i DOC povišenje radnog tlaka nije doprinijelo boljoj separaciji, štoviše, vrijednosti su ostale u istom rangu, dok je manje smanjenje u učinkovitosti rada GH membrane uočeno kod uklanjanja TN<sub>b</sub>-a s padom vrijednosti separacija s 81 % na 71,50 – 73,82 %. U slučaju GK membrane također je zabilježen varijabilni utjecaj povišenja tlaka na ispitivane parametre. Povoljan utjecaj rada GK membrane pri 10 bar zapažen je isključivo kod uklanjanja DOC-a s povećanjem separacije za 13,31 – 15,84 %. Za KPK, BPK<sub>5</sub> i TN<sub>b</sub> nije zapažena značajnija promjena. Slična situacija opisana je i u radu Wu i sur.<sup>41</sup> gdje je također zabilježeno značajnije smanjenje KPK vrijednosti, dok na ostale ispitivane parametre promjena tlaka nije imala prevelik utjecaj. Stoga, navedeni fenomen povećanog smanjenja nekih ispitivanih fizikalno-kemijskih parametara s povećanjem radnog tlaka može se pripisati posljedičnom izražajnijem blokiranju pora i stvaranja debljeg sloja kolača.

**Tablica 4.5.** Fizikalno-kemijski parametri dobiveni ultrafiltracijom GH i GK membrana pri različitim tlakovima

		$R_{KPK}$	$R_{BPK5}$	$R_{TNb}$	$R_{DOC}$
		%			
GH 10 bar	1 h	80,70	64,35	81,00	79,96
	2 h	80,24	68,78	81,00	82,58
	3 h	79,78	64,56	80,00	82,37
GH 15 bar	1 h	84,37	62,24	71,50	73,91
	2 h	82,69	69,73	73,82	81,93
	3 h	84,50	63,61	73,18	83,10
GK 5 bar	1 h	75,32	58,56	58,92	64,07
	2 h	76,12	53,42	68,87	65,57
	3 h	76,82	49,32	72,86	69,93
GK 10 bar	1 h	70,57	45,02	66,92	73,91
	2 h	74,29	36,80	64,15	81,93
	3 h	76,99	57,14	66,47	83,10

Utjecaj promjene tlaka na električnu provodnost, odnosno postotak smanjenja  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  i  $K^+$  prikazan je na Slici 4.15. Kod GH membrane s povišenjem tlaka nije došlo do većih promjena u koncentracijama navedenih iona u permeatu osim kod uklanjanja  $K^+$  gdje je uočen pad vrijednosti faktora separacije nakon prvog sata obrade. Pad u postotku uklanjanja je vrlo vjerojatno posljedica slabijeg blokiranja GH membrane pri 15 bar. Također, treba se uzeti u obzir i veličina  $K^+$  iona koja zasigurno nije odmogla u smanjenju učinkovitosti separacije pri višem tlaku. Nadalje, za utjecaj tlaka na postotak smanjenja  $Ca^{2+}$  nisu priloženi podaci zbog vjerojatne eksperimentalne pogreške. Dobivene vrijednosti slažu se s rezultatima navedenim za ispitivane fizikalno-kemijske parametre i potvrđuju vrlo slab utjecaj tlaka na performansu GH membrane. Za GK membranu uočen je porast u smanjenju svih promatranih iona i to redom: za  $SO_4^{2-}$  3,84 – 11,13 %,  $Ca^{2+}$  11,29 – 20,67 %,  $Na^+$  8,11 – 23,84 % i  $K^+$  6,51 – 27,38 %. U usporedbi s GH membranom, povišenje radnog tlaka GK membrane povoljno je utjecalo na smanjenje električne provodnosti TOV-a.

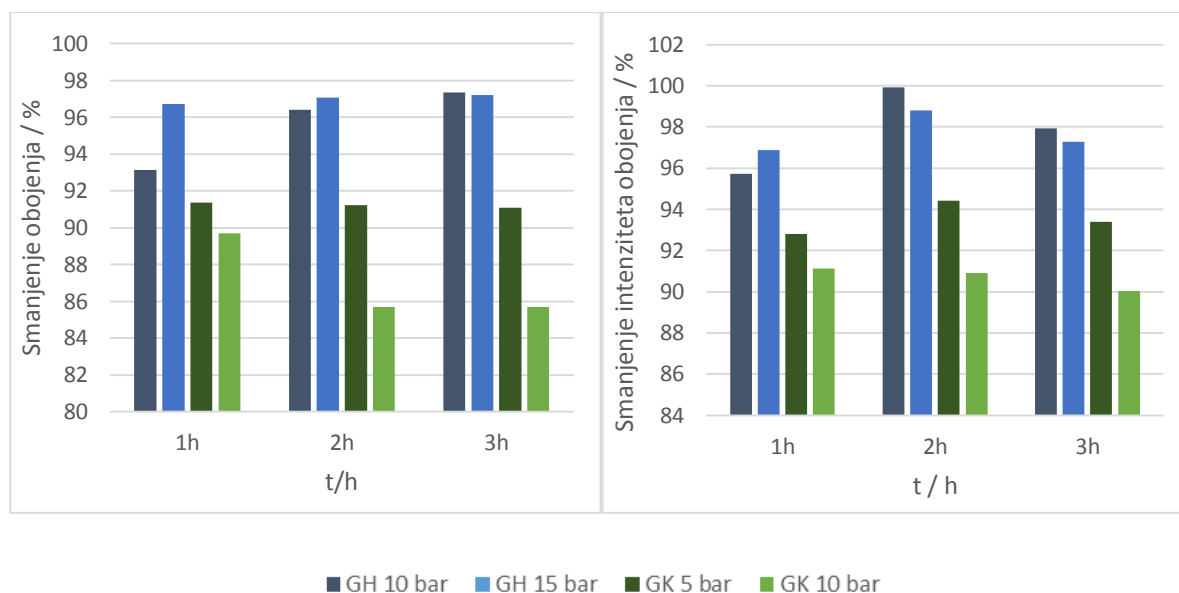


Slika 4.15. Utjecaj promjene radnog tlaka GH (10 i 15 bar) i GK (5 i 10 bar) membrane na smanjenje  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  i  $K^+$

#### 4.4.2. Utjecaj tlaka na smanjenje obojenja i intenziteta obojenja

Slika 4.16. prikazuje postotak smanjenja obojenja i intenziteta obojenja TOV-a obradom GH i GK membranom pri različitim tlakovima. Kada se radi o smanjenju obojenja vidljivo je kako utjecaj promjene tlaka na uspješnost GH membrane nije previše značajan. U prvom satu obrade zabilježen je porast uklanjanja obojenja za otprilike 3,5 % koji se u druga dva sata membranske obrade gotovo izjednačio s postotkom smanjenja obojenja pri obradi od 10 bar. Za GK membranu uočen je pad u vrijednosti smanjenja obojenja od 6 % naspram obrade pri 5 bar. Za smanjenje intenziteta obojenja dobiveni su slični rezultati. Rad GH membrane i dalje karakterizira konstantnost u postotku smanjenja tijekom 3 h obrade bez utjecaja povišenja radnog tlaka, dok je za GK membranu ponovo zabilježen manji pad. Naime, vrijednosti

zmanjenja intenziteta obojenja pri 5 bar su se kretale u rasponu od 92,81 do 94,41 %, dok je pri radu s 10 bar prosječna vrijednost smanjenja intenziteta iznosila 86 %. Manje promjene u učinkovitosti rada GK membrane kada se radi o uklanjanju bojila mogu se pripisati stvaranja kolača na površini membrane uzrokujući blokiranje iste.



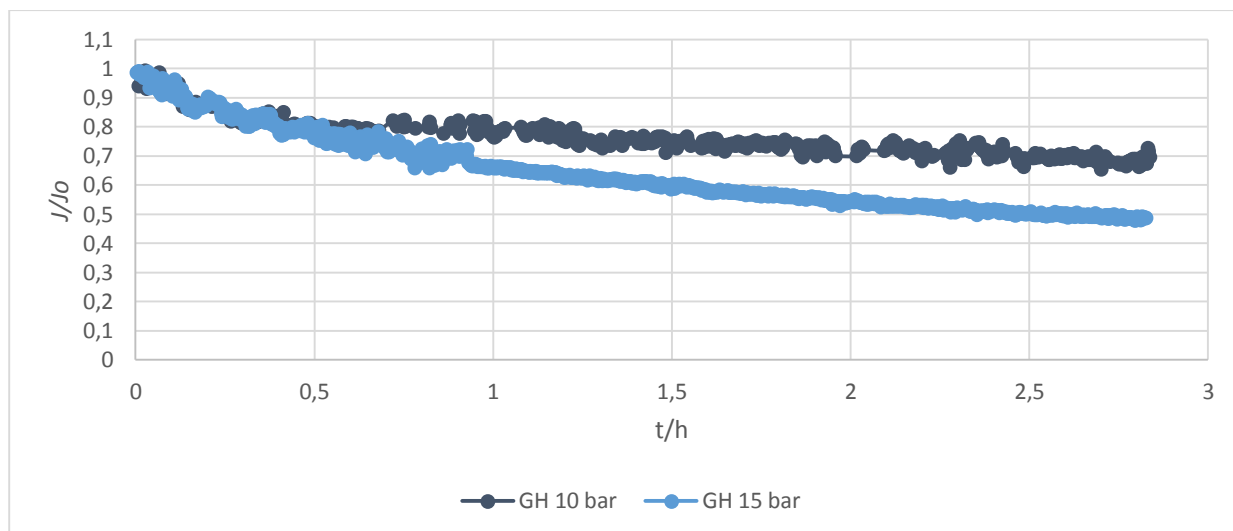
*Slika 4.16. Smanjenje obojenja i intenziteta obojenja TOV-a prilikom obrade GH i GK membranom pri različitim tlakovima*

#### 4.4.3. Utjecaj tlaka na protok UF membrana

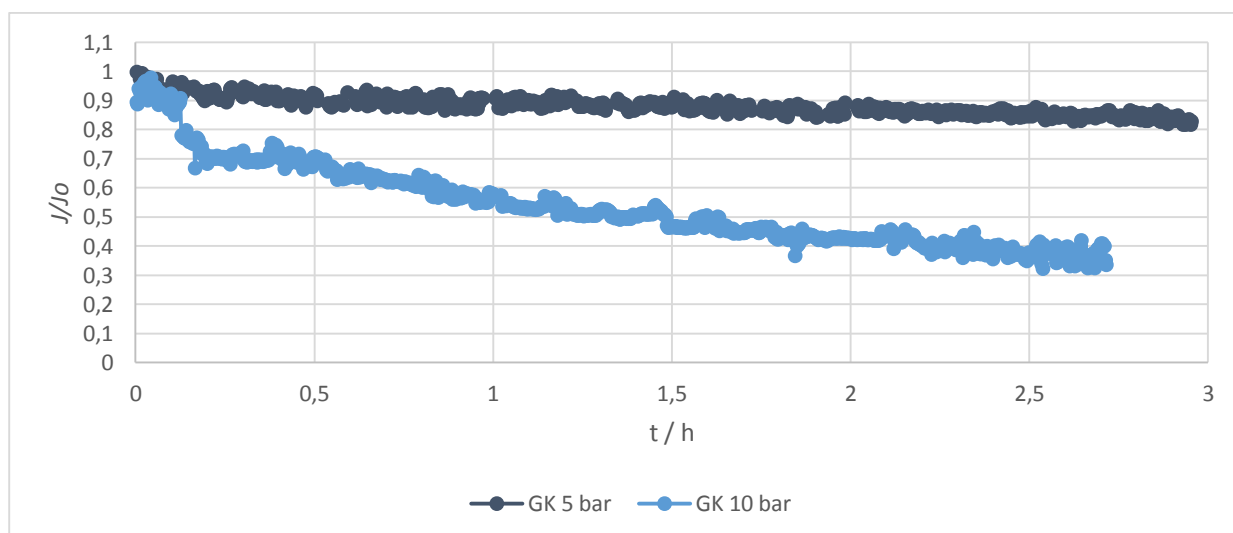
Kakav je točno utjecaj promjene radnog tlaka GH i GK membrane bio na permeabilnost ispitivanih membrana i posljedično blokiranje može se vidjeti iz normaliziranih flukseva membrana na Slici 4.17. i 4.18. Dok je za GH membranu pri 10 bar uočen blagi linearni pad normaliziranog fluksa, kod 15 bar taj pad je imao više oblik krivulje s puno većim smanjenjem protoka. Razlika u normaliziranim fluksevima GH membrane pri 10 i 15 bar iznosila je 37 %. GK membrana pokazala je veću osjetljivost rada pri višem tlaku te je uočen pad fluksa od 66 % naspram onog pri 5 bar. Veći pad može se pripisati većoj MWCO vrijednosti navedene membrane. Naime, razlog tome leži u činjenici da pri višem tlaku viši je i protok i permeabilnost membrane zbog povećanja volumena pora i otvaranja novih. Veće pore olakšavaju akumulaciju tvari u njima što povećava mogućnost membranskog blokiranja što se očituje kroz normalizirani fluks u obliku njegova smanjenja.<sup>37,38</sup> Iz navedenog, vidljiv je negativan utjecaj povećanja radnog tlaka na protok i membransko blokiranje GH i GK membrane. Točnije, radom



pri višim tlakovima uočene su veće vrijednosti u padu normaliziranog fluksa za obje membrane što je dovelo do zaključka kako je s povećanjem tlaka membransko blokiranje izraženije.<sup>42</sup> Također, obzirom da su za GK membranu uočene veće promjene može se reći da je taj negativan utjecaj izraženiji s većom vrijednošću MWCO membrana.



Slika 4.17. Normalizirani fluks GH membrane pri 10 i 15 bar



Slika 4.18. Normalizirani fluks GK membrane pri 5 i 10 bar

## 5. Zaključak

Cilj ovog rada bio je odrediti učinkovitost UF-a u obradi TOV-a sa šest UF membrana (GH, GK, PT, PU, PW i MW) različitih MWCO vrijednosti (2-50 kDa) prateći značajne fizikalno-kemijske parametre, smanjenje obojenja i intenziteta obojenja te utjecaj tlaka i blokiranje membrana. Iz dobivenih rezultata provedenog istraživanja može se zaključiti sljedeće:

- Za sve ispitivane UF membrane zabilježena je gotovo potpuna redukcija mutnoće ( $R > 99 \%$ ), dok je u slučaju provodnosti uočena korelacija između MWCO vrijednosti ispitivanih membrana i smanjenja provodnosti. Smanjenjem MWCO vrijednosti zabilježen je porast smanjenja provodnosti, pa je tako visokoučinkovito smanjenje provodnosti uočeno kod GH membrane ( $> 77,18 \%$ ), a najslabije kod MW membrane ( $< 12,94 \%$ ).
- Ista korelacija između faktora separacije i MWCO vrijednosti bila je prisutna i kod određivanja smanjenja KPK,  $BPK_5$ ,  $TN_b$ -a i DOC-a. Najboljom u uklanjanju zagađivala i postizanju  $R$  vrijednosti većih od  $80 \%$  u slučaju KPK,  $TN_b$ - a i DOC-a pokazala je GH membrana (2 kDa), a najlošije rezultate dala je MW membrana sukladno pripadajućoj najvećoj MWCO vrijednosti (50 kDa).
- Smanjenje obojenja i intenziteta obojenja je također pokazalo trend povećanja  $R$  vrijednosti sa smanjenjem MWCO vrijednosti membrana. Tako je najbolje uklanjanje obojenja i smanjenje intenziteta obojenja ostvareno s GH i GK membranom ( $91,10 - 97,29 \%$  i  $91,62 - 99,39 \%$ ), dok se MW membrana ponovno pokazala najslabijom u ostvarenim vrijednostima ( $61,53 - 64,98 \%$  i  $63,44 - 68,54 \%$ ).
- Usporedno s graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari (Pravilnik o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda, Zakon o vodama (NN, 66/2019), Prilog 1) permeat dobiveni obradom GH membranom zadovoljava sve standarde uz ispitivane fizikalno-kemijske, organske i anorganske pokazatelje (pH, obojenje, KPK,  $BPK_5$ , sulfate) za emisiju u površinske vode i sustav javne odvodnje. Za GK i PT membrane nije zadovoljen uvjet obezbojenosti efluenta, dok ostale membrane nisu zadovoljile graničnu emisijsku vrijednost sulfata ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ).

- Vrijednosti normaliziranog fluksa pokazale su kako je blokiranje membrana bilo izraženije kod membrana s većim MWCO vrijednostima.
- Značajnije promjene u efikasnosti GH i GK membrane s povećanjem radnog tlaka nisu zabilježene. Kod GK membrane uočeno je manje povišenje  $R$  vrijednosti prilikom uklanjanja zagađivala (5,5 % – 18,57 %), dok je u slučaju smanjenja obojenja i intenziteta obojenja učinkovitost GK membrane porasla za otprilike 6 %.

## 6. Literatura

1. Lafi, R., Gzara, L., Lajimi, R. H., Hafiane, A. (2018). Treatment of textile wastewater by a hybrid ultrafiltration/electrodialysis process. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 132, 105-113.
2. Senthil Kumar, P., & Saravanan, A. (2017). Sustainable wastewater treatments in textile sector. *Sustainable Fibres and Textiles*, Woodhead Publishing, Sawstone, pp. 323–346.
3. Paździor, K., Bilińska, L., & Ledakowicz, S. (2018). A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 376, 120597.
4. Dilaver, M., Hocaoglu, S. M., Soydemir, G., Dursun, M., Keskinler, B., Koyuncu, İ., & Ağtaş, M. (2018). Hot wastewater recovery by using ceramic membrane ultrafiltration and its reusability in textile industry. *Journal of Cleaner Production*, 171, 220–233.
5. Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., Pandit, A. B. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches, *Journal of Environmental Management*, 182, 351-366.
6. Ceretta, M. B., Vieira, Y., Wolski, E. A., Foletto, E. L., & Silvestri, S. (2020). Biological degradation coupled to photocatalysis by ZnO/polypyrrole composite for the treatment of real textile wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 35, 101230.
7. Durotoye, T. O., Adeyemi, A. A., Omole, D. O., & Onakunle, O. (2018). Impact assessment of wastewater discharge from a textile industry in Lagos, Nigeria. *Cogent Engineering*, 5(1), 1–11.
8. Gutierrez-Bouzan, C., Lopez-Grimau, V., Vilaseca, M. (2013), *Dyeing: Processes, techniques and Applications*, Chapter 13: New trends in textile wastewater treatments, Nova Science, Barcelona.
9. Thamaraiselvan, C., & Noel, M. (2015). Membrane Processes for Dye Wastewater Treatment: Recent Progress in Fouling Control. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(10), 1007–1040.
10. Višić, K. (2015), Problematika zbrinjavanja i pročišćavanja otpadnih voda – zakonski propisi, *Tekstil*, 64, 109-121.
11. Barredo-Damas, S., Alcaina-Miranda, M. I., Bes-Piá, A., Iborra-Clar, M. I., Iborra-Clar, A., & Mendoza-Roca, J. A. (2010). Ceramic membrane behavior in textile wastewater ultrafiltration. *Desalination*, 250(2), 623–628.

12. Isik, Z., Arikan, E. B., Bouras, H. D., & Dizge, N. (2019). Bioactive ultrafiltration membrane manufactured from *Aspergillus carbonarius* M333 filamentous fungi for treatment of real textile wastewater. *Bioresource Technology Reports*, 5, 212 – 219.
13. Košutić, K. (2014) Membranske tehnologije obrade vode, Zbirka nastavnih tekstova, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
14. Koyuncu, I., Sengur, R., Turken, T., Guclu, S., & Pasaoglu, M. E. (2015). Advances in water treatment by microfiltration, ultrafiltration, and nanofiltration. *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment*, Woodhead Publishing Series in Energy, Cambridge, pp.83–128.
15. Sadr, S. M. K., & Saroj, D. P. (2015). Membrane technologies for municipal wastewater treatment. *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment*, Woodhead Publishing Series in Energy, Elsevier, pp.443–463.
16. Pal, P. (2017). *Water Treatment by Membrane-Separation Technology*. Industrial Water Treatment Process Technology, Butterworth-Heinemann, Oxford, pp. 173–242.
17. Abdullah, N., Rahman, M. A., Dzarfan Othman, M. H., Jaafar, J., & Ismail, A. F. (2018). Membranes and Membrane Processes. *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*; Basile, A., Mozia, S., Molinari, R., Eds. Elsevier, Amsterdam Chapter 2, pp. 45–70.
18. Xiao, L.-S. (2017). Membrane-Based Separation. *Membrane-Based Separations in Metallurgy*, Elsevier, Amsterdam, pp.19–55.
19. Moslehyani, A., Ismail, A. F., Matsuura, T., Rahman, M. A., & Goh, P. S. (2019). Recent Progresses of Ultrafiltration (UF) Membranes and Processes in Water Treatment. *Membrane Separation Principles and Applications*, Elsevier, Amsterdam, pp. 85–110.
20. Cheremisinoff, N. P. (2002). Membrane Separation Technologies. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*, Butterwofih-Heinemann, Woburn, pp. 335–371.
21. <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/ultrafiltracija.pdf> (pristup 5.5.2020)
22. Bilan M., (2017). Projekt postrojenja za obradu sirove jezerske vode, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Diplomski rad.
23. Tang, C., & Chen, V. (2002). Nanofiltration of textile wastewater for water reuse. *Desalination*, 143(1), 11–20.
24. Ma, X., Chen, P., Zhou, M., Zhong, Z., Zhang, F., & Xing, W. (2017). Tight Ultrafiltration Ceramic Membrane for Separation of Dyes and Mixed Salts (both NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in Textile Wastewater Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(24), 7070–7079.

25. Unlu, M., Yukseler, H., & Yetis, U. (2009). Indigo dyeing wastewater reclamation by membrane-based filtration and coagulation processes. *Desalination*, 240(1-3), 178–185.
26. Jiang, M., Ye, K., Deng, J., Lin, J., Ye, W., Zhao, S., & Van der Bruggen, B. (2018). Conventional ultrafiltration as effective strategy for dye/salt fractionation in textile wastewater treatment. *Environmental Science & Technology*, 52(18), 10698-10708.
27. M. Liu, Z. Lu, Z. Chen, S. Yu, C. Gao, Comparison of reverse osmosis and nanofiltration membranes in the treatment of biologically treated textile effluent for water reuse, *Desalination* 281 (2011) 372–378.
28. Caglar Cinperi, N., Ozturk, E., Ozgu Yigit, N., & Kitis, M. (2019). Treatment of woolen textile wastewater using membrane bioreactor, nanofiltration and reverse osmosis for reuse in production processes. *Journal of Cleaner Production*, 223, 837 - 848.
29. Buscio, V., Crespi, M., & Gutiérrez-Bouzán, C. (2015). Application of PVDF ultrafiltration membranes to treat and reuse textile wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 57(18), 8090–8096.
30. Gomathi E., Rathika G., Santhini E. (2016) Physico-Chemical parameters of textile dyeing effluent and its impacts with casestudy. *International Journal of Research in Chemistry and Environment*, 7(1), 17-24.
31. R Ananthashankar, A. G. (2013). Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 05(01), 1 – 18 .
32. Yaseen, D.A., Scholz, M. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, 1193-1226.
33. [https://extension.uga.edu/publications/detail.html?number=C992&title=Understanding%20Laboratory%20Wastewater%20Tests:%20I.%20ORGANICS%20\(BOD,%20COD,%20TOC,%20O&G\)](https://extension.uga.edu/publications/detail.html?number=C992&title=Understanding%20Laboratory%20Wastewater%20Tests:%20I.%20ORGANICS%20(BOD,%20COD,%20TOC,%20O&G)) (pristup 22.7.2020)
34. Nqombolo, A., Mpupa, A., Moutloali, R. M., & Nomngongo, P. N. (2018). Wastewater Treatment Using Membrane Technology. *Wastewater and Water Quality*, IntechOpen, Johannesburg.
35. Uzal, N., Yilmaz, L., & Yetis, U. (2009). Microfiltration/ultrafiltration as pretreatment for reclamation of rinsing waters of indigo dyeing. *Desalination*, 240 (1-3), 198 – 208.
36. M.R.S. Sousa, J. Lora-Garcia, M.-F. López-Pérez, Modelling approach to an ultrafiltration process for the removal of dissolved and colloidal substances from treated wastewater for reuse in recycled paper manufacturing. *Journal of Water Process Engineering*, 21 (2018) 96–106.

37. Li, S., Chen, H., Zhao, X., Lucia, L. A., Liang, C., & Liu, Y. (2020). Impact factors for flux decline in ultrafiltration of lignocellulosic hydrolysis liquor. *Separation and Purification Technology*, 240, 116597.
38. Li, C.-W., & Chen, Y.-S. (2004). Fouling of UF membrane by humic substance: Effects of molecular weight and powder-activated carbon (PAC) pre-treatment. *Desalination*, 170(1), 59–67.
39. Racar, M., Dolar, D., & Košutić, K. (2017). Chemical cleaning of flat sheet ultrafiltration membranes fouled by effluent organic matter. *Separation and Purification Technology*, 188, 140–146.
40. Ramli, R., Bolong, N. (2016). Effects of pressure and temperature on ultrafiltration hollow fiber membrane in mobile water treatment system. *Journal of Engineering Science and Technology*, 11(7), 1031-1040.
41. Wu, T. Y., Mohammad, A. W., Md. Jahim, J., & Anuar, N. (2007). Palm oil mill effluent (POME) treatment and bioresources recovery using ultrafiltration membrane: Effect of pressure on membrane fouling. *Biochemical Engineering Journal*, 35(3), 309–317.
42. Kaya, Y., Gönder, Z. B., Vergili, I., & Barlas, H. (2010). The effect of transmembrane pressure and pH on treatment of paper machine process waters by using a two-step nanofiltration process: Flux decline analysis. *Desalination*, 250(1), 150–157.
43. [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020\\_03\\_26\\_622.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_03_26_622.html) (pristup 7.6.2020)

## 7. Popis simbola i oznaka

BPK<sub>5</sub> - biološka potrošnja kisika unutar 5 dana, mg L<sup>-1</sup>

$c_u$  - koncentracija ulazne otopine, mg L<sup>-1</sup>

$c_p$  - koncentracija permeata, mg L<sup>-1</sup>

DOC - koncentracija otopljenog organskog ugljika, *engl. Dissolved organic carbon*, mg L<sup>-1</sup>

FTIR - Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala

IC - koncentracija anorganskog ugljika, *engl. Inorganic carbon*, mg L<sup>-1</sup>

$J$  - fluks, L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>

$J/J_0$  - normalizirani fluks

KPK - kemijska potrošnja kisika, mg L<sup>-1</sup>

MF - mikrofiltracija

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

MDK - maksimalno dozvoljena koncentracija

NF - nanofiltracija

NTU - nefelometrijska turbidimetrijska jedinica za mutnoću

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

PA - poliamid

PAN - poliakrilonitril

PES/PS - poli(eter-sulfon)/polisulfo

$p$  - radni tlak, bar

pH - negativni logaritam koncentracije vodikovih iona

RO - reverzna osmoza

$R$  - faktor separacije, %

UF – ultrafiltracija

$t$  - vrijeme pokusa, h

TOV – tekstilna otpadna voda

TSS - ukupne suspendirane tvari, *engl. Total suspended solid*, mg L<sup>-1</sup>

TN<sub>b</sub> - ukupan dušik, *engl. Total nitrogen*, mg L<sup>-1</sup>

TDS - ukupne otopljene tvari, *engl. Total dissolved solids*, mg L<sup>-1</sup>

TC - ukupna koncentracija ugljika, *engl. Total carbon*, mg C L<sup>-1</sup>

$\kappa$  - električna provodnost,  $\mu\text{S cm}^{-1}$



## 8. Prilozi

Tablica 1.1. Granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari<sup>43</sup>

	Izraženi kao	Pokazatelji	Površinske vode	Sustav javne odvodnje
<b>FIZIKALNI-KEMIJSKI POKAZATELJI</b>				
1. Temperatura		°C	30	40
2. pH vrijednost			6,5-9,0	6,5-9,5
3. Suspendirane tvari		mg/L	80	(a)
4. Taložive tvari		mL/Lh	0,5	10
5. Boja			bez	bez
<b>EKOTOKSIKOLOŠKI POKAZATELJI</b>				
6. Toksičnost na <i>Daphnia magna</i>	LID <sub>D</sub> *	Faktor razrjeđenja	3	-
7. Toksičnost na svjetleće bakterije	LID <sub>L</sub> *	Faktor razrjeđenja	4	-
<b>ORGANSKI POKAZATELJI</b>				
8. Ukupni organski ugljik (TOC)	C	mg/L	30	-
9. KPK <sub>Cr</sub>	O <sub>2</sub>	mg/L	125	(b)
10. BPK <sub>5</sub>	O <sub>2</sub>	mg/L	25	(b)
11. Ukupni ugljikovodici		mg/L	10	30
12. Adsorbilni organski halogeni (AOX)	Cl	mg/L	0,5	0,5
13. Lakohlapljivi klorirani ugljikovodici	Cl	mg/L	0,1	1,0
14. Fenoli		mg/L	0,1	10
15. Zbroj anionskih i neionskih detergenata		mg/L	1,0	10
<b>ANORGANSKI POKAZATELJI</b>				

16. Aluminij	Al	mg/L	3,0	-
17. Bakar	Cu	mg/L	1,0	1,0
18. Cink	Zn	mg/L	3,0	3,0
19. Kadmij	Cd	mg/L	0,1	0,1
20. Kobalt	Co	mg/L	0,5	0,5
21. Kositar	Sn	mg/L	1,0	1,0
22. Ukupni krom	Cr	mg/L	0,5	1,0
23. Krom VI	Cr	mg/L	0,1	0,1
24. Olovo	Pd	mg/L	0,5	0,5
25. Klor slobodni	Cl	mg/L	0,2	0,5
26. Ukupni klor	Cl	mg/L	0,5	1,0
27. Amonij	N	mg/L	5,0	-
28. Ukupni fosfor	P	mg/L	1,0	<sup>(b)</sup>
29. Sulfati	SO <sub>4</sub>	mg/L	1000	-
30. Sulfidi	S	mg/L	0,5	1,0
31. Sulfiti	SO <sub>3</sub>	mg/L	1,0	10

(a) granična vrijednost emisije određuje se u otpadnoj vodi u slučaju ako suspendirane tvari štetno djeluju na sustav javne odvodnje i/ili na proces pročišćavanja uređaja, a određuje ju pravna osoba koja održava objekte sustava javne odvodnje i uređaja.

(b) sukladno članku 5. ovog Pravilnik

## 9. Životopis

Klara Karadakić [REDACTED] U istom gradu završila je OŠ Retkovec te nastavila s obrazovanjem u III. Gimnaziji. 2015. godine upisala je studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu koji je završila 2018. godine obranom završnog rada na temu „Uklanjanje pesticida s NF membranama iz demineralizirane vode“ te stekla titulu prvostupnice primijenjene kemije. Iste godine u rujnu upisala je diplomski studij Primijenjene kemije, te odabrala modul Kemija okoliša. Od akademske godine 2018./2019. radi kao demonstratorica na vježbama iz Fizikalne kemije. Stručnu praksu odradila je u kolovozu 2017. godine u Plastformu d.o.o. na odjelu za Kontrolu kvalitete. Dobitnica je Rektorove nagrade za rad „Oporaba komunalne otpadne vode za navodnjavanje MBR-NF/RO hibridnim postupkom“ u 2018./2019.g. koji je nastao u sklopu ReHOHMem projekta.