

Uklanjanje tenzida iz tekstilne otpadne vode ultrafiltracijskim membranama

Vežjak Fluksi, Alegra

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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:149:816334>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Alegra Vežjak Fluksi

**UKLANJANJE TENZIDA IZ TEKSTILNE OTPADNE VODE
ULTRAFILTRACIJSKIM MEMBRANAMA**

ZAVRŠNI RAD

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja **Alegra Vezjak Fluksi**

Predala je izrađen završni rad dana: 9. rujna 2022.

Povjerenstvo u sastavu:

izv. prof. dr. sc. Davor Dolar, Fakultet kemijskog inženjerstva i
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

prof. dr. sc. Aleksandra Sander, Fakultet kemijskog inženjerstva i
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

prof. dr. sc. Vesna Tomašić, Fakultet kemijskog inženjerstva i
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 14. rujna 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Alegra Vežjak Fluksi

**UKLANJANJE TENZIDA IZ TEKSTILNE OTPADNE VODE
ULTRAFILTRACIJSKIM MEMBRANAMA**

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Davor Dolar

prof. dr. sc. Aleksandra Sander

prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Zagreb, rujan 2022.

Veliko hvala roditeljima na neizmjernom strpljenju i potpori u svim aspektima školovanja, bez čije podrške i pomoći ni jedno postignuće ne bi bilo moguće.

Hvala kolegama na dugogodišnjoj suradnji i ugodnim pauzama, te posebna zahvala dipl. ing. Katiji Grgić, stručnoj suradnici Tekstilno-tehnološkog fakulteta, na svom prenesenom znanju, ugodnoj radnoj atmosferi i dobroj volji.

SAŽETAK

Ultrafiltracija (UF) je proces koji spada u tlačne membranske procese i predstavlja naprednu tehnologiju za obradu otpadnih i pitkih voda. U ovom radu ispitivana je učinkovitost četiri UF membrane graničnih molekulskih masa (eng. *Molecular weight cut-off*, MWCO) 2, 3, 5 i 10 kDa pri uklanjanju anionskih, kationskih i neionskih tenzida iz realne tekstilne otpadne vode (TOV-e). Također su ispitivani i fizikalno-kemijski parametri TOV-a i permeata (pH, električna provodnost, mutnoća, kemijska potrošnja kisika i apsorbcije pri 436 nm, 525 nm i 620 nm). Još su praćeni permeabilnost i fluks, odnosno blokiranje membrane (eng. *fouling*).

Rezultati istraživanja pokazali su da je membrana MWCO vrijednosti 2 kDa najefikasnija u uklanjanju tenzida iz TOV-e. Njome je postignuto zadržavanje anionskih tenzida od 92,1 %, kationskih od 70,1 % i neionskih od 62,5 %. Najmanje zadržavanje tenzida pokazuje membrana MWCO vrijednosti 10 kDa. Za anionske tenzide to je 59,7 %, za kationske 64,5 %, a za neionske 60,6 %. Kao problem kod svih ispitivanih membrana javlja se blokiranje membrane što uzrokuje pad fluksa i smanjenje protočnosti membrane. Značajan pad fluksa uočen je kod membrana većih MWCO vrijednosti.

Ključne riječi: ultrafiltracija, tekstilna otpadna voda, granična molekulska masa, zadržavanje

ABSTRACT

Ultrafiltration (UF) is a process which falls under pressure driven membrane processes and represents an advanced technology used in wastewater and drinking water treatment. The basis of this research was testing the efficiency of four UF membranes of molecular weight cut-off (MWCO) values 2, 3, 5 and 10 kDa in retaining anionic, cationic and nonionic surfactants present in textile wastewater samples given. Physical and chemical parameters (pH, conductivity, turbidity, chemical oxygen demand and absorbance at 436 nm, 525 nm and 620 nm) of feeds and permeates were also measured and so were permeability and permeate flux, i.e. membrane fouling.

Results show that the 2 kDa membrane is the most efficient in retaining surfactants present in textile wastewater. It retained 92.1 % of anionic, 70.1 % of cationic and 62.5 % of nonionic surfactants present. The 10 kDa membrane displayed the worst retention rate, retaining 59.7 % of anionic, 64.5 % cationic and 60.6 % nonionic surfactants. Membrane fouling is a recurring issue which causes a drop in permeate flux and membrane permeability. Significant drops in permeate flux were observed with membranes of larger MWCO values.

Key words: ultrafiltration, textile wastewater, molecular weight cut-off, retention rate

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. OPĆI DIO | 3 |
| 2.1. Tenzidi i njihova primjena..... | 3 |
| 2.2. Utjecaj tenzida na okoliš..... | 4 |
| 2.3. Membranski i tlačni membranski procesi | 5 |
| 2.4. Ultrafiltracijske membrane | 7 |
| 2.5. Otpadne vode tekstilne industrije | 8 |
| 2.5.1. Obrada tekstilnih otpadnih voda | 9 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 10 |
| 3.1. Membrane..... | 10 |
| 3.2. Provedba eksperimenta..... | 10 |
| 3.2.1. Fizikalno – kemijska analiza ulazne otopine i permeata | 11 |
| 3.2.2. Baždarni pravci..... | 12 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 16 |
| 4.1. GH membrana | 16 |
| 4.2. GK membrana | 20 |
| 4.3. PT membrana | 23 |
| 4.4. PU membrana..... | 26 |
| 5. ZAKLJUČAK..... | 29 |
| 6. LITERATURA | 30 |
| 7. PRILOZI..... | 33 |
| 8. ŽIVOTOPIS..... | 34 |

1. UVOD

Tekstilna industrija zahtjeva velike količine materijala, kemikalija i energije u svim procesima proizvodnje. Postupci obrade tekstila dijele se na suhe (pletanje, šivanje i sl.) i mokre. U mokre se postupke ubraja predobrada tekstila koja uključuje iskuhavanje, bijeljenje i slične postupke, nakon čega slijede bojadisanje, tisak i oplemenjivanje [1]. Tenzidi se koriste kao ključne komponente u većini postupaka, koji primjenu nalaze zbog svojih površinski aktivnih svojstava. Dok se neionski i anionski tenzidi koriste u većini procesa, kationski se uglavnom koriste u završnim procesima obrade [2].

U postupcima predobrade tenzidi ulogu nalaze u poboljšanju močenja tekstila, što osim o kemijskoj strukturi i geometriji vlakana tekstila ovisi o prisutnosti nečistoća kao što su voskovi, ulja ili čvrste čestice. Tenzidi pomažu ukloniti nečistoće i omogućuju lakše prodiranje otapala između vlakana [3]. Kationski se tenzidi često koriste i kao antistatska sredstva kod tekstila kao što je vuna [2]. Također veliku ulogu imaju i u procesima bojadisanja gdje omogućuju ravnomjerno prekrivanje tekstila bojilom i postizanje jednolike nijanse boje povećavanjem brzine difuzije čestica boje unutar tekstila [2].

Kako se u većini procesa koriste u popriličnom suvišku znatan dio tenzida se u sklopu otpadnih voda zajedno s ostalim onečišćivačima ispušta u površinske vode ili u sustav javne odvodnje. Razna istraživanja pokazala su da pojedini tenzidi predstavljaju potencijalnu opasnost za floru i faunu, posebno u vodenim ekosustavima, jer pokazuju akutnu toksičnost čija posljedica, ovisno o koncentraciji, može biti i smrt jedinke. Stoga je bitno odgovarajućom obradom ograničiti njihovu prisutnost u otpadnim vodama koje se ispuštaju u okoliš. S druge strane, manje koncentracije tenzida u vodenim ekosustavima ne uzrokuju štetne pojave i s vremenom dolazi do njihove degradacije hidrolizom, fotolizom ili djelovanjem živih organizama, tj. biodegradacijom [4].

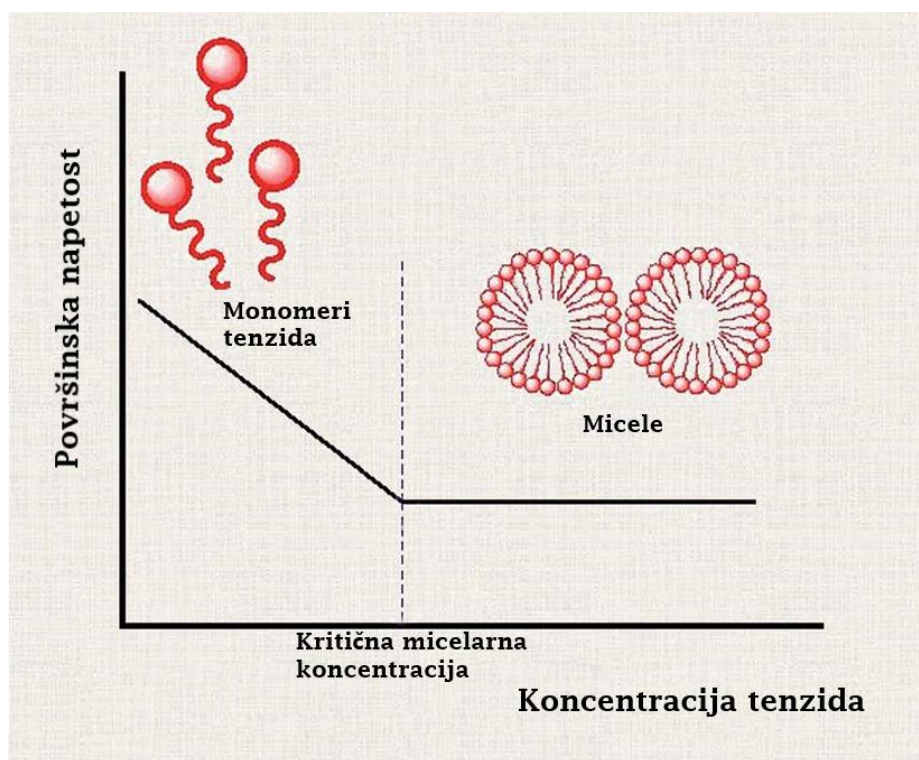
Često korištene metode obrade otpadnih voda su kemijske i biološke metode. Dok obje većim dijelom daju zadovoljavajuće rezultate u smislu smanjenja koncentracije prisutnih tenzida, imaju i određene nedostatke. Kemijska obrada tako zahtjeva korištenje velikih količina skupih reagensa koji također mogu stvarati toksične nusprodukte, dok je biološka metoda vremenski i prostorno zahtjevna [5].

Kao odgovor na probleme kemijske i biološke obrade otpadnih voda pojavilo se korištenje membranskih separacijskih procesa kao jedne od fizikalnih metoda uklanjanja tenzida. Membranski separacijski procesi ekonomski su isplativiji od kemijskih metoda koje zahtijevaju reagense i zahtijevaju kraće trajanje procesa za postizanje istog stupnja uklanjanja onečišćivala od bioloških metoda [6]. Iz tih se razloga membranskim separacijskim procesima posvećuje sve više pažnje i često se odabiru kao metoda obrade otpadnih voda industrijskih procesa.

2. OPĆI DIO

2.1. Tenzidi i njihova primjena

Tenzidi su površinski aktivne amfifilne organske molekule koje smanjuju površinsku napetost vodenih otopina koje ih sadrže. Njihova amfifilna svojstva proizlaze iz činjenice da se molekule sastoje od hidrofilnog (odgovoran za topljivost u vodi) i hidrofobnog (najčešće alkilni lanac ili aromatska skupina) dijela [7]. Pri većim koncentracijama, tj. onima većim od kritične micelarne koncentracije, sklone su stvaranju agregata, odnosno micela (Slika 1), koje nastaju tako da se hidrofobni dijelovi molekule okreću prema unutrašnjosti, prilikom čega se uspostavlja ravnoteža između monomernih molekula i micela.



Slika 1. Kritična micelarna koncentracija i utjecaj tenzida na površinsku napetost [8].

Najčešća klasifikacija tenzida je ona prema električnom naboju u vodenim otopinama pa tako razlikujemo anionske (negativan naboj), kationske (pozitivan naboj), neionske (bez naboja, neutralni) i amfoterne tenzide (imaju i negativan i pozitivan naboj) [9].

Tenzidi imaju široku primjenu zbog mogućnosti korištenja u procesima čišćenja, sprječavanja formiranja mjehurića zraka u premazima, kontrole statičkog elektriciteta, močenja,

emulgiranja, mogu se koristiti kao maziva i sl. [4]. Zbog svojih površinski aktivnih svojstava temeljni su sastojci sapuna, deterdženata, omekšivača i ostalih sredstava za čišćenje, pa su tako neizbježni dio, između ostalog i tekstilne industrije [7].

2.2. Utjecaj tenzida na okoliš

Tenzidi pokazuju štetno djelovanje na niz ekosustava te se njihovi učinci mogu promatrati od mikroba (bakterije, gljivice), algi i biljaka pa sve do viših kralježnjaka. Općenito zbog liofilnog dijela molekule tenzida mogu utjecati na stanične membrane organizama što kao posljedicu ima smanjenu apsorpciju hranjivih tvari i kisika [4, 10]. U slučaju mikroorganizama, tenzidi pokazuju prethodno navedena štetna djelovanja te uzrokuju oksidativni stres i akumulaciju toksičnih produkata metabolizma stanice zbog čega dolazi do smrti stanice. Kod gljivica uzrokuju znatne promjene u morfologiji, pigmentaciji i dr. Na alge djeluju usporavanjem rasta, inhibicijom razmnožavanja te utječu na fotosintetske sposobnosti smanjujući sadržaj klorofila [10]. Tenzidi također mijenjaju fizikalno – kemijska i biološka svojstva tla utječući na sorpcijske procese. Kod biljaka dolazi do isušivanja korijenja, no u nekim slučajevima dolazi do obnavljanja tkiva korijena nakon uklanjanja tenzida ili zbog utjecaja biodegradacije tenzida. Također utječu na sadržaj klorofila u biljkama kao što su suncokreti i grahorice [10].

Zbog ispuštanja otpadnih voda u okoliš tenzidi su česta pojava u vodenim ekosustavima gdje je njihovo štetno djelovanje najizraženije. Osim utjecaja na vodenu floru i alge, značajan utjecaj imaju i na riblji svijet. Liofilni dio strukture omogućuje im adsorpciju na membranama škrge što onemogućuje opskrbu organizma kisikom i u krajnjem slučaju dovodi do smrti jedinke [4]. Tenzidi također mogu pospješiti otapanje štetnih tvari u vodi, npr. naftnih derivata i teških metala [11], mogu djelovati kao endokrini disruptori, a neki tenzidi pokazuju i kancerogeno djelovanje [6].

S obzirom na to da mogu imati negativan utjecaj na okoliš i kvalitetu podzemnih voda, pravilno zbrinjavanje industrijskih otpadnih voda koje sadrže velike količine tenzida predstavlja globalni problem te se ulaže u razvijanje ekološki i ekonomski prihvatljivih načina njihove obrade. Prema pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) dozvoljene koncentracije tenzida u otpadnim vodama (Tablica 1) su sljedeće:

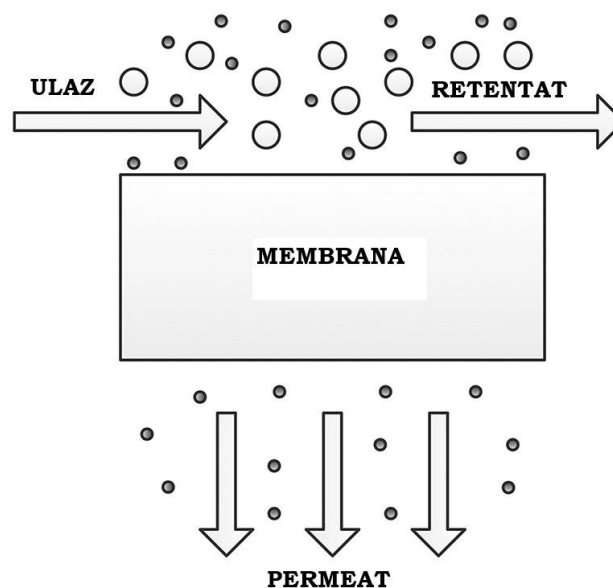
Tablica 1. Granične vrijednosti emisija tenzida u otpadnim vodama.

| Tenzid | Površinske vode mg/L | Sustavi javne odvodnje mg/L |
|---------------|---------------------------------|--|
| Anionski | 1 | 10 |
| Kationski | 0,2 | 2 |
| Neionski | 1 | 10 |

Zbog prethodno navedenog negativnog djelovanja na okoliš njihove dozvoljene koncentracije u otpadnim vodama, ukoliko se one ispuštaju direktno u površinske vode, daleko su manje od dozvoljenih koncentracija u slučaju kada se one ispuštaju u sustav javne odvodnje u kojemu se vode još dodatno obrađuju.

2.3. Membranski i tlačni membranski procesi

Temelj membranskih separacijskih procesa je razdjeljivanje ulaznog toka membranom na permeat (dio koji je prošao kroz membranu) i retentat (dio koji ne prolazi kroz membranu, tj. dio koji membrana zadržava) (Slika 2).



Slika 2. Prikaz rada ukriženog toka membranskog procesa [12].

Tako se membranski separacijski procesi mogu koristiti i za smanjenje (pročišćavanje) i za povećanje koncentracije (koncentriranje) tvari u mediju u odnosu na ulaznu kapljevину, ovisno o tome koja se izlazna struja promatra. Prijenos tvari kroz membranu posljedica je djelovanja pokretačke sile koja može biti gradijent tlaka (Δp , bar/m), koncentracijski ($\Delta \gamma$, (mg/L)/m) ili temperaturni gradijent (ΔT , °C/m), ili pak gradijent električnog potencijala (ΔE , V/m) [13, 14].

U slučaju tlačnih membranskih separacijskih procesa pokretačka sila je Δp iznad i ispod membrane, tj. na strani ulazne otopine i permeata, što uzrokuje prolazak otapala, te molekula i čestica manjih promjera od promjera pora aktivnog sloja membrane zaduženog za separaciju, dok se čestice i molekule većih promjera zadržavaju na površini membrane. Tlačni membranski separacijski procesi mogu se podijeliti prema veličini pora korištenih membrana i radnom tlaku membrana pa tako razlikujemo mikrofiltraciju (MF), ultrafiltraciju (UF), nanofiltraciju (NF) i reverznu osmozu (RO) [15].

Tablica 2. Karakteristike vrsta tlačnih membranskih separacijskih procesa [16].

| Vrsta | Veličina pora / nm | Radni tlak / bar |
|--------------|-------------------------------|-----------------------------|
| MF | 100 – 10 000 | 0,1 – 2 |
| UF | 2 – 100 | 0,1 – 5 |
| NF | 0,5 – 2 | 3 – 20 |
| RO | < 0,5 | 5 – 120 |

U procesima MF koriste se membrane najvećih pora, postiže se najveća permeabilnost, a za postizanje odgovarajućeg protoka nije potrebno primijeniti visok tlak. Koriste se u uklanjanju bakterija iz otopina, pročišćavanju i predobradi voda da bi se uklonile veće čestice koje bi mogle uzrokovati poteškoće u daljnjim procesima obrade. Zbog znatno manjih veličina pora membrana korištenih u UF procesima, postiže se manja permeabilnost u usporedbi s MF procesima i potrebno je primijeniti veći tlak, no oni se mogu koristiti za odjeljivanje makromolekula, bakterija i virusa iz kapljevityh uzoraka. Procesu NF odvijaju se pomoću membrana s još manjim porama te mogu zadržati manje organske molekule i viševalentne ione, dok se RO procesi koriste za separaciju manjih ionskih vrsta te su iz tog razloga pogodni

za desalinizaciju vode [16]. Što su manje pore korištene membrane veći su otpori prolasku kapljevine i da bi se oni nadvladali potrebna je veća pokretačka sila, odnosno viši tlak [16].

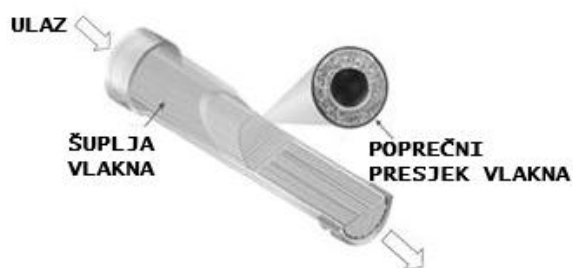
2.4. Ultrafiltracijske membrane

Ultrafiltracijske membrane su porozne strukture pripremljene od različitih materijala koje se koriste u tlačnim separacijskim procesima. Prema kemijskom sastavu razlikuju se organske (polimerne) i anorganske (keramičke, staklene) membrane. U praksi se najčešće koriste kompozitne membrane koje su sastavljene od više slojeva.

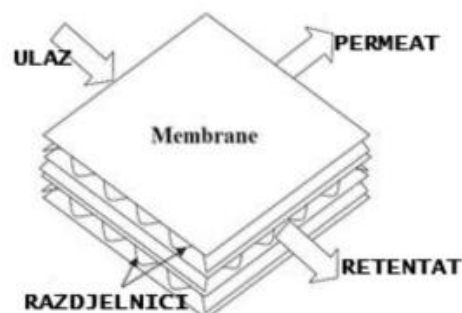
Najvažnije karakteristike membrane jesu njena propusnost prema otapalu i sposobnost zadržavanja čestica, otpornost prema blokiranju površine membrane, mehanička izdržljivost prilikom višestruke upotrebe, kemijski sastav i inertnost prema komponentama sustava koji se obrađuje, ponovljivost dobivenih rezultata te cijena i troškovi održavanja [17].

Odabir optimalne membrane s obzirom na operaciju koju je potrebno izvršiti provodi se na temelju geometrije membrane i sposobnosti zadržavanja čestica na temelju raspodjele veličina njenih pora. Tako se membrane prema geometriji dijele na one cilindričnog oblika (eng. *tubular*), one sa šupljim vlaknima (eng. *hollow fiber*) te one u obliku ravnih plahta (eng. *flat sheet*) [16] (Slika 3), dok se njihova sposobnost zadržavanja čestica izražava pomoću granične molekulske mase (eng. *Molecular weight cut-off*, MWCO) vrijednosti koja predstavlja najmanju molekulsku masu čestica (u Da) za koju postoji barem 90 %-tna vjerojatnost da će je membrana zadržati [18].

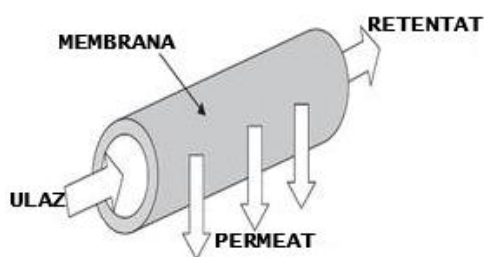
Membrana sa šupljim vlaknima



Membrana u obliku ravne plohte



Cilindrična membrana



Slika 3. Geometrija membrana [19].

2.5. Otpadne vode tekstilne industrije

Tekstilna je industrija jedna od najvećih potrošača pitke vode i najvećih proizvođača otpadnih voda. Čak oko 20,0 % ukupnih otpadnih voda industrije u svijetu dolazi iz tekstilne industrije [5], ponajviše iz procesa bojadisanja, bijeljenja i pranja tekstila zbog čega one sadrže visoke koncentracije tenzida, rezistentnih organskih onečišćivala (eng. *persistent organic pollutants*), organskih halogena, teških metala i drugih toksičnih tvari. Tako su neke od prisutnih tvari u tekstilnim otpadnim vodama fluoridi, kloridi, ulja i masti, fenoli, fosfati, bakar, olovo, mangan, kalcij i magnezij [20]. Korištene koncentracije navedenih tvari uvelike se razlikuju s obzirom na dio procesa u kojem se koriste i na vrstu obrade.

2.5.1. Obrada tekstilnih otpadnih voda

Otpadna voda tekstilne industrije, kao što je prethodno navedeno, opterećena je nizom onečišćujućih tvari, stoga zahtijeva obradu prije ispuštanja u okoliš ili moguće uporabe (ponovne uporabe) u procesima proizvodnje. Metode koje se koriste prilikom obrade otpadnih voda mogu se podijeliti na fizikalne, kemijske i biološke. U fizikalnu obradu ubrajamo sedimentaciju, flokulaciju, filtraciju, flotaciju, adsorpciju, membranske separacijske procese, te grubu obradu kao što je odvajanje većih čestica rešetkama. Kemijska obrada uključuje dezinfekciju, ionsku izmjenu, kemijski potaknutu koagulaciju i flokulaciju, elektrokoagulaciju i oksidaciju. Navedene kemijske metode obrade pokazuju prihvatljive rezultate prema propisanim regulativama, no imaju i nedostatke kao što su korištenje skupih reagensa, stvaranje dodatnog otpada koji može sadržavati toksične komponente zbog čega ih je potrebno kombinirati s dodatnom metodom obrade [6, 5] i ne omogućuju uporabu obrađene vode u proizvodnim procesima [21]. Biološka obrada s druge strane, podrazumijeva korištenje aerobnih ili anaerobnih mikroorganizama u aktivnom mulju za razlaganje onečišćujućih tvari, no njen nedostatak su vremenska i prostorna zahtjevnost [5].

U ovom radu dan je opis provedenog istraživanja u kojem je cilj bio ispitati efikasnost uklanjanja tenzida iz realnih uzoraka TOV-a pomoću 4 različite UF membrane, MWCO vrijednosti 2, 3, 5 i 10 kDa. U određenim vremenskim intervalima prikupljeni su permeati koji su potom zajedno s ulaznim uzorcima analizirani. Praćene su koncentracije kationskih, anionskih i neionskih tenzida u otopinama prije i nakon obrade, kao i njihova električna provodnost (κ), pH, kemijska potrošnja kisika (KPK), mutnoća te apsorbancije pri 436 nm, 525 nm, 620 nm. Također je praćena promjena fluksa za vrijeme trajanja obrade kako bi se odredila učinkovitost obrade.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Membrane

Za potrebe ovog rada korištene su četiri UF membrane MWCO 2, 3, 5 i 10 kDa čije su karakteristike prikazane u Tablici 3.

Tablica 3. Karakteristike korištenih membrana.

| Model | Materijal | MWCO [kDa] | p_{\max} [bar] | T_{\max} [°C] |
|-----------|----------------|------------|------------------|-----------------|
| GH | Poliamid-TFC* | 2 | 27 | 70 |
| GK | Poliamid-TFC | 3 | 27 | 70 |
| PT | Polietersulfon | 5 | 10 | 70 |
| PU | Polietersulfon | 10 | 10 | 70 |

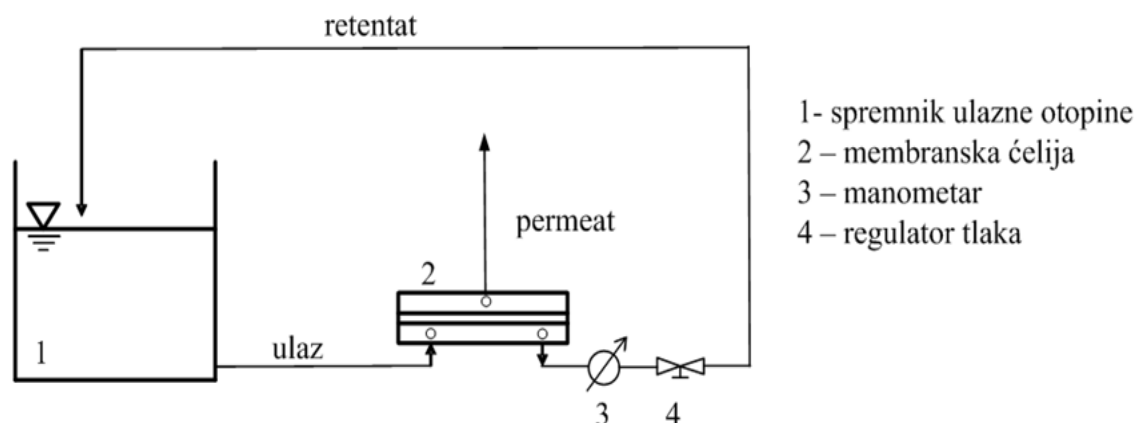
*TFC- tankoslojna kompozitna membrana (eng. *thin-film composite*)

3.2. Provedba eksperimenta

Obrada otpadnih voda provodila se na uređaju za tlačne membranske procese Sterlitech Sepa CF II (SAD).

Prije početka obrade otpadnih voda, membrane su izrezane na odgovarajuću veličinu od ~138 cm² te se na površinski aktivni sloj membrane (eng. *skin*) stavio razdjelnik (eng. *spacer*) da bi se osiguralo turbulentno strujanje.

Uređaj radi na principu ukriženog poprečnog toka (eng. *cross flow*), dakle ulazna struja pod tlakom tangencijalno struji uz površinu membrane, dok dio otopine zbog razlike tlakova, prolazi kroz membranu (permeat). Dio otopine koji nije prošao kroz membranu (retentat) vraćao se u spremnik, tj. proces se provodio uz recirkulaciju retentata (Slika 4).



Slika 4. Shematski prikaz korištenog tlačnog membranskog procesa.

Nakon postavljanja membrane u uređaj za tlačne membranske procese ona se isprala s 3 L demineralizirane vode da bi se uklonilo sredstvo za konzerviranje te se prije početka obrade TOV-e provela stabilizacija protoka na radnom tlaku membrane.

Kada je membrana temeljito isprana, uređaj se spojio na spremnik koji je sadržavao TOV-u. Kako se radi o realnom uzorku potrebno ga je homogenizirati pa se spremnik nalazio na magnetskoj miješalici i miješanje se provodilo kontinuirano kroz cijeli proces obrade vode. Otpadna se voda propuštala kroz membranu u trajanju od 3 h uz recirkulaciju retentata. Svakih sat vremena uzimao se uzorak permeata čiji se protok pratio pomoću analitičke vage spojene na računalni program. Nakon završetka obrade TOV-e membrana je ispirana demineraliziranom vodom u trajanju od 20 min.

3.2.1. Fizikalno – kemijska analiza ulazne otopine i permeata

U ulaznim otopinama, tj. realnoj TOV-i i permeatima ispitivani su sljedeći parametri: električna provodnost, pH, mutnoća, KPK, apsorbancija pri 436 nm, 525 nm i 620 nm te koncentracije anionskih, kationskih i neionskih tenzida.

Električna provodnost i pH izmjereni su multimetrom SI Analytics HandyLab 680 (Njemačka). Mutnoća uzoraka mjerena je WTW Turb 430 IR (Njemačka) turbidimetrom.

KPK vrijednosti ispitivanih uzoraka određivale su se pomoću Hach Lange HT200S (Njemačka) termostata. U LCK 514 kivete za KPK u rasponu od 100 do 2000 mgO₂/L koje sadrže smjesu reagensa, otpipetirano je po 2 mL uzorka i zagrijano do 170 °C na 15 min. Nakon hlađenja kivete se analiziraju Hach Lange DR3900 (Njemačka) spektrofotometrom. Spektrofotometrom su također određivane apsorbancije otpadne vode i permeata koje su mjerene pri 3 valne duljine: 436 nm, 525 nm i 620 nm. Kao slijepa proba korištena je demineralizirana voda budući da se radi o vodenim otopinama.

Za određivanje koncentracija anionskih, kationskih i neionskih tenzida u uzorcima korišten je Metrohm 736 GP Titrino (Švicarska). Mjerenja su se provodila potenciometrijskim titracijama uz Ag/AgCl referentnu elektrodu. Za određivanje anionskih i kationskih tenzida kao radna elektroda se koristila grafitna elektroda. Kao titrant za određivanje anionskih tenzida koristio se benzetonijev klorid, tj. Hyamine 1662 (1792 mg/L) koji je kationski tenzid, dok se za određivanje kationskih tenzida koristio anionski tenzid natrijev lauroil sarkozinat, NLS (293 mg/L). Prije početka mjerenja u 50 mL uzorka dodalo se 5 mL 5%-tnog metanola koji štiti elektrodu, te ovisno o ispitivanoj vrsti tenzida dodalo se 5 mL pufera (pH = 3 za anionske, pH = 10 za kationske) da bi se osiguralo da se uzorak nalazi u mjernom području instrumenta. Kod određivanja neionskih tenzida radna elektroda je neionska elektroda. U 50 mL uzorka dodaje se 5 mL 5 %-tnog metanola te 5 mL otopine barijeva klorida (20823 mg/L). Barijev klorid s neionskim tenzidima stvara kompleks koji može reagirati s titrantom. Kao titrant se u ovom slučaju koristi natrijev tetrafenilborat (eng. *sodium tetraphenylborate*, STPB).

Određivanje koncentracija anionskih, kationskih i neionskih tenzida u prikupljenim uzorcima provodilo se potenciometrijskim titracijama, a same koncentracije izračunate su iz izrađenih baždarnih pravaca.

3.2.2. Baždarni pravci

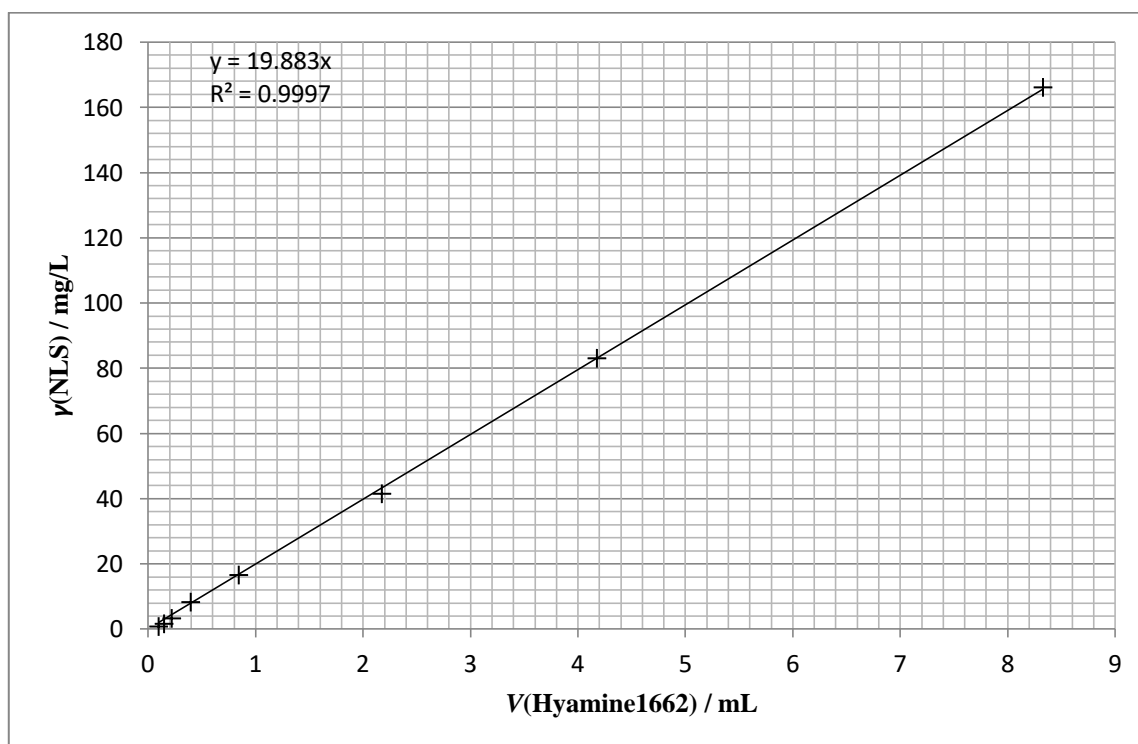
Za izradu baždarnih pravaca pripremljene su otopine poznatih koncentracija standarda. Pripremljene otopine anionskog tenzida NLS-a titrirane su otopinom kationskog aniona Hyamina 1662 koncentracije 1792 mg/L uz pufer čiji je pH = 3, dok su standardne otopine Hyamina 1662 titrirane otopinom NLS-a koncentracije 293 mg/L uz 5 mL pufera čiji je

pH = 10. Otopine neionskog tenzida Tritona X-100 titrirane su otopinom STPB-a koncentracije 342 mg/L uz 5 mL otopine barijeva klorida koncentracije 20823 mg/L. Sve titracije su se provodile uz dodatak 5 mL 5 %-tnog metanola.

Koncentracije pripremljenih otopina NLS-a za izradu baždarnog pravca (Slika 5) iz kojeg su izračunate koncentracije anionskih tenzida u prikupljenim permeatima i ulaznim strujama te volumeni otopine Hyamina 1662 utrošeni za titraciju istih prikazani su u Tablici 4.

Tablica 4. Podaci za izradu baždarnog pravca za anionske tenzide.

| | | | | | | | | |
|--|---------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|
| $\rho(\text{NLS}) /$ mg/L | 166,167 | 83,083 | 41,542 | 16,617 | 8,308 | 3,323 | 1,662 | 0,831 |
| $V(\text{Hyamine1662})$ $/ \text{mL}$ | 8,331 | 4,179 | 2,177 | 0,845 | 0,398 | 0,221 | 0,150 | 0,099 |

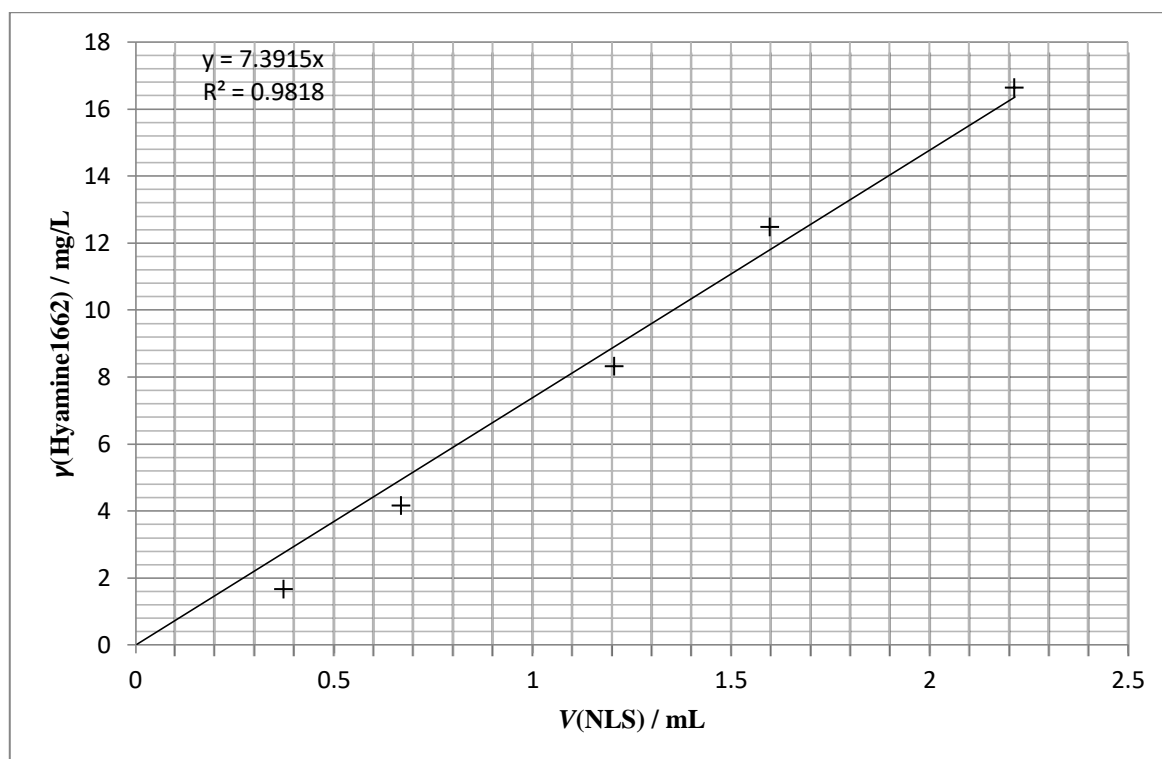


Slika 5. Baždarni dijagram za anionske tenzide.

Tablica 5 prikazuje koncentracije otopina Hyamina 1662 korištenih za izradu baždarnog pravca za kationske tenzide i volumene NLS-a utrošene za titraciju pripremljenih otopina. Iz dobivenog dijagrama (Slika 6), odnosno iz dobivene jednadžbe pravca izračunate su koncentracije kationskih tenzida u permeatima i ulaznim strujama.

Tablica 5. Podaci za izradu baždarnog pravca za kationske tenzide.

| | | | | | |
|---|--------|--------|-------|-------|-------|
| $\rho(\text{Hyamine1662}) /$ mg/L | 16,633 | 12,475 | 8,317 | 4,158 | 1,663 |
| $V(\text{NLS}) /$ mL | 2,214 | 1,598 | 1,206 | 0,669 | 0,373 |



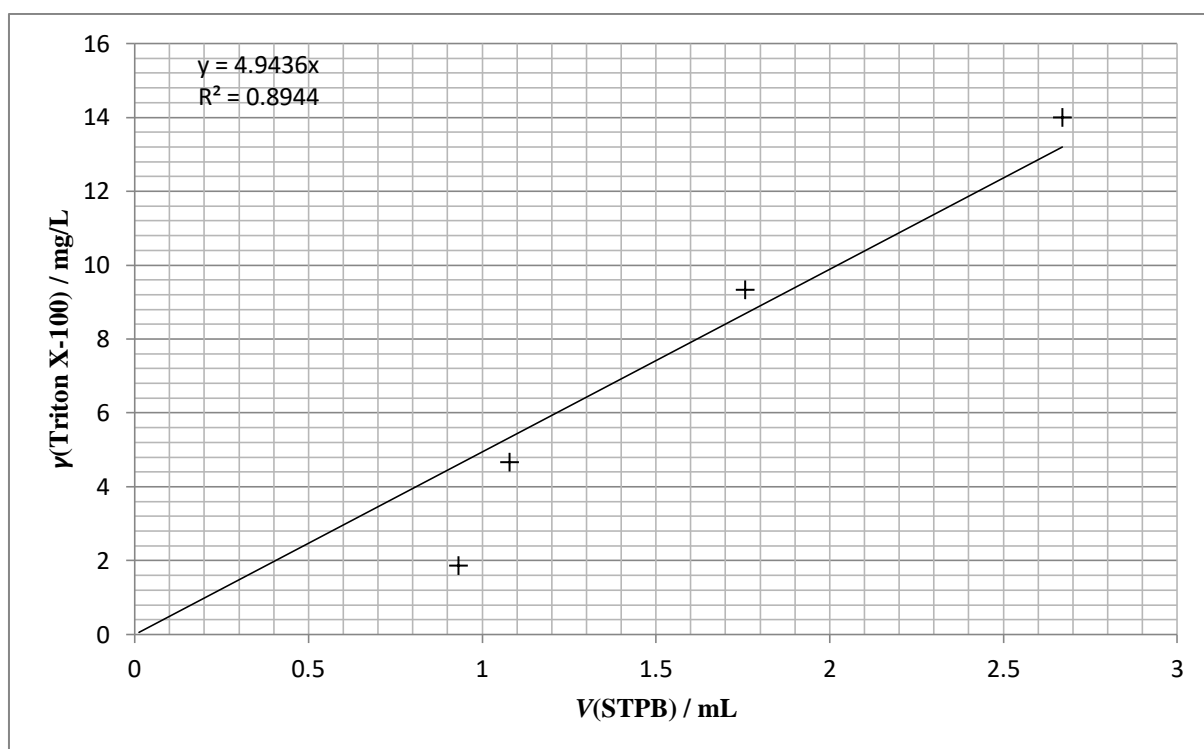
Slika 6. Baždarni dijagram za kationske tenzide.

Koncentracije pripremljenih otopina Tritona X-100 i volumeni STPB-a utrošeni za titraciju prikazani su u Tablici 6. Iz dobivenih podataka izrađen je baždarni dijagram (Slika 7) koji je

dalje korišten za izračun koncentracija neionskih tenzida u permeatima i ulaznim strujama TOV-a.

Tablica 6. Podaci za izradu baždarnog pravca za neionske tenzide.

| | | | | |
|--|-------|-------|-------|--------|
| $\gamma(\text{Triton X-100}) /$ mg/L | 1,867 | 4,667 | 9,333 | 14,000 |
| $V(\text{STPB}) /$ mL | 0,932 | 1,079 | 1,757 | 2,670 |



Slika 7. Baždarni dijagram za neionske tenzide.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Nakon ispiranja i stabilizacije na radnom tlaku, TOV obrađivana je svakom prethodno navedenom membranom u trajanju od 3 h. Za svaki sat obrade prikupljen je permeat te su mu određena fizikalno-kemijska svojstva i koncentracija prisutnih anionskih, kationskih i neionskih tenzida prethodno navedenim uređajima i postupcima. Dobiveni eksperimentalni podaci matematički su obrađeni te će biti prikazani i objašnjeni kasnije u poglavlju.

4.1. GH membrana

Nakon obrade za svaki uzorak permeata i za ulaznu otopinu potenciometrijskim titracijama i pomoću izrađenih baždarnih pravaca određene su koncentracije tenzida u uzorcima (Tablica 7).

Tablica 7. Rezultati određivanja koncentracija tenzida u početnoj otopini i permeatima nakon obrade GH membranom.

| Uzorak | Anionski tenzidi | | Kationski tenzidi | | Neionski tenzidi | |
|--------|---------------------|-----------------|-------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| | V(Hyamime1662) / mL | γ / mg/L | V(NLS) / mL | γ / mg/L | V(STPB) / mg/L | γ / mg/L |
| Ulaz | 0,584 | 0,0348 | 0,586 | 0,0130 | 0,646 | 0,0048 |
| 1 h | 0,153 | 0,0091 | 0,279 | 0,0062 | 0,322 | 0,0024 |
| 2 h | 0,064 | 0,0038 | 0,242 | 0,0054 | 0,284 | 0,0021 |
| 3 h | 0,046 | 0,0027 | 0,175 | 0,0039 | 0,242 | 0,0018 |

Tijekom prvog sata obrade postignuto je zadržavanje anionskih tenzida od 73,8 %, nakon 2 h obrade postignuto je zadržavanje od 89,0 %, a konačno zadržavanje od 92,1 % postignuto je nakon 3 h obrade. Za kationske tenzide postignute vrijednosti zadržavanja redom iznose

52,4 %, 58,7 % i 70,1 %, dok za neionske iznose 50,2 %, 56,0 % i 62,5 %. Razlike u zadržavanju pojedinih vrsta tenzida mogu biti posljedica interakcije samih tenzida s membranom [22], a kako se radi o realnom uzorku TOV-e u kojem su prisutne i čestice reaktivnih bojila, soli i drugih onečišćivala, one također mogu utjecati na sposobnosti zadržavanja membrane [23], isto kao i promjene tlaka [24]. Tako npr. povećanjem koncentracija soli u TOV-i, ona sadrži više iona koji svojim nabojem smanjuju utjecaj elektrostatskih interakcija između nabijene površine membrane i nabijenih tenzida, zbog čega dolazi do promjene u sposobnosti zadržavanja membrane [25]. Kod anionskih tenzida može se primijetiti nagli pad koncentracije tenzida, odnosno zadržavanje velikog postotka prisutnih tenzida unutar prvih sat vremena obrade, nakon čega slijedi blaži porast ukupnog zadržavanja tijekom preostala 2 h obrade TOV-e. Kako površine poliamidnih membrana pri pH u rasponu od 4 do 9 pokazuju negativan naboj, zbog odbojnih elektrostatskih interakcija GH membrana pokazuje najbolje zadržavanje anionskih tenzida [25]. U slučaju kationskih tenzida vidljiv je blag porast zadržavanja između prva 2 h obrade te veći skok tijekom trećeg sata, čemu su također uzrok elektrostatske interakcije, no one su u ovom slučaju privlačne zbog čega se postiže manje zadržavanje. Neionski tenzidi pokazuju jednolik porast zadržavanja iz sata u sat. Kako u ovom slučaju elektrostatske interakcije nisu prisutne, zadržavanje neionskih tenzida ponajviše ovisi o veličini molekula te promjeru i obliku pora membrane [25], odnosno o mehanizmu efekta prosijavanja. Osim koncentracija tenzida, određivana su i fizikalno - kemijska svojstva prikazana u Tablici 8.

Tablica 8. Parametri otopina obrađenih GH membranom.

| Uzorak | Ulaz | 1 h | 2 h | 3 h |
|---------------------------------------|-------------|------------|------------|------------|
| pH | 7,40 | 7,62 | 8,18 | 8,56 |
| Mutnoća, NTU | 187 | 0,07 | 0,02 | 0,02 |
| κ, mS/cm | 3,32 | 2,26 | 2,31 | 2,25 |
| KPK, mg O₂/L | 1757 | 658 | 603 | 515 |
| A (436 nm) | 0,580 | 0,019 | 0,014 | 0,008 |
| A (525 nm) | 0,402 | 0,002 | 0,000 | 0,000 |
| A (620 nm) | 0,308 | 0,002 | 0,000 | 0,000 |
| A (ukupno) | 1,289 | 0,023 | 0,014 | 0,008 |

Mutnoća permeata već nakon 1 h obrade smanjila se za 99,9 % u odnosu na početnu otopinu. Ovo znatno smanjenje mutnoće opisuje djelotvornost GH membrane za zadržavanje suspendiranih čestica i koloida koji su uzrok mutnoće otopine [26]. Mjerenjem apsorbancija u području žute (436 nm), crvene (525 nm) i plave (620 nm) boje uočeno je ukupno smanjenje apsorbancije od 99,4 %. Prema Lambert-Beerovom zakonu:

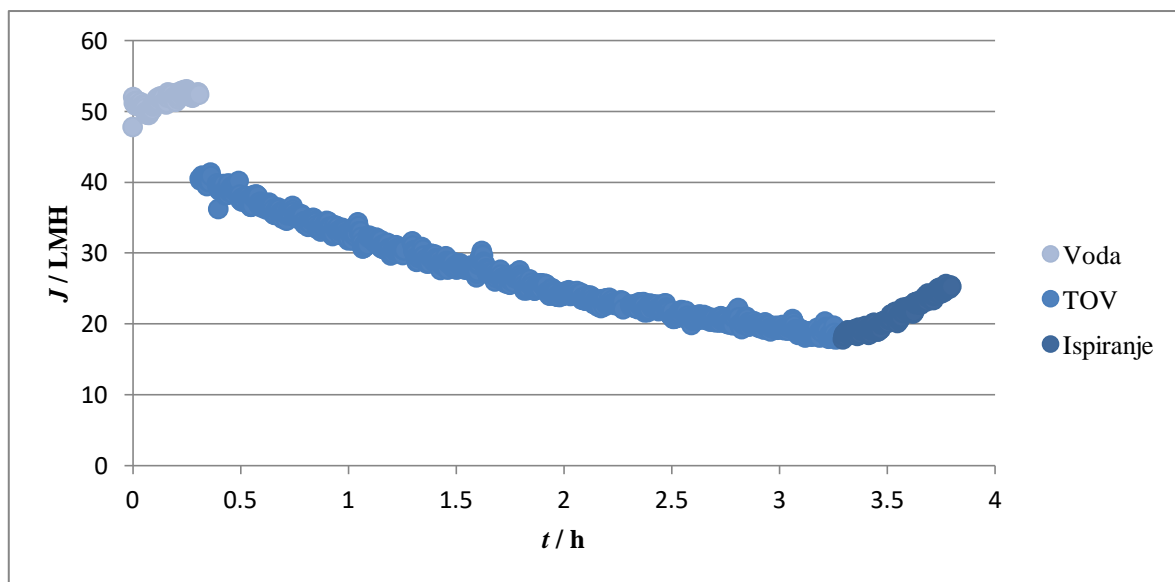
$$A = c * \varepsilon * b \quad (1)$$

apsorbancija je proporcionalna koncentraciji otopljenih i suspendiranih tvari u otopini [26], dakle GH membrana pokazuje odlično zadržavanje ukupnosti prisutnih čestica odgovornih za obojenje otopine. Razlog tomu je što od korištenih membrana GH membranu karakterizira najmanja MWCO vrijednost, tj. ima raspon manjih veličina pora od ostalih membrana i može zadržati manje čestice od ostalih [17].

Električna provodnost se nakon 3 h obrade smanjila za 32,2 %. Kako električnu provodnost uzrokuju ionske vrste prisutne u otopini, koje su obično sitne čestice reda veličine nekoliko angstroma, manja promjena u provodnosti je očekivani ishod jer je njihov promjer manji od veličine pora membrane. Uz to UF membrane nisu namijenjene za uklanjanje soli zbog prethodno navedenih (Tablica 3) MWCO vrijednosti.

Početni uzorak vode pokazuje visoku KPK vrijednost, no nakon 3 h obrade GH membranom postignuto je smanjenje od 70,7 %. Kako je KPK česti pokazatelj organskog opterećenja promatranog uzorka može se zaključiti da je obradom uklonjen veći dio prisutnih organskih onečišćivala.

Također je praćen i fluks otopine tijekom obrade, što je prikazano na Slici 8. Tijekom obrade TOV-e u trajanju od 3 h vidljiv je konstantan pad fluksa koji ukupno iznosi 65,1 %.



Slika 8. Promjena fluksa tijekom obrade TOV-e GH membranom.

Kako GH membrana ima najmanji MWCO od korištenih membrana najlakše dolazi do blokiranja površine membrane prisutnim česticama pa je i očekivan veći pad fluksa. Iz istog razloga GH membrana pokazuje najmanju permeabilnost, a njene se vrijednosti kreću u rasponu od 1,8 do 4,1 LMH/bar.

Ispiranjem membrane demineraliziranom vodom nakon kraja obrade TOV-e, u trajanju od 30 min, postignut je rast fluksa od 27,7 %, što znači da pranje demineraliziranom vodom nije dovoljno. Za postizanje reverzibilnosti blokiranja membrane potrebno je pranje kemijskim sredstvima.

4.2. GK membrana

Koncentracije tenzida u permeatima i ulaznoj TOV-i kao i njihova fizikalno-kemijska svojstva određeni su na isti, prethodno opisan, način. Dobivene koncentracije tenzida prikazane su u Tablici 9.

Tablica 9. Rezultati određivanja koncentracija tenzida u početnoj otopini i permeatima nakon obrade GK membranom.

| Uzorak | Anionski tenzidi | | Kationski tenzidi | | Neionski tenzidi | |
|-------------|---------------------|-----------------|-------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| | V(Hyamime1662) / mL | γ / mg/L | V(NLS) / mL | γ / mg/L | V(STPB) / mg/L | γ / mg/L |
| Ulaz | 0,687 | 0,0410 | 0,692 | 0,0153 | 0,639 | 0,0047 |
| 1 h | 0,252 | 0,0150 | 0,305 | 0,0068 | 0,368 | 0,0027 |
| 2 h | 0,250 | 0,0149 | 0,243 | 0,0054 | 0,341 | 0,0025 |
| 3 h | 0,245 | 0,0146 | 0,221 | 0,0049 | 0,323 | 0,0024 |

Smanjenje koncentracije anionskih tenzida nakon 1 h obrade iznosi 63,3 %, nakon 2 h iznosi 63,6 %, a nakon 3 h obrade smanjenje koncentracije iznosi 64,3 %. Kod kationskih tenzida te vrijednosti iznose 55,9 %, 64,9 % i 68,1 %, dok smanjenja koncentracije neionskih tenzida tijekom obrade redom iznose 42,4 %, 46,6 % i 49,5 %. Kako GK membrana ima veći MWCO od GH membrane, što znači da propušta nešto veće čestice, očekivana je manja sposobnost zadržavanja tenzida u odnosu na GH membranu. Najveće zadržavanje uočljivo je u slučaju

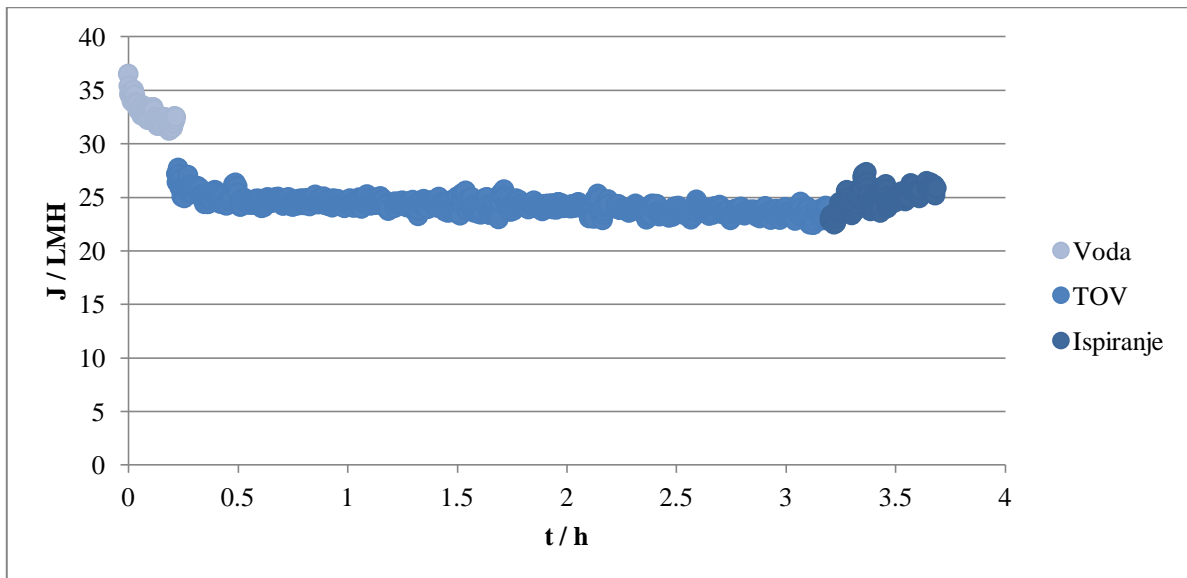
kationskih tenzida, na što osim većih veličina pora utječe i prisutnost soli, odnosno iona u TOV-i koji svojim nabojem zasjenjuju elektrostatske interakcije između membrane i tenzida [25]. Trendovi promjena koncentracija pojedinih vrsta tenzida iz sata u sat tijekom obrade TOV-e približno prate one GH membrane. Tako je prvotno izmjereno najveće smanjenje koncentracije kod anionskih tenzida, nakon čega slijedi blaži pad do konačne koncentracije postignute nakon 3 h obrade. Kod neionskih tenzida ponovo je zabilježeno približno linearno smanjenje koncentracije, dok u ovom slučaju kationski tenzidi pokazuju veću razliku između prva dva sata obrade nego između posljednja dva, što je najvjerojatnije uzrokovano taloženjem većeg dijela čestica na površini membrane u početku obrade, tj. blokiranjem membrane.

Isto tako zbog većih pora još je manja sposobnost zadržavanja ionskih vrsta zbog čega se električna provodnost smanjila za 26,4 % (Tablica 10).

Tablica 10. Parametri otopina obrađenih GK membranom.

| Uzorak | Ulaz | 1 h | 2 h | 3 h |
|---------------------------------------|-------------|------------|------------|------------|
| pH | 7,50 | 7,80 | 8,29 | 8,51 |
| Mutnoća, NTU | 190 | 0,07 | 0,04 | 0,02 |
| κ, mS/cm | 3,33 | 2,47 | 2,49 | 2,45 |
| KPK, mg O₂/L | 1654 | 645 | 596 | 530 |
| A (436nm) | 0,564 | 0,050 | 0,028 | 0,021 |
| A (525nm) | 0,400 | 0,019 | 0,006 | 0,008 |
| A (620nm) | 0,305 | 0,013 | 0,004 | 0,005 |
| A (ukupno) | 1,269 | 0,082 | 0,037 | 0,034 |

Pad mutnoće i ovdje iznosi 99,9 %, dakle GK i GH membrana pokazuju jednaku sposobnost zadržavanja suspendiranih onečišćivala i koloida u TOV-i, dok su padovi apsorbancije i KPK nešto niži u usporedbi i iznose 97,3 % i 68,0 % što ponovo ukazuje na razliku u radu membrana zbog veće MWCO vrijednosti, odnosno većih promjera pora.



Slika 9. Promjena fluksa tijekom obrade TOV-e GK membranom.

Fluks tijekom obrade TOV-e GK membranom pokazuje manji, nagliji pad na početku, što može biti zbog taloženja prisutnih suspendiranih tvari na površinu i u pore membrane, dok nakon toga pokazuje minimalan i relativno linearan pad tijekom cijelog trajanja obrade (Slika 9). Ukupno se fluks smanjio za 25,9 %. To je ujedno i najmanji pad od svih korištenih membrana. Kako GK membrana ima veće pore u usporedbi s GH membranom otpornija je na blokiranje manjim česticama. U usporedbi s PU i PT membranama, koje imaju veće MWCO vrijednosti, GK membrana također pokazuje manji pad fluksa jer povećanjem veličine pora lakše dolazi do taloženja prisutnih čestica unutar samih pora, tj. začepljenja pora [9]. Permeabilnost se kreće u rasponu od 4,5 do 5,5 LMH/bar, a te znatno više vrijednosti u usporedbi s GH membranom također su posljedica većih MWCO vrijednosti zbog čega je membrana protočnija. Ispiranjem membrane demineraliziranim vodom u trajanju od 30 min postignut je rast fluksa od 6,8 %, dakle i u ovom slučaju je potrebno pranje kemijskim sredstvima da bi blokiranje membranske površine bilo reverzibilno.

4.3. PT membrana

Analizom prikupljenih permeata i ulazne TOV-e određene su koncentracije prisutnih tenzida i prikazane u Tablici 11.

Tablica 11. Rezultati određivanja koncentracija tenzida u početnoj otopini i permeatima nakon obrade PT membranom.

| Uzorak | Anionski tenzidi | | Kationski tenzidi | | Neionski tenzidi | |
|-------------|---------------------|-----------------|-------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| | V(Hyamime1662) / mL | γ / mg/L | V(NLS) / mL | γ / mg/L | V(STPB) / mg/L | γ / mg/L |
| Ulaz | 0,539 | 0,0322 | 0,558 | 0,0124 | 0,606 | 0,0045 |
| 1 h | 0,177 | 0,0106 | 0,239 | 0,0053 | 0,314 | 0,0023 |
| 2 h | 0,133 | 0,0079 | 0,233 | 0,0052 | 0,279 | 0,0021 |
| 3 h | 0,122 | 0,0073 | 0,191 | 0,0042 | 0,207 | 0,0015 |

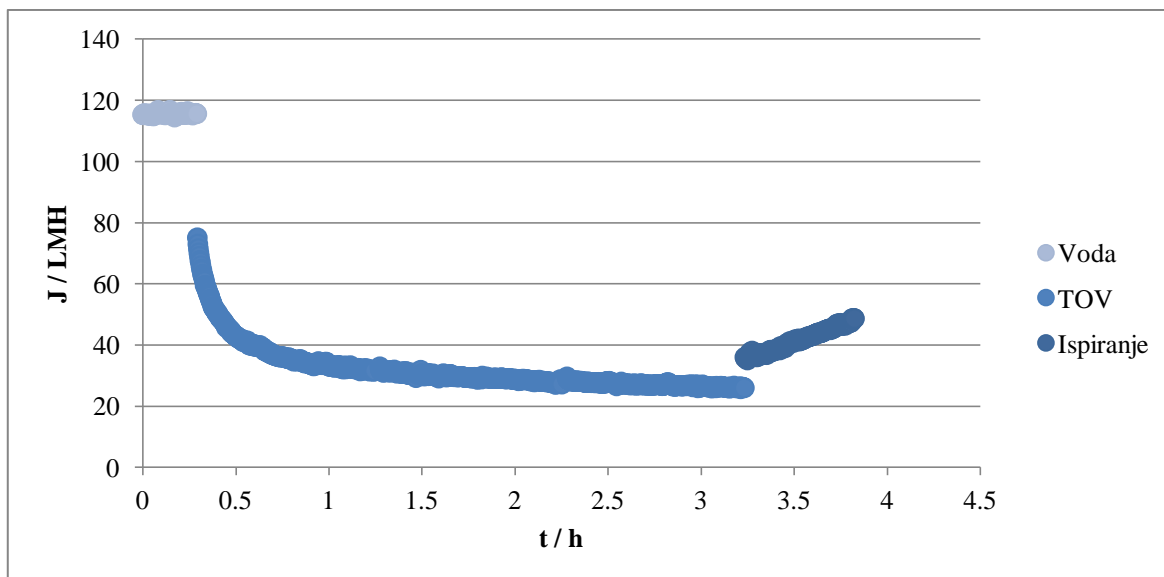
Ovdje je postignuto zadržavanje anionskih tenzida od 67,2 % u prvom satu obrade, 75,3 % u drugom satu te konačno 77,4 %, dok zadržavanja kationskih tenzida iznose 57,2 %, 58,2 % i 65,8 %, a neionskih tenzida 48,2 %, 54,0 % i 65,8 %. Iako je prema MWCO, koji je veći od onog GK membrane, očekivan daljnji pad sposobnosti zadržavanja, PT membrana pokazuje bolje zadržavanje anionskih i neonskih tenzida od GK membrane. To može biti posljedica različitih interakcija između membrana i tenzida ili ostalih komponenata prisutnih u TOV-i [22, 23] jer su GH i GK membrane načinjene od poliamida, a PT i PU membrane od polietersulfona. Kako su polietersulfonske membrane obično pozitivno nabijene [27] očekivan ishod je bolje zadržavanje kationskih tenzida u odnosu na anionske zbog elektrostatskih interakcija. S obzirom da to nije slučaj može se pretpostaviti da ovdje prevladava utjecaj iona prisutnih u TOV-i koji zasjenjuju elektrostatske interakcije između membrane i nabijenih tenzida [25]. Osim toga uzrok može biti i geometrijske prirode, ovisno o strukturi molekula tenzida prisutnih u TOV-i blokiranje membrane može imati veći utjecaj na određene molekule.

Rezultati analize fizikalno-kemijskih svojstava ulazne TOV-e i permeata prikazani su u Tablici 12.

Tablica 12. Parametri otopina obrađenih PT membranom.

| Uzorak | Ulaz | 1 h | 2 h | 3 h |
|---------------------------------------|-------------|------------|------------|------------|
| pH | 7,51 | 7,87 | 8,30 | 8,47 |
| Mutnoća, NTU | 183 | 0,06 | 0,09 | 0,04 |
| κ, mS/cm | 3,31 | 2,66 | 2,64 | 2,61 |
| KPK, mg O₂/L | 1852 | 801 | 787 | 722 |
| A (436nm) | 0,632 | 0,037 | 0,042 | 0,041 |
| A (525nm) | 0,430 | 0,004 | 0,006 | 0,014 |
| A (620nm) | 0,335 | 0,003 | 0,004 | 0,009 |
| A (ukupno) | 1,397 | 0,044 | 0,052 | 0,064 |

Dobiveno smanjenje mutnoće, kao i kod GH i GK membrane, iznosi 99,9 %, dakle membrane jednako dobro zadržavaju koloide i suspendirane čestice odgovorne za mutnoću otopine. Postignuto je smanjenje ukupne apsorbancije od 95,4 %, nešto manje u odnosu na GK membranu, što je posljedica povećanja veličine pora. Promjena električne provodnosti i KPK također pokazuju očekivani pad u odnosu na ostale membrane, 21,1 % i 61,0 %, što je isto tako povezano sa porastom MWCO vrijednosti.



Slika 10. Promjena fluksa tijekom obrade TOV-e PT membranom.

Početkom obrade TOV-e na radnom tlaku dolazi do naglog taloženja velike količine prisutnih čestica na površinu i u pore membrane, odnosno dolazi do blokiranja membrane [25]. Tako se u prvih 30 min obrade fluks smanjuje za 68,9 %, nakon čega on do kraja obrade pokazuje konstantni lagani pad (Slika 10). Ukupni pad fluksa iznosi 77,5 %, no i ovdje, kao i kod prethodno spomenutih membrana, moguće je ispiranjem djelomično ukloniti onečišćivala istaložena na površini. Postignut je rast fluksa od 46,5 %, dakle za postizanje reverzibilnosti blokiranja PT membrane također je potrebno pranje kemijskim sredstvima. Permeabilnost se kreće u rasponu od 6,4 do 18,8 LMH/bar, znatno više od GH i GK membrana jer je zbog većeg MWCO membrana protočnija.

4.4. PU membrana

Koncentracije tenzida određene potenciometrijskim titracijama i pomoću baždarnih pravaca za PU membranu prikazane su u Tablici 13.

Tablica 13. Rezultati određivanja koncentracija tenzida u početnoj otopini i permeatima nakon obrade PU membranom.

| Uzorak | Anionski tenzidi | | Kationski tenzidi | | Neionski tenzidi | |
|-------------|---------------------|-----------------|-------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| | V(Hyamime1662) / mL | γ / mg/L | V(NLS) / mL | γ / mg/L | V(STPB) / mg/L | γ / mg/L |
| Ulaz | 0,583 | 0,0348 | 0,602 | 0,0134 | 0,627 | 0,0047 |
| 1 h | 0,283 | 0,0169 | 0,231 | 0,0051 | 0,318 | 0,0024 |
| 2 h | 0,261 | 0,0156 | 0,227 | 0,0050 | 0,251 | 0,0019 |
| 3 h | 0,235 | 0,0140 | 0,214 | 0,0048 | 0,247 | 0,0018 |

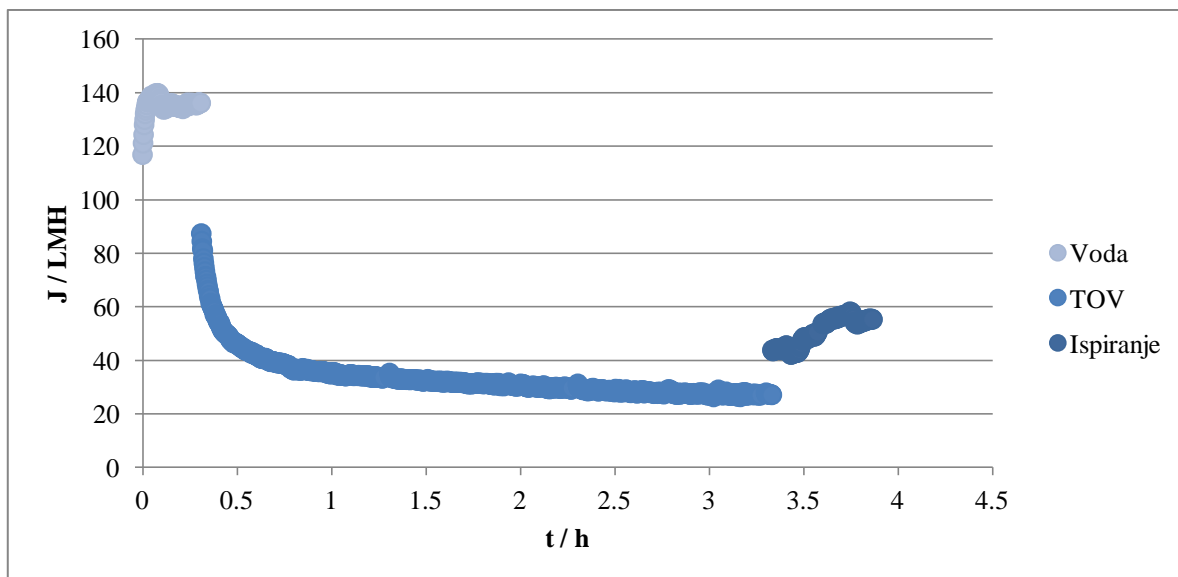
Kako su PU i PT membrane obje polietersulfonske, a PU ima veći MWCO za očekivati je da će pokazati manju sposobnost ukupnog zadržavanja prisutnih onečišćivala, što i jest slučaj. Tako postignuto smanjenje koncentracije prisutnih anionskih tenzida u prvom satu obrade TOV-e iznosi 51,5 %, u drugom 55,2 % te konačno 59,7 %, kod kationskih tenzida vrijednosti pada koncentracija redom iznose 61,6 %, 62,3 % i 64,5 %, a kod neionskih 49,3 %, 60,0 % i 60,6 %. Anionski tenzidi pokazuju približno linearno smanjenje koncentracije. Kationski tenzidi prate očekivani trend blagog pada koncentracije nakon prvotnog naglog pada, a neionski pokazuju veći pad između prva dva sata obrade i minimalnu promjenu u posljednja dva sata, uzrok čemu može biti blokiranje membranske površine kako zadržavanje neionskih tenzida ovisi o geometrijskim faktorima membrane i samih molekula tenzida [25].

Određeni parametri ulazne otopine i permeata prikazani su Tablicom 14.

Tablica 14. Parametri otopina obrađenih PU membranom.

| Uzorak | Ulaz | 1 h | 2 h | 3 h |
|---------------------------------------|-------------|------------|------------|------------|
| pH | 7,52 | 7,84 | 8,23 | 8,35 |
| Mutnoća, NTU | 193 | 0,05 | 0,02 | <0,01 |
| κ, mS/cm | 3,31 | 2,81 | 2,82 | 2,81 |
| KPK, mg O₂/L | 1651 | 791 | 712 | 658 |
| A (436nm) | 0,580 | 0,035 | 0,038 | 0,023 |
| A (525nm) | 0,409 | 0,004 | 0,009 | 0,007 |
| A (620nm) | 0,311 | 0,002 | 0,005 | 0,003 |
| A (ukupno) | 1,299 | 0,041 | 0,052 | 0,033 |

Mutnoća je i u ovom slučaju smanjena za 99,9 %, dakle sve korištene membrane pokazuju jednaku sposobnost zadržavanja koloidnih čestica i suspendiranih onečišćivala odgovornih za замуćenje otopine, kako je njihov promjer veći od promjera pora korištenih UF membrana. Smanjenje ukupne apsorbancije iznosi 97,5 %, što je približno isti pad kao i kod GK membrane, a nešto viša vrijednost od one postignute PT membranom. Činjenica da se pad apsorbancije ne mijenja bitno u odnosu na GK membranu može se pripisati razlici u interakcijama između prisutnih čestica bojila i ostalih onečišćivala i materijala membrane [23]. Ovisno o vrsti reaktivnih bojila prisutnih u TOV-i zadržavanja pojedinih čestica mijenjaju se u skladu s prisutnim elektrostatskim interakcijama između membrane i samih čestica [24]. Ukupni pad KPK iznosi 60,2 %, nešto manje od onog postignutih PT membranom, dok je veća razlika uočljiva u smanjenju električne provodnosti koje za PU membranu iznosi svega 15,1 %, što se podudara povećanjem MWCO u odnosu na PT membranu.



Slika 11. Promjena fluksa tijekom obrade TOV-e PU membranom.

Kao i prilikom obrade TOV-e GK i PT membranom, na početku dolazi do većeg, naglog pada fluksa zbog blokiranja membrane, koji se u ovom slučaju u prvih 30 min obrade smanjuje za 73,0 %, dok se tijekom ostatka obrade fluks lagano smanjuje (Slika 11) postizući ukupno smanjenje od 80,1 %. Ispiranjem membrane demineraliziranom vodom u trajanju od 30 min fluks se povećao za 50,9 %. Prema tome, da bi blokiranje membrane bilo reverzibilno potrebno je pranje kemijskim sredstvima. Permeabilnost zbog najveće veličine pora od svih korištenih membrana pokazuje najveće vrijednosti koje su u rasponu od 13,6 do 43,7 LMH/bar.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je utvrditi učinkovitost UF u uklanjanju tenzida prisutnih u TOV-i pri čemu su korištene četiri UF membrane MWCO vrijednosti 2, 3, 5 i 10 kDa, prilikom čega je obrada pojedinom membranom trajala 3 h.

Najveće zadržavanje tenzida (62,5 % neionski, 70,1 % kationski i 92,1 % anionski) pokazala je 2 kDa membrana, dok je najmanje zadržavanje (60,6 % neionski, 64,5 % kationski i 59,7 % anionski) postignuto 10 kDa membranom. Sve su membrane pokazale 99,9 %-tno smanjenje mutnoće nakon 3 h obrade i velik pad ukupnih apsorbancija (95,4 – 99,4 %). Postignuto je smanjenje električne provodnosti u rasponu od 15,1 % do 32,2 %, dok se pad KPK kreće u rasponu od 60,2 % do 70,7 %. Sve su membrane pokazale pad fluksa, gdje je najveći (80,1 %) pokazala 10 kDa membrana, a daleko najmanji (25,9 %) 3 kDa membrana. Ispiranjem membrana demineraliziranom vodom na kraju procesa postignuto je djelomično uklanjanje onečišćivala istaloženih na membrani (povrat fluksa). Kod 2 kDa membrane postignut je povrat fluksa od 27,7 %, kod 3 kDa membrane 6,8 %, kod 5 kDa membrane 46,5 %, dok je kod 10 kDa membrane postignut povrat fluksa od 50,9 %.

6. LITERATURA

- [1] B. Van der Bruggen, E. Curcio, E. Drioli, Process intensification in the textile industry: the role of membrane technology, *Journal of Environmental Management* 73 (2004) 267-274.
- [2] C. N. Sivaramakrishnan, The use of surfactants in the finishing of technical textiles, u M. L. Gulrajani (ur.), *Advances in the Dying and Finishing of Technical Textiles*, Woodhead Publishing, Sawston, 2013, str. 199-235.
- [3] K. Masuda, Application of Surfactants in Textile Industry, *Journal of Japan Oil Chemists' Society* 26 (1977) 675-681.
- [4] H. Thomas, Surfactants and the Environment – An Overview, u D. R. Karsa (ur.), *Industrial Applications of Surfactants IV*, Woodhead Publishing, Sawston, 1999, str. 23-37.
- [5] M. E. Ersahin, B. Keskin, I. Koyuncu, H. Ozgun, Pilot and full-scale of membrane processes for textile wastewater treatment: A critical review, *Journal of Water Process Engineering* 42 (2021) 1-9.
- [6] G. Arthanareeswaran, S. Chakraborty, A. F. Ismail, Y. Lukka Thuyavan, A. Sumisha, Treatment of laundry wastewater using polyetersulphone/polyvinylpyrrolidone ultrafiltration membranes, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 121 (2015) 174-179.
- [7] S. Papić, Deterdženti, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015, str. 2-17.
- [8] G. Aniruddha, S. Bidyut, D. Sourav, M. Susanta, A review on natural surfactants, *RSC Advances* 5 (2015) 65761.
- [9] M. Kabsch-Korbutowicz, I. Kowalska, K. Majewska-Nowak, T. Winnicki, Separation of anionic surfactants on ultrafiltration membranes, *Desalination* 162 (2004) 33-40.
- [10] A. K. Asok, M. S. Jisha, S. Mundayoor, S. Rebello, Surfactants: Chemistry, Toxicity and Remediation, u R. Didier, E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer (ur.), *Pollutant Diseases*,

- Remediation and Recycling Vol. 4, Springer International Publishing, Cham, 2013, str. 278-292.
- [11] A. Klimonda, I. Kowalska, Membrane technology for the treatment of industrial wastewater containing cationic surfactants, *Water Resources and Industry* 26 (2021) 1-8.
- [12] M. Staszak, Modeling and simulation of membrane process, *Physical Sciences Reviews* 2 (2017) 2.
- [13] X. Li, J. Li, Fluxes and Driving Forces in Membrane Separation Processes, u E. Drioli, L. Giorno (ur.), *Encyclopedia of Membranes*, Springer-Verlag, Berlin, 2015, str. 789-790.
- [14] S. E. Jorgensen, *Industrial Waste Water Management, Membrane separation processes* Vol. 5, Elsevier, Amsterdam, 1979, str. 39-53.
- [15] Z. F. Cui, R. W. Field, Y. Jiang, *Fundamentals of Pressure-Driven Membrane Separation Processes*, u Z. F. Cui, H. S. Muralidhara (ur.), *Membrane Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2010, str. 1-18.
- [16] B. Van der Bruggen, W. Doyen, T. Van Gestel, R. Leysen, C. Vandecasteele, A Review of Pressure-Driven Membrane Processes in Wastewater Treatment and Drinking Water Production, *Environmental Progress & Sustainable Energy* 22 (2003) 46-54.
- [17] H. Lutz, UF Membranes (Ultrafiltration Membranes), u E. Drioli, L. Giorno (ur.), *Encyclopedia of Membranes*, Springer-Verlag, Berlin, 2016, str. 1941-1959.
- [18] T. Chung, G. Han, J. T. Liu, K. J. Lu, Advanced Anti-Fouling Membranes for Osmotic Power Generation from Wastewater via Pressure Retarded Osmosis (PRO), *Environmental Science & Technology* 52 (2018) 6686-6694.
- [19] B. Achiou, M. Breida, S. A. Younssi, Alumina Membranes for Desalination and Water Treatment, u M. Eyvaz, E. Yüksel (ur.), *Desalination and Water Treatment*, IntechOpen, London, 2018, str. 228.
- [20] H. Patel, R. T. Vashi, *Characterization of Textile Wastewater, Characterization and Treatment of Textile Wastewater*, Elsevier, Amsterdam, 2015, str. 25-41.

- [21] V. Buscio, M. Crespi, C. Gutierrez-Bouzan, Application of PVDF ultrafiltration membranes to treat and reuse textile wastewater, *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 1-6.
- [22] H. Rathod, H. D. Raval, M. R. Raviya, Polyamide–surfactant interaction: Exploration of new avenues for reverse osmosis separation applications, *Advances in Polymer Technology* 37 (2018) 1-8.
- [23] M. Kabsch-Korbutowicz, I. Kowalska, K. Majewska-Nowak, Ultrafiltration of aqueous solutions containing a mixture of dye and surfactant, *Desalination* 198 (2006) 149-157.
- [24] H. W. Offen, Micelles Under Pressure, *The Review of Physical Chemistry of Japan* 50 (1980) 97-116.
- [25] C. Gao, M. Liu, Z. Lü, M. Ma, M. Qi, S. Yu, Impacts of membrane properties on reactive dye removal from dye/salt mixtures by asymmetric cellulose acetate and composite polyamide nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 350 (2010) 83-91.
- [26] A. J. M. Horvat, K. Margeta, Instrumentalna analiza, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2009, str. 11-27.
- [27] N. Hilal, D. Johnson, The Use of Atomic Force Microscopy in Membrane Characterization, u E. Drioli, L. Giorno (ur.), *Comprehensive Membrane Science and Engineering Vol. 1*, Elsevier, Amsterdam, 2010, str. 350-352.

7. PRILOZI

Popis korištenih oznaka:

A – apsorbancija

b – svjetlosni put kroz uzorak, cm

c – množinska koncentracija, mol/L

d – debljina membrane, m

ΔE – razlika električnog potencijala, V

$\Delta \gamma$ – razlika koncentracija, mg/L

Δp – razlika tlakova, bar

ΔT – temperaturna razlika, °C

ε – molarni apsorpcijski koeficijent, L/(mol cm)

γ – masena koncentracija, mg/L

J – fluks, LMH, tj L/(m² h)

κ – električna provodnost, mS/cm

KPK – kemijska potrošnja kisika, mg O₂/L

MWCO – granična vrijednost molekulske mase, kDa

p – tlak, bar

T – temperatura, °C

t – vrijeme, h

V – volumen, mL

8. ŽIVOTOPIS

Alegra Vežjak Fluksi [REDACTED] Osnovnu školu pohađa u Osnovnoj školi Braće Radić (2005-2013.), dok srednjoškolsko obrazovanje stječe u Gimnaziji Fran Galović Koprivnica (2013-2017.), prirodoslovno-matematički smjer. Fakultetsko obrazovanje započinje 2017. godine na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu na smjeru Kemija i inženjerstvo materijala, a 2019. upisuje smjer Kemijsko inženjerstvo.

Od 2021. godine na fakultetu radi kao demonstrator u laboratoriju za fizikalnu kemiju na Zavodu za fizikalnu kemiju. Stručnu praksu odradila je u LAM obradi voda d.o.o.