

# Obrada tekstilne otpadne vode membranskim bioreaktorom

---

Huzjak, Paula

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:286481>

*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 PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

**Paula Huzjak**

**ZAVRŠNI RAD**

**Zagreb, rujan 2021.**

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

Kandidatkinja Paula Huzjak

Predala je izrađen završni rad dana: 21. rujna 2021.

Povjerenstvo u sastavu:

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

Dr. sc. Lidija Furač, viša predavačica, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Dr. sc. Iva Movre Šapić, predavačica, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Prof. dr. sc. Danijela Ašperger, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, zamjena

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

Završni ispit održat će se dana: 24. rujna 2021.

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

**Paula Huzjak**

**OBRADA TEKSTILNE OTPADNE VODE MEMBRANSKIM  
BIOREAKTOROM**

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

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

**izv. prof. dr. sc. Davor Dolar**

**dr. sc. Lidija Furač**

**dr. sc. Iva Movre Šapić**

**Zagreb, rujan 2021.**

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

*Zahvaljujem se svom mentoru, izv. prof. dr. sc. Davoru Dolaru i njegovoj asistentici Ivi Ćurić, mag. ing. cheming. na stručnim savjetima i vodstvu prilikom izrade ovoga rada te na uloženom vremenu i strpljenju.*

*Najveće hvala svima mojima najbližima na podršci i velikodušnoj pomoći.*

## SAŽETAK

Tekstilna industrija, zbog kompleksnosti procesa proizvodnje tekstila koji zahtijevaju velike količine pitke vode, generira velike količine otpadne vode koja predstavlja opasnu prijetnju za okoliš. Sve strože zakonske regulative, nedostatak pitke vode i zahtjevi za smanjenjem veličine uređaja za obradu otpadnih voda stavljaju nove tehnologije obrade otpadnih voda membranskim bioreaktorom (MBR) u prvi plan. MBR se definira kao uređaj koji kombinira biološke procese obrade otpadne vode aktivnim muljem i obradu membranskim procesima.

Cilj ovog rada bio je ispitati na koji način promjena koncentracije aktivnog mulja utječe na obradu tekstilne otpadne vode (TOV) laboratorijskim MBR uređajem, pri čemu je primijenjen proces ultrafiltracije (UF) membranskim modulom u obliku šupljih vlakana. Praćena su svojstva realnog uzorka TOV-e trikotažne tvornice Galeb d.d. iz Omiša prije (ulaz) i nakon obrade (permeat) u razdoblju od sedam dana pri višoj koncentraciji aktivnog mulja koja se kretala između 11,59 i 14,85 g/L i sedam dana pri nižoj koncentraciji u rasponu od 7,50 g/L do 8,98 g/L. Određivani fizikalno-kemijski parametri na uzorcima ulaza i permeata bili su: pH, električna provodnost, mutnoća, kemijska potrošnja kisika (KPK), ukupni ugljik (TC), anorganski ugljik (IC), ukupni organski ugljik (TOC), apsorbancija pri 436 nm, 525 nm i 620 nm, koncentracija suspendiranih tvari te koncentracija Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> i Mg<sup>2+</sup> iona.

U obrađenoj TOV-i mutnoća je smanjena za > 99,8 % za višu koncentraciju aktivnog mulja i za 99,5 - 99,8 % za nižu koncentraciju, u skladu s time, potpuno su uklonjene suspendirane čestice. KPK, TC i TOC smanjeni su za 90,7 - 93,0 %, 54,3 - 62,5 % i 79,8 - 85,6 % kod koncentracije aktivnog mulja 11,59 - 14,85 g/L. Kod niže koncentracije aktivnog mulja 7,50 - 8,98 g/L TC i TOC smanjeni su za 66,4 - 73,8 % i 79,9 - 87,0 %. Obojenje je kod više koncentracije mulja smanjeno za 94,5 - 96,7 % i za nižu za 93,2 - 96,4 %. Dobiveni rezultati ukazuju na to da je MBR tehnologija izuzetno prihvatljiva za obradu TOV te da su UF membrane uspješne u uklanjaju suspendiranih čestica i obojenja iz TOV.

**Ključne riječi:** *tekstilna industrija, tekstilna otpadna voda, membranski bioreaktor, ultrafiltracija*

## ABSTRACT

Textile industry, because of its complex textile manufacturing processes which require huge amounts of fresh water, generates also huge amounts of waste water which poses a dangerous threat to the environment. Increasingly strict regulations, lack of drinking water and requirements to reduce the size of wastewater treatment plants put new technologies for wastewater treatment with membrane bioreactor (MBR) in the first place. MBR is defined as a device that combines biological processes of wastewater treatment with activated sludge and membrane processes.

The aim of this study was to investigate how a change in the concentration of activated sludge affects the treatment of textile wastewater (TWW) with a laboratory MBR device with ultrafiltration (UF) hollow fiber membrane. The properties of the real sample of textile wastewater of the textile company Galeb d.d. Omiš were tracked before and after treatment (permeate) for a period of seven days at a higher concentration of activated sludge between 11,59 and 14,85 g/L and seven days at a lower concentration in the range of 7,50 g/L to 8,98 g/L. Determined physicochemical parameters on the influent and permeate samples were pH, electrical conductivity, turbidity, chemical oxygen demand (COD), total carbon (TC), inorganic carbon (IC), total organic carbon (TOC), absorbance at 436 nm, 525 nm and 620 nm, concentration of suspended solids (TSS) and the concentration of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ions.

In permeate, the turbidity was reduced for > 99,8 % for a higher concentration of activated sludge and by 99,5 - 99,8 % for a lower concentration, and suspended particles were completely removed. COD, TC and TOC were reduced by 90,7 - 93,0 %, 54,3 - 62,5 % and 79,8 - 85,6 % at a activated sludge concentration of 11,59 - 14,85 g/L. At lower concentrations of activated sludge 7,50 - 8,98 g/L TC and TOC were reduced by 66,4 - 73,8 % and 79,9 - 87,0 %. Color was reduced by 94,5 - 96,7 % at higher sludge concentrations and by 93,2 - 96,4 % at lower concentration. The obtained results indicate that MBR technology is extremely acceptable for TOV processing and that UF membranes are successful in removing suspended particles and color from TWW.

**Keywords:** *textile industry, textile wastewater, membrane bioreactor, ultrafiltration*



# SADRŽAJ

|  |    |
|--|----|
| 1. UVOD .....  | 1  |
| 2. OPĆI DIO.....   | 2  |
| 2.1. Tekstilna industrija.....                                 | 2  |
| 2.2. Tekstilna otpadna voda.....                               | 4  |
| 2.3. Obrada tekstilne otpadne vode.....                        | 5  |
| 2.4. Membranske tehnologije obrade voda .....                  | 6  |
| 2.5. MBR tehnologija.....                                      | 7  |
| 2.6. Literaturni pregled obrade TOV s MBR .....                | 9  |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....                                   | 11 |
| 3.1. Tekstilna otpadna voda.....                               | 11 |
| 3.2. Laboratorijski MBR uređaj.....                            | 11 |
| 3.3. UF membrana .....   | 12 |
| 3.4. Ostali uređaji za mjerenje.....                           | 13 |
| 3.5. Postupak rada.....  | 14 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA.....                                   | 15 |
| 4.1. Fizikalno-kemijski parametri MBR efluenta i permeata..... | 15 |
| 5. ZAKLJUČAK.....  | 28 |
| 6. POPIS SIMBOLA I KRATICA .....                               | 29 |
| 7. LITERATURA .....  | 30 |
| 8. ŽIVOTOPIS.....  | 35 |

# 1. UVOD

Voda je osnovni preduvjet za život ljudi, biljaka i životinja te kao takva, nezamjenjiva bilo kojom drugom tvari. Čak 70 % Zemlje prekriveno je vodom, a procjenjuje se da je od ukupne količine vode na Zemlji samo 1 % moguće koristiti za potrebe čovječanstva [1].

Najveći udio potrošnje vode odnosi se na poljoprivredu, a zatim na industriju i kućanstva [2]. Jedan od najvećih svjetskih potrošača i zagađivača vode jest i tekstilna industrija. Tekstilna industrija svakodnevno stvara velike količine TOV-e koja se ispušta u prirodne vodonosnike bez prethodne obrade ili se obrađuje nedovoljno dobro. Otpadna voda tekstilne industrije kompleksnog je sastava zbog upotrebe velikog broja kemikalija koje se koriste u različitim procesima proizvodnje tekstila. Takva neobrađena otpadna voda štetna je za vodeni i kopneni živi svijet te ostavlja dugoročne posljedice [3].

Zbog sve strožih zakonskih regulativa u pogledu kvalitete obrade otpadne vode i sve većeg problema nedostatka pitke vode, postupno se napuštaju konvencionalni načini obrade otpadne vode koji ne udovoljavaju zahtjevima te se uvode nove tehnologije kao što je membranski bioreaktor (MBR) koji predstavlja kombinaciju membranskih separacijskih procesa (MSP) i biološku obradu aktivnim muljem. Tehnologijom MBR-a dobiva se obrađena otpadna voda visoke kvalitete, a sami uređaji zauzimaju manji prostor, stvaraju manje količine otpadnog mulja i dr. za razliku od konvencionalnih metoda, poput biološke obrade aktivnim muljem (eng. *Conventional activated sludge treatment*, CAS) [3].

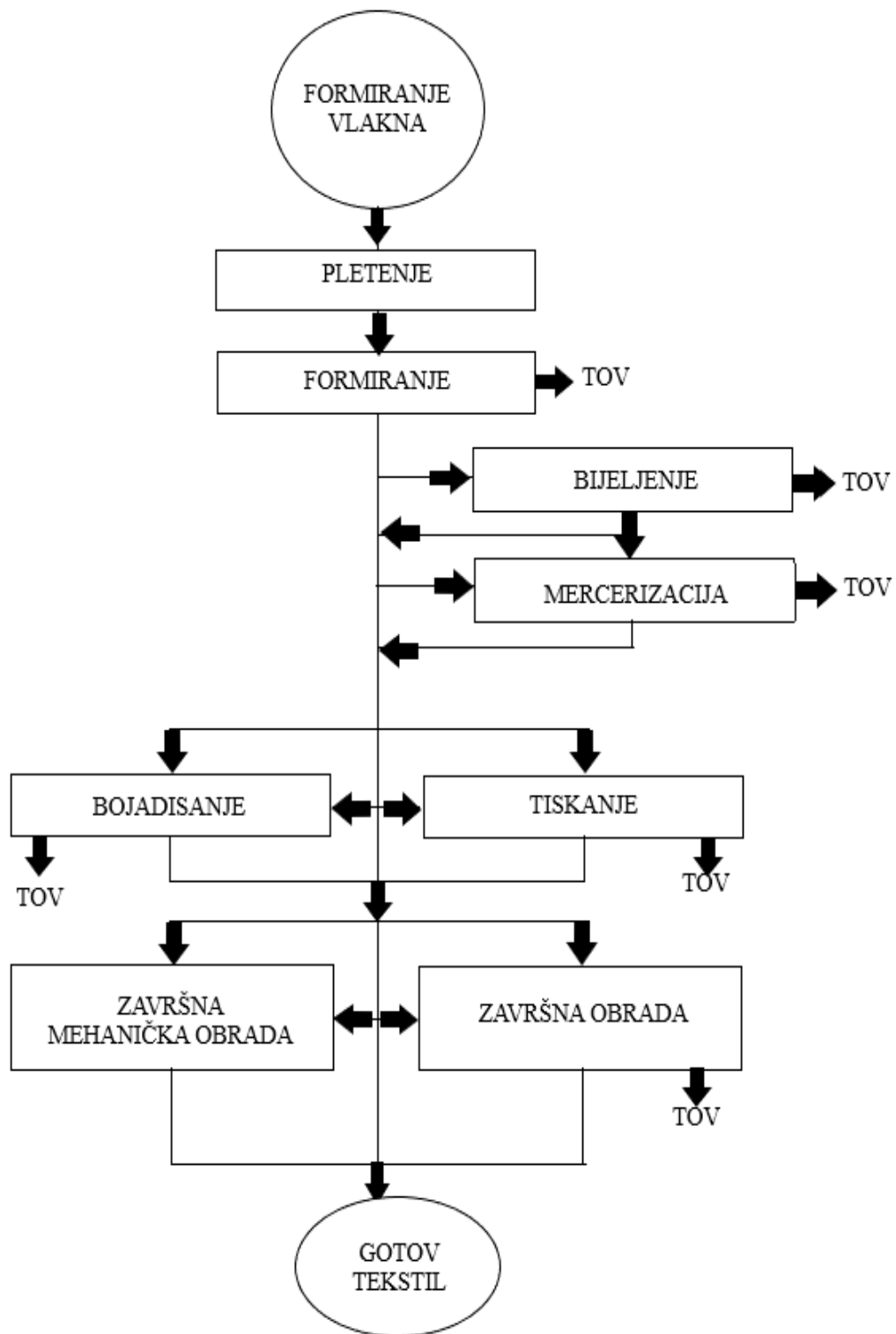
## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Tekstilna industrija

Tekstil i odjevni predmeti naša su svakodnevica te je gotovo nemoguće zamisliti život bez njih. Tekstilna industrija izrazito je važan dio globalne ekonomije te svakodnevno sve više raste s porastom broja stanovnika i njihovih potreba te s ubrzanom promjenom trendova i pojave proizvoda kratkog vijeka trajanja [4].

Tekstilna industrija izrazito je složene strukture te uključuje velik broj podsektora, od proizvodnje vlakana pa do njihove transformacije u poluproizvode i gotove proizvode koji se koriste u širokom području ljudske primjene. U istoj se prerađuju prirodni materijali poput pamuka, jute, svile i vune ili pak sintetički/umjetni materijali poput poliestera, viskoze, najlona i akrila [5]. Procesi proizvodnje dijele se na suhu i na mokru doradu u kojoj se odvijaju procesi predobrade, bojadisanja, oplemenjivanja i tiskanja. Prilikom mokre dorade voda se intenzivno koristi i to uglavnom u dvije svrhe, primarno kao otapalo kemikalija i prijenosni medij u procesu bojadisanja i sekundarno kao sredstvo za pranje i ispiranje [6]. Usporedno s povećanjem proizvodnje tekstila, povećava se i količina potrebne vode, a količina upotrijebljene vode po pojedinim segmentima proizvodnje ovisi o vrsti tekstila koji se proizvodi i upotrijebljenim kemikalijama. Procjenjuje se da prosječna dnevna potrošnja vode za proizvodnju oko 8000 kg tekstila iznosi oko 1,6 milijuna litara, isto toliko se generira i otpadne vode, od čega se oko 16,0 % koristi u procesu bojadisanja, a 8,0 % prilikom tiskanja [7]. Slika 1. prikazuje procese u proizvodnji tekstila te mjesta nastanka otpadne vode [8].

Generirana TOV pripada skupini najzagađenijih industrijskih otpadnih voda te zbog slabe biorazgradivosti i toksičnosti pojedinih komponenata zahtijeva napredne procese obrade[9].



**Slika 1.** Shematski prikaz procesa proizvodnje tekstila.

## 2.2. Tekstilna otpadna voda

U procesu proizvodnje tekstila koristi se velik broj različitih kemikalija, a najviše se koriste kiseline, lužine, bojila i pomoćna doradna sredstva. Kiseline se primjenjuju za potrebe neutralizacije nakon procesa bojadisanja. Od lužina se najviše koristi natrijev hidroksid, u procesima bijeljenja i mercerizacije [10]. Koriste se i velike količine anorganskih soli, prvenstveno Glauberove soli (natrijev sulfat dekahidrat,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$ ), zbog visoke mogućnosti regeneracije, niske cijene i nekorozivnost. Velike količine Glauberove soli koriste se u procesu bojadisanja, gdje ima dvije uloge: povećanje afiniteta bojila prema vlaknima i ubrzanje procesa fiksacije bojila uz smanjenje njihove topljivosti u vodi [11,12].

TOV karakterizira intenzivno obojenje, velika količina suspendiranih tvari (eng. *Total suspended solids*, TSS), visoka temperatura (60 - 90 °C), veliki raspon vrijednosti pH (2 – 12), visoki KPK i biološka potrošnja kisika ( $\text{BPK}_5$ ) [13]. Intenzivno obojenje TOV potječe od korištenja bojila u procesima bojadisanja, pri čemu glavnu opasnost predstavljaju azo bojila čiji metaboliti mogu biti kancerogeni i mutageni zbog svoje aromatske strukture. Bojila u TOV-u dopijevaju prilikom ispiranja bojadisanog tekstila velikim količinama vode, pri čemu gotovo 50,0 % iskorištenih bojila završava u otpadnoj vodi zbog nepotpune fiksacije na vlakna. Već pri koncentracijama bojila većim od 0,005 mg/L, obojenje je vidljivo u čistoj vodi [10,14]. Već i tako male koncentracije bojila smanjuju prozirnost vode, a zbog svoje složene strukture i visoke stabilnosti otporna su primjerice na utjecaj svjetlosti, vode ili deterdženata [15]. Bojila i koloidi prisutni u TOV-i povećavaju mutnoću vode čime se smanjuje mogućnost prodiranja sunčeve svjetlosti u vodu potrebne za proces fotosinteze. Na taj način smanjuje se količina otopljenog kisika u vodi važnog za vodeni ekosustav i onemogućena je razgradnja štetnih tvari [6].

S obzirom na intenzitet obojenja i KPK, otpadna voda koja nastaje prilikom bojadisanja može se podijeliti na efluent visoke koncentracije bojila kojem je  $\text{KPK} > 1500$  mg/L, efluent srednje koncentracije s KPK između 800 i 1500 mg/L i efluent niske koncentracije bojila s  $\text{KPK} < 800$  mg/L. S obzirom na tu podjelu, obrada se provodi na TOV visoke i srednje koncentracije [16].

### 2.3. Obrada tekstilne otpadne vode

Tekstilna otpadna vode najčešće se obrađuje konvencionalnim metodama obrade otpadnih voda kao što su: CAS, adsorpcija, oksidacija, koagulacija i flokulacija. Iako se ove metode najviše koriste, imaju i nedostatke ili se njihovom obradom ne dobiva voda zadovoljavajuće kvalitete za ponovno korištenje ili ispuštanje u vodonosnike. Primjerice koagulacijom se dobro uklanjaju netopljiva bojila, ali ne i topljiva bojila. Kod procesa koagulacije i CAS-a, stvaraju se velike količine mulja, a kod procesa adsorpcije problem predstavljaju iskorišteni adsorbensi koji se moraju ili regenerirati ili zbrinuti na odgovarajući način. Također obrađena voda nije dovoljno dobre kvalitete [16,17]. Zbog toga konvencionalne metode nisu najprihvatljivije za obradu TOV te je neizbježna primjena naprednijih metoda kao što su membranski procesi ili njihova kombinacija s obradom pomoću aktivnog mulja u obliku MBR-a [13]. Na temelju provedenih istraživanja dobivena su svojstva prikazana u Tablici 1. koja bi trebala biti zadovoljena kako bi se obrađena voda mogla ponovno koristiti u proizvodnji tekstila pri čemu bi se dobili proizvodi zadovoljavajuće kvalitete [18-20]. Kvaliteta vode koja bi se koristila u svakom pojedinom procesu proizvodnje još uvijek nije definirana [18-20].

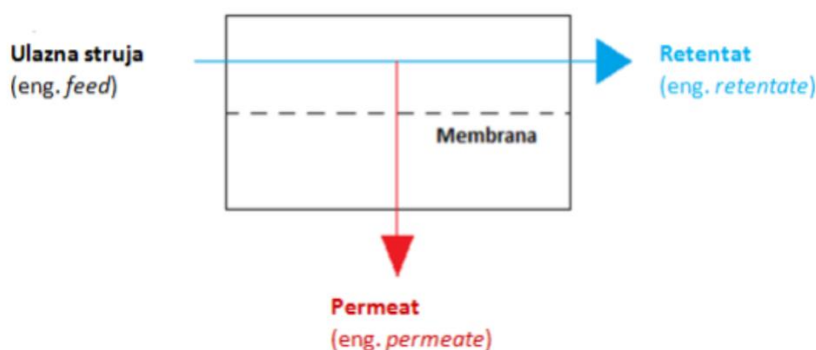
**Tablica 1.** Vrijednosti parametara TOV-a kod ponovne upotrebe u proizvodnji.

| Parametar   | Granična vrijednost |
|---|---------------------|
| KPK (mg/L)  | 60-80               |
| Vodljivost, $\kappa$ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )                    | 1000                |
| pH  | 6-8                 |
| Mutnoća (NTU)   | 1                   |
| Obojenje (Pt-Co)  | Nije definirano     |
| TSS (mg/L)  | 5                   |
| Ukupne otopljene tvari (eng. <i>Total dissolved solids</i> ) (mg/L) | 500                 |
| Ukupna tvrdoća (mg/L $\text{CaCO}_3$ )                              | 25 - 50             |

## 2.4. Membranske tehnologije obrade voda

Membranskim tehnologijama otpadna voda obrađuje se separacijom koja se odvija na membrani ili uz pomoć nje. Membrane predstavljaju selektivnu barijeru napravljenu od tankog i čvrstog materijala na kojoj dolazi do razdvajanja dviju ili više faza, pri čemu na membrani zaostaje retentat, a kroz membranu prolazi permeat, tj. obrađena voda manje koncentracije tvari. Slika 2. prikazuje proces membranske separacije [21]. Razdvajanje ulazne struje na permeat i retentat zasniva se na činjenici da postoji razlika kemijskog potencijala između dviju faza koje se razdvajaju. Membranski procesi mogu se klasificirati prema pokretačkoj sili koja može biti gradijent tlaka, koncentracije, temperature i gradijent električnog potencijala.

Tlačni membranski procesi nadalje se klasificiraju prema veličini pora membrane, pa tako postoji mikrofiltracija (MF), UF, nanofiltracija (NF) i reverzna osmoza (RO). Kod navedenih procesa, separacija se odvija kada se na kapljevinu primijeni radni tlak koji je veći od osmotskog, što uzrokuje prolazak otapala kroz membranu, a zadržavanje otopljenih tvari na membrani ili njihov spori prolazak. Što je veličina pora manja to je veći radni tlak zbog povećanja otpora prijenosu tvari [21,22].



**Slika 2.** Shematski prikaz membranskog separacijskog procesa.

Najveći nedostatak MSP je blokiranje (eng. *fouling*) membrana. Do blokiranja dolazi uslijed nakupljanja nečistoća na površini membrane, tzv. stvaranje kolača (eng. *cake layer formation*) i začepjenja pora čime se blokira protok permeata kroz membranu. Na taj način

smanjuje se kvaliteta obrađene vode te se povećavaju troškovi obrade [23]. Kako bi se spriječilo blokiranje, membrana se mora kemijski čistiti ili zamijeniti novom. Blokiranje membrana može se smanjiti i s radom pri protoku nižim od kritičnog, regulacijom brzine prozračivanja i povremenim povratnim pranjem (eng. *backwash*) tj. ispiranjem membrane permeatom [24].

## 2.5. MBR tehnologija

Kombinacija MSP s biološkom obradom aktivnim muljem osnova je MBR tehnologije. MBR uređaji sastoje se od membranskog modula i bioreaktora u kojem se nalazi otpadna voda i aktivni mulj [25].

U membranskom modulu odvija se membranska separacija. Postoje četiri vrste membranskih modula koji se koriste: cijevni moduli, modul sastavljen od šupljih vlakana, moduli u obliku filter – preše i moduli u obliku spiralnog namotaja [26]. Membranski moduli u obliku šupljih vlakana sastoje se od snopa tankih cjevastih membrana, te sadrže od 50 do 3000 pojedinačnih šupljih vlakana promjera od 0,2 do 3 mm, duljine od 18 do 120 cm. Prilikom UF procesa, membranski moduli rade prema načelu iznutra prema van (eng. *inside-out*). Membranski moduli u obliku šupljih vlakana rade većinom u području laminarnog toka s niskim tlakom zbog čega su najekonomičniji u smislu potrošnje energije. Kod ovih modula najveći je omjer površine prema volumenu obrađene vode, a vlakna se lako čiste. Potrebna im je predobrada jer je moguće blokiranje česticama većim od 100  $\mu\text{m}$  [26].

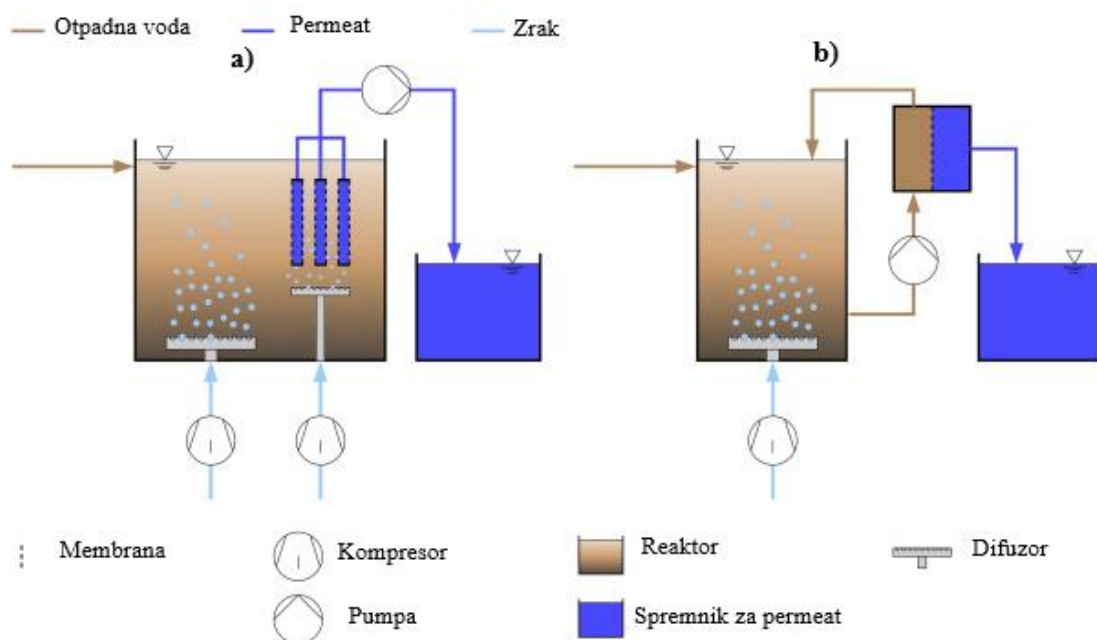
UF je najčešće korišten separacijski tlačni proces te se koristi osim kod obrade otpadnih voda i u kemijskoj, prehrambenoj, elektroničkoj industriji i dr. Veličina pora UF membrana kreće se od 1 do 100 nm, a rade u području tlakova od 1,0 do 5,0 bar i protoka od 10 do 50 L/(m<sup>2</sup> h bar). UF membrane mogu biti izrađene od polimernih ili anorganskih materijala kao što su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i ZrO<sub>2</sub>. Asimetrične su strukture s gustim gornjim slojem debljine manje od 1  $\mu\text{m}$  [23].

Aktivni mulj sastoji se od mikroorganizama, u najvećem dijelu to su bakterije (oko 95,0 %), ali prisutne su i alge, protozoe, metazoe i rotifere. Njihovim povezivanjem u veće ili manje nakupine nastaju tzv. pahuljice koje predstavljaju najvažniji element u procesu obrade aktivnim muljem. Njihova količina ovisi o vrsti mikroorganizama, starosti aktivnog mulja i



sastavu otpadnih voda. Njihova aktivnost uvelike ovisi o prisutnosti hranjivih tvari, tj. organskoj tvari, temperaturi, pH vrijednosti i prisutnim toksinima. Mikroorganizmi uklanjaju organsku tvar iz otpadne vode koja im služi za rast, proizvodnju energije i održavanje stanica, te u konačnici organska tvar može oksidacijom biti transformirana u CO<sub>2</sub>, nitrata, sulfata i fosfate [27]. Ukoliko se radi o aerobnoj biološkoj obradi, a postoji i anaerobna, MBR sadrži i difuzore zraka koji aeriraju spremnik budući da biološka razgradnja zahtijeva stalnu opskrbu kisikom [25].

Postoje dva tipa MBR uređaja, Slika 3. prikazuje MBR uređaj s membranama za obradu smještenima (a) izvan bioreaktora s kružnim tokom povratka mulja ili membranama (b) uronjenim u bioreaktor. Kod MBR-a s membranom izvan bioreaktora upotrebljava se tangencijalna obrada s brzim protokom i niskim iskorištenjem na samoj membrani kako bi se spriječilo blokiranje. S druge strane kod uronjenih membrana, membranska separacija odvija se primjenom vakuuma na unutrašnju stranu membrane čime se postiže tok permeata iz bioreaktora kroz membranu, pri čemu nema turbulentnog strujanja tekućine oko membrane, pa se blokiranje sprječava turbulentnom aeracijom. Iskorištenje na uronjenim membranama je vrlo visoko, a potrošnja energije smanjena je i do nekoliko puta u usporedbi s membranama izvan reaktora [28].



**Slika 3.** Sheme MBR-a s membranskim modulom (a) unutar bioreaktora i (b) izvan bioreaktora.

Za razliku od CAS obrade kod koje se biomasa od obrađene vode odvaja u sekundarnom taložniku, kod MBR-a taj se proces odvija membranskom obradom. Na taj način smanjuje se površina postrojenja potrebnog za obradu otpadnih voda s obzirom na to da naknadni taložnici čine oko 30 % ukupne površine postrojenja [29]. Kod MBR uređaja starost mulja (eng. *Sludge retention time*, SRT) je puno veća i ne mora ovisiti o hidrauličkom vremenu zadržavanja (eng. *Hydraulic retention time*, HRT) [22,24]. MBR-om se dobiva efluent visoke kakvoće zbog MSP kojima se uspješno uklanjaju suspendirane čestice, patogeni mikroorganizme i virusi iz otpadnih voda [30].

## 2.6. Literaturni pregled obrade TOV s MBR

*Schoeberl i sur.* (2005) su na temelju provedenog istraživanja o obradi TOV iz procesa bojadisanja, dokazali da se MBR-om KPK i obojenje iz TOV uklanjaju s učinkovitošću od 89,0 – 94,0 % i 65,0 – 91,0 % [31]. Slični rezultati dobiveni su u radu *Brik i sur.* (2006) u obradi TOV iz procesa završne obrade poliestera, uklanjanje KPK iznosilo je 60,0–95,0 %, a obojenja za 46,0–98,5 % [32]. U oba rada spominje se da je za uklanjanje obojenja zaslužna adsorpcija bojila pomoću aktivnog mulja, pri čemu je biomasa razgradila molekule bojila.

*Chamam i sur.* (2007) usporedili su učinkovitost uklanjanja bojila i smanjenja KPK procesima direktne membranske separacije na membranama s veličinom pora od 1,2, 0,2 i 0.1  $\mu\text{m}$ , biosorpcijom (eng. *Biosorption*) i MBR-om iz vode kojoj je dodano industrijsko bojilo. Same membrane nisu gotovo uopće smanjile obojenje i KPK. Biosorpcijom obojenje je smanjeno u potpunosti, a KPK je smanjen za 85 %. MBR uređaj pokazao je najbolje rezultate, obojenje je u potpunosti uklonjeno, a KPK je smanjen za > 95 % [33].

*Yigit i sur.* (2009) proučavali su obradu TOV-a iz procesa mokre dorade pomoću pilot-MBR uređaja s uronjenim membranskim modulom u obliku šupljih vlakana. Eksperiment se provodio u razdoblju od tri mjeseca na dva načina; uz neograničeni SRT i SRT od 25 dana uz konstantni protok permeata od 20 L/m<sup>2</sup> h. Pokazali su da je uz SRT od 25 dana dobivena obrađena voda minimalno bolje kvalitete nego voda dobivena uz neograničeni SRT. U oba slučaja KPK je u prosjeku smanjen za > 97 %, TN<sub>b</sub> smanjen je u prosjeku za 79,7 %. TSS, obojenje i mutnoća smanjeni su gotovo u potpunosti [34].

*Saha i sur.* (2014) usporedili su efikasnost obrade realnog TOV-a pomoću MBR i CAS metode. Eksperiment se provodio 20 dana, a svakih 2-3 dana uzimani su uzorci za analizu te im je određivan KPK, BPK<sub>5</sub>, pH, električna provodnost, TSS i TDS. Rezultati su pokazali da su KPK i BPK<sub>5</sub> smanjeni za oko 90% i 80% kod MBR uređaja, a kod konvencionalne CAS metode KPK i BPK<sub>5</sub> smanjeni su za 40 - 50% i 38 - 40%. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je MBR tehnologija daleko prihvatljivija nego konvencionalne metode [35].

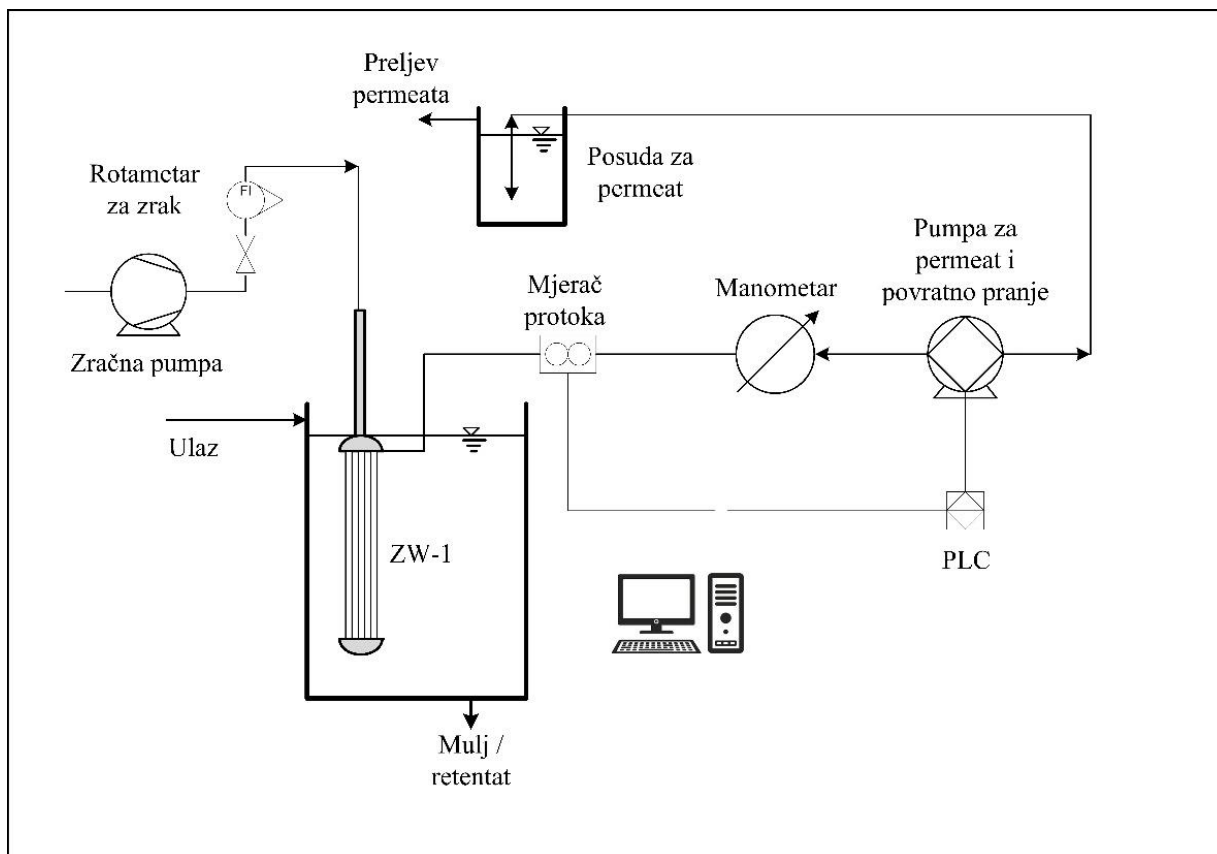
## **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### **3.1. Tekstilna otpadna voda**

U ovom radu ispitivan je utjecaj koncentracije aktivnog mulja na obradu TOV-e pomoću MBR-a s UF membranom u obliku šupljih vlakana, TOV, na kojoj su provedena ispitivanja, uzorkovana je iz egalizacijskog bazena trikotažne tvornice Galeb d.d. iz Omiša. Ista se bavi se proizvodnjom trikotažnih odjevnih predmeta uglavnom od pamuka, a sam proces proizvodnje čine postupci: pletenje, dorada, oplemenjivanje, krojenje i šivanje te kontrola i pakiranje proizvoda.

### **3.2. Laboratorijski MBR uređaj**

Tekstilna otpadna voda obrađivala se pomoću integriranog MBR-a, Slika 2., s uronjenim membranskim modulom. Korištena je UF (ZeeWeed 1, ZW-1) membrana u obliku šupljih vlakana od proizvođača GE Water & Process Technologies (Mađarska) površine 0,046 m<sup>2</sup> i nominalne veličine pora 0,02 μm. Na membranu je primijenjen podtlak, zbog čega se postiže tok iz reaktora kroz vlakna membrane koji prolazi kroz središnju cijev čime se dobiva permeat. Laboratorijski MBR uređaj koji je korišten bio je opremljen sensorima tlaka, temperature, protoka i razine. Za nadzor rada MBR-a korišten je Alpha Programming (SW0D5- ALVLS-EU) sustav (Mitsubishi Electric Corporation, Japan). Tekstilna otpadna voda kontinuirano se uvodila u MBR volumena 5 L iz spremnika volumena 20 L, u kojeg je svakodnevno ulijevana svježa otpadna voda koja je iz tvornice Galeb dopremljena u kanistrima od 25 L i čuvana na temperaturi do 10 °C. Aktivni mulj koji je korišten dopremljen je iz uređaja za pročišćavanje otpadne vode (UPOV) aglomeracije Čakovec. Shematski prikaz laboratorijskog MBR-a prikazan je na Slici 4.



**Slika 4.** Shematski prikaz laboratorijskog MBR uređaja.

### 3.3. UF membrana

U Tablici 2. dan je pregled svojstava korištene UF membrane koji su propisani od strane proizvođača.

**Tablica 2.** Svojstva korištene UF membrane.

|  |                   |
|--|-------------------|
| Membrana   | ZW-1              |
| Tipični radni tlak (bar)                           | 0,10-0,50         |
| Maksimalna radna temperatura (°C)                  | 40                |
| Dozvoljeni pH                                      | 5-9               |
| Veličina pora (µm)                                 | 0,02              |
| Materijal  | PVDF <sup>a</sup> |
| Maksimalni dozvoljeni protok (m <sup>3</sup> /dan) | 55 - 110          |
| MWCO <sup>b</sup> (Da)                             | 200000            |

<sup>a</sup> - PVDF – polivinil difluorid <sup>b</sup> - MWCO – granična molekulska masa (eng. *Molecular weight cut-off*)

### 3.4. Ostali uređaji za mjerenje

Svakom od uzoraka ulaza i permeata, određivana je pH vrijednost i električna provodnost [ $\kappa$ ,  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ] pomoću multimetra HandyLab 680 (SI Analytics, Njemačka). Uzorcima je određivana i mutnoća [NTU] turbidimetrom Turb 430 IR/Set (WTW, Njemačka).

Uz pH,  $\kappa$  i mutnoću, određivao se i KPK [ $\text{mg O}_2/\text{L}$ ] spektrofotometrom, Hach Lange DR3900 (Njemačka). Korištene su kivete za digestiju mjernog ranga 5,0-60  $\text{mg O}_2/\text{L}$  za analizu permeata i kivete mjernog ranga 100-2000  $\text{mg O}_2/\text{L}$  za analizu ulaza. U svaku kivetu s već pripremljenom otopinom za digestiju stavljalo se po 2 mL uzorka, kiveta bi se začepila i stavila u termostat HT 200S (Hach Lange, Njemačka) na grijane 15 min na 170 °C, nakon 15 min i kada bi se kivete ohladile stavljale bi se na snimanje u spektrofotometar. Pomoću istog spektrofotometra za svaki uzorak određivana je i apsorbancija pri 436 nm, 525 nm i 620 nm, kao i ukupna apsorbancija. Na temelju dobivenih rezultata uzorcima je određeno obojenje prema prema ISO 7887: 1994 normi i izračunato prema Jednadžbi (1):

$$\text{Obojenje} = \frac{A_{(436 \text{ nm})}^2 + A_{(525 \text{ nm})}^2 + A_{(620 \text{ nm})}^2}{A_{(436 \text{ nm})} + A_{(525 \text{ nm})} + A_{(620 \text{ nm})}} \quad (1)$$

Analizatorom ugljika, TOC-V<sub>WS</sub> (Shimadzu, Japan), određivana je masena koncentracija IC-a ( $\text{mg C}/\text{L}$ ), TC-a ( $\text{mg C}/\text{L}$ ) dok je TOC ( $\text{mg C}/\text{L}$ ), dobivena iz razlike TC i IC. Mjerenja TC-a i IC-a temelje se na kombiniranoj oksidaciji uzorka, UV zračenja i zagrijavanja na 80 °C, pomoću persulfata koji je fotosenzibilan i zakiseljava na pH=2. Ugljik u vodenim uzorcima prevodi se u CO<sub>2</sub> koji se detektira pomoću neraspršujućeg infracrvenog detektora [36].

Svakodnevno se uzorcima mulja i ulaza određivala i masena koncentracija. 20 mL uzorka vakuumski se filtriralo kroz filter papir (Pall A/C Glass 1 $\mu\text{m}$  47 mm, Meksiko) koji je prethodno s keramičkim lončićem stajao u eksikatoru 1 h, kako bi se uklonila sva vlaga. Lončić i filter papir su prije filtracije vagani na analitičkoj vagi. Nakon filtracije filter papir je vraćen u lončić i stavljen na sušenje najprije u pećnicu na 105 °C u trajanju od 1 h, a potom i u eksikator ponovo na 1 h. Nakon sušenja, lončići s uzorcima na filter papiru, ponovno su vagani na analitičkoj vagi. Masena koncentracija računata je na temelju razlike u odvagama.

Uzorci su bili podvrgnuti kvalitativnoj i kvantitativnoj analizi kojom je utvrđena prisutnost kationa ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Ca}^{2+}$ ) te aniona ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ ) na ionskom kromatografu DIONEX ICS-3000 (ThermoFischerScientific, SAD). Na temelju koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  prema Jednadžbi (2) izračunata je koncentracija  $\text{CaCO}_3$  te je određeno da li je voda prije i nakon odrade MBR-om meka, umjereno tvrda, tvrda ili jako tvrda prema tablici 3.

$$[\text{CaCO}_3] = 2,5 \times [\text{Ca}^{2+}] + 4,1 \times [\text{Mg}^{2+}] \quad (2)$$

Vrijednosti 2,5 i 4,1 iz jednadžbe dobivene su iz odnosa molarnih masa kalcijevog karbonata i molarne mase iona  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ .

**Tablica 3.** Klasifikacija voda s obzirom na koncentraciju  $\text{CaCO}_3$ .

| Koncentracija izražena u mg/L $\text{CaCO}_3$ | Vrsta vode         |
|---|--------------------|
| 0 - 60  | meka voda          |
| 60 - 120                                      | srednje tvrda voda |
| 120 - 180                                     | tvrda voda         |
| >180  | jako tvrda voda    |

### 3.5. Postupak rada

Tekstilna otpadna voda obrađivala se pomoću aktivnog mulja tijekom dva tjedna u MBR-u pri sobnoj temperaturi, sedam dana pri koncentraciji mulja od 11,59 -14,85 g/L i sedam dana pri nižoj koncentraciji u rasponu od 7,50 g/L do 8,98 g/L. Aktivni mulj podvrgnut je prilagodbi na TOV-u u trajanju od oko 4 tjedna. Na taj način razvili su se mikroorganizmi potrebni za biološku obradu u reaktoru. Na početku eksperimenta, u reaktor s aktivnim muljem u koji se uvodio ulaz, tj. TOV, uronjena je UF membrana. Tijekom prvih tjedan dana svakodnevno su uzimani uzorci ulaza i permeata za analizu, uz to provodila se i vakuumska filtracija 20 mL aktivnog mulja i ulaza za određivanje njihovih masenih koncentracija. Nakon prvih tjedan dana membrana je oprana te je vraćena u reaktor s aktivnim muljem čija je koncentracija smanjena na 7,50 - 8,98 g/L. U narednih tjedan dana provodile su se iste analize ulaza i permeata. Nakon dva tjedna, kada su prikupljeni svi uzorci, određivala se koncentracija kationa i aniona pomoću ionskog kromatografa.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Fizikalno-kemijski parametri MBR efluenta i permeata

Koncentracije aktivnog mulja u prvih tjedan dana kretale su se između 11,59 i 14,85 g/L. U narednih tjedan dana koncentracija aktivnog mulja smanjena je na raspon između 7,50 g/L i 8,98 g/L. Podaci o koncentraciji aktivnog mulja po danima dani su u Tablici 4.

Kako bi membrana koja se koristi za obradu otpadne vode zadržala svoju propusnost, koncentracija aktivnog mulja ne bi smjela prelaziti 20 g/L, a obrada otpadne vode najčešće se provodi pri koncentraciji aktivnog mulja od 8 - 10 g/L [37].

**Tablica 4.** Podaci o višoj i nižoj koncentraciji aktivnog mulja po danima.

| Datum  | $\gamma$ / g/L | Datum  | $\gamma$ / g/L |
|--------|----------------|--------|----------------|
| 7.pro  | 11,59          | 14.pro | 7,50           |
| 8.pro  | 13,20          | 15.pro | 7,50           |
| 9.pro  | 13,30          | 16.pro | 7,90           |
| 10.pro | 14,01          | 17.pro | 8,60           |
| 11.pro | 14,85          | 18.pro | 8,49           |
| 12.pro | 12,69          | 19.pro | 8,98           |
| 13.pro | 11,49          | 20.pro | 8,60           |

Vrijednosti pH za ulaz kretale su se 7,52 - 8,18, razlika u vrijednostima pH postoji zbog toga jer se radi o realnom uzorku TOV-a. Prema istraživanjima, najpovoljniji raspon pH za mikroorganizme prisutne u aktivnom mulju je od neutralnog do blago lužnatog, kako bi se postiglo maksimalno uklanjanje obojenja, KPK i spriječilo blokiranje membrana, upravo takvi uvjeti prisutni su i u ovom slučaju [38]. Vrijednosti pH efluenta porastao je te se kretao 8,40 - 8,59 za višu koncentraciju aktivnog mulja i 8,57 - 8,65 za nižu koncentraciju. Mogući razlog povećanja pH može biti zadržavanje organskih kiselina na UF membrani koje se dodaju TOV-u zbog održavanja konstantne vrijednosti pH, tj. djeluju kao pufferi [39]. Vrijednosti pH TOV-a i permeata prikazane su u Tablici 5.



**Tablica 5.** Podaci o vrijednostima pH ulaza i permeata pri višoj i nižoj koncentraciji aktivnog mulja po danima.

| pH  |      |         |   |      |         |
|---|------|---------|---|------|---------|
| $\gamma(\text{mulj})=11,59 - 14,85 \text{ g/L}$ |      |         | $\gamma(\text{mulj})=7,50 - 8,98 \text{ g/L}$ |      |         |
| Datum   | Ulaz | Permeat | Datum   | Ulaz | Permeat |
| 7.pro   | 7,60 | 8,40    | 14.pro  | 7,85 | 8,59    |
| 8.pro   | 7,68 | 8,43    | 15.pro  | 7,52 | 8,59    |
| 9.pro   | 8,18 | 8,51    | 16.pro  | 7,54 | 8,59    |
| 10.pro  | 7,68 | 8,42    | 17.pro  | 7,60 | 8,59    |
| 11.pro  | 7,52 | 8,48    | 18.pro  | 7,57 | 8,57    |
| 12.pro  | 7,74 | 8,58    | 19.pro  | 7,55 | 8,65    |
| 13.pro  | 7,74 | 8,59    | 20.pro  | 7,71 | 8,60    |

U Tablici 6. dani su podaci o koncentraciji TSS-a za ulaz pri višoj i nižoj koncentraciji aktivnog mulja. Nakon obrade MBR-om TSS je u potpunosti uklonjen za obje koncentracije aktivnog mulja.

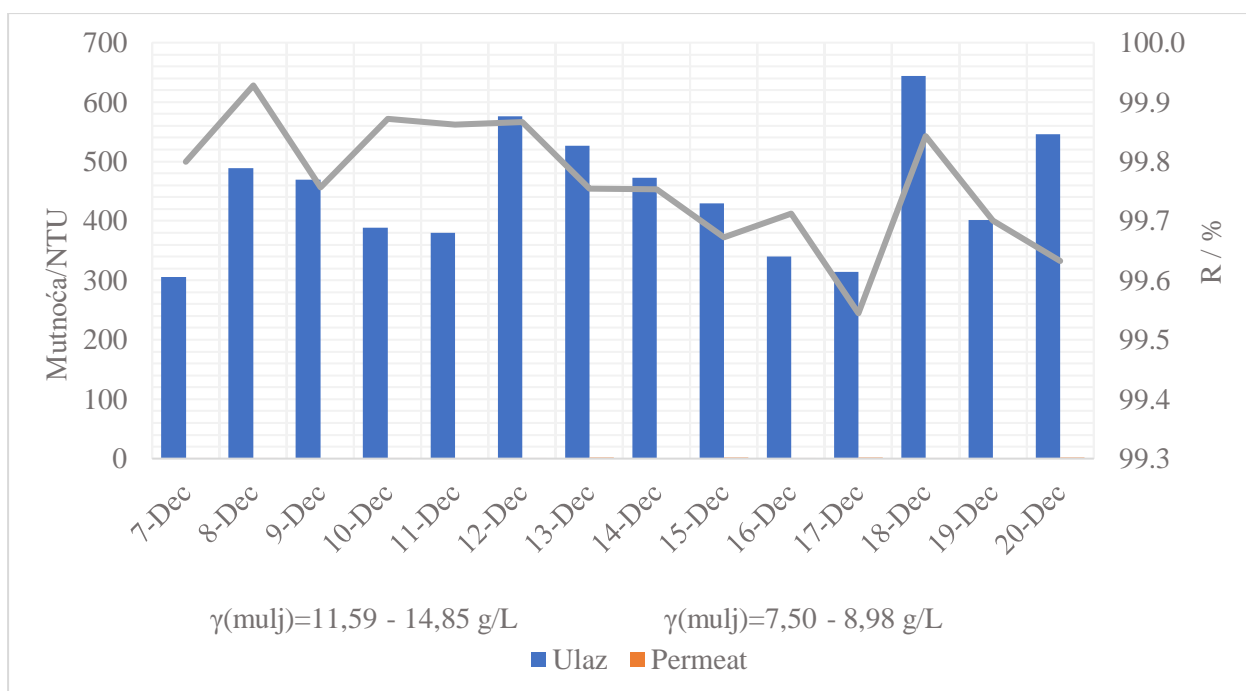
Učinkovitost uklanjanja mutnoće vidljiva je iz grafa na Slici 5. Učinkovitost uklanjanja mutnoće za višu koncentraciju aktivnog mulja bila je  $> 99,8\%$ , a za nižu se kretala u rasponu  $99,5 - 99,8\%$ . Prema tome koncentracija aktivnog mulja  $11,59 - 14,85 \text{ g/L}$  pogodnija je za uklanjanje mutnoće.

Podaci o uklanjanju suspendiranih čestica i mutnoće u skladu su s činjenicom da se UF membranama u potpunosti uklanjaju suspendirane čestice, a značajno je i zadržavanje koloida, bakterija i većine virusa [40].

Yang i sur. (2020) pokazali su da je obradom TOV-a u MBR-u s PVDF UF (ZeeWeed 1, ZW-1) membranom u obliku šupljih vlakana TSS uklonjen za  $99,4 \%$ , dok je TSS kod biofilm reaktora s pokretnom podlogom (eng. *Moving bed biofilm reactor*, MBBR) smanjen za  $73,0 \%$ , a kod CAS metode za  $63,0 \%$ . Prema tim podacima obrada TOV-a MBR-om je najprihvatljivija metoda za uklanjanje suspendiranih čestica [41].

**Tablica 6.** Podaci o TSS za ulaz pri višoj i nižoj koncentraciji aktivnog mulja.

| TSS/ mg/L                                       |      |   |      |
|---|------|---|------|
| $\gamma(\text{mulj})=11,59 - 14,85 \text{ g/L}$ |      | $\gamma(\text{mulj})=7,50 - 8,98 \text{ g/L}$ |      |
| Datum   | Ulaz | Datum   | Ulaz |
| 7.pro   | 244  | 14.pro  | 188  |
| 8.pro   | 292  | 15.pro  | 380  |
| 9.pro   | 200  | 16.pro  | 288  |
| 10.pro  | 432  | 17.pro  | 160  |
| 11.pro  | 340  | 18.pro  | 376  |
| 12.pro  | 204  | 19.pro  | 372  |
| 13.pro  | 384  | 20.pro  | 188  |



**Slika 5.** Grafički prikaz vrijednosti mutnoće za ulaz i permeat za različite koncentracije aktivnog mulja i faktora zadržavanja.

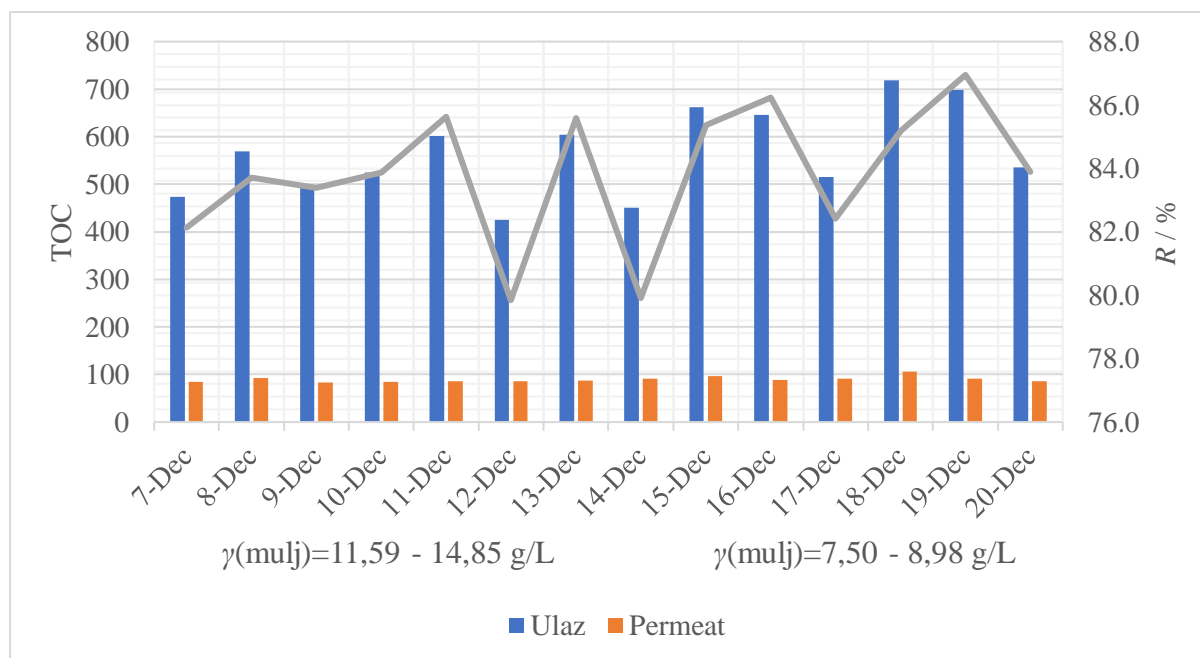
Tablica 7. prikazuje podatke o KPK i faktoru zadržavanja za ulaz i permeat za višu koncentraciju aktivnog mulja. Iz podataka je vidljivo da je faktor zadržavanja KPK > 90 %. *Khouni i sur.* (2020) usporedili su smanjenje KPK kod obrade TOV-a MBR-om za

koncentracije aktivnog mulja od 4 i 8 g/L. KPK je nakon obrade kod manje koncentracije aktivnog mulja smanjen za 80,0 – 85,0 %, a kod više koncentracije za 85,0 – 90,0 %. Od ukupnog smanjenja KPK, membranskom separacijom KPK je smanjen samo za 4,3 - 11,5 %. Iz tih podataka može se zaključiti da je za uklanjanje organske tvari iz otpadne vode prvenstveno zaslužna biološka aktivnost aktivnog mulja, a ne zadržavanje na membrani iako membrane zadržavaju dio organske tvari koja nije biorazgradiva [42].

Vrijednosti faktora zadržavanja i TOC za ulaz i permeat za višu i nižu koncentraciju aktivnog mulja prikazane su na Slici 6. Faktor zadržavanja za obje koncentracije iznosio je 79,8 - 87,0 %. Veće zadržavanje TOC uočeno je kod koncentracije aktivnog mulja 7,50 - 8,98 g/L te je najviša vrijednost iznosila 87,0 %.

**Tablica 7.** Vrijednosti KPK i *R* za ulaz i permeat za višu koncentraciju aktivnog mulja.

| Datum  | Ulaz | Permeat | <i>R</i> / % |
|--------|------|---------|--------------|
| 7.pro  | 1468 | 137     | 90,7         |
| 8.pro  | 1806 | 134     | 92,6         |
| 9.pro  | 1316 | 117     | 91,1         |
| 10.pro | 1789 | 126     | 93,0         |



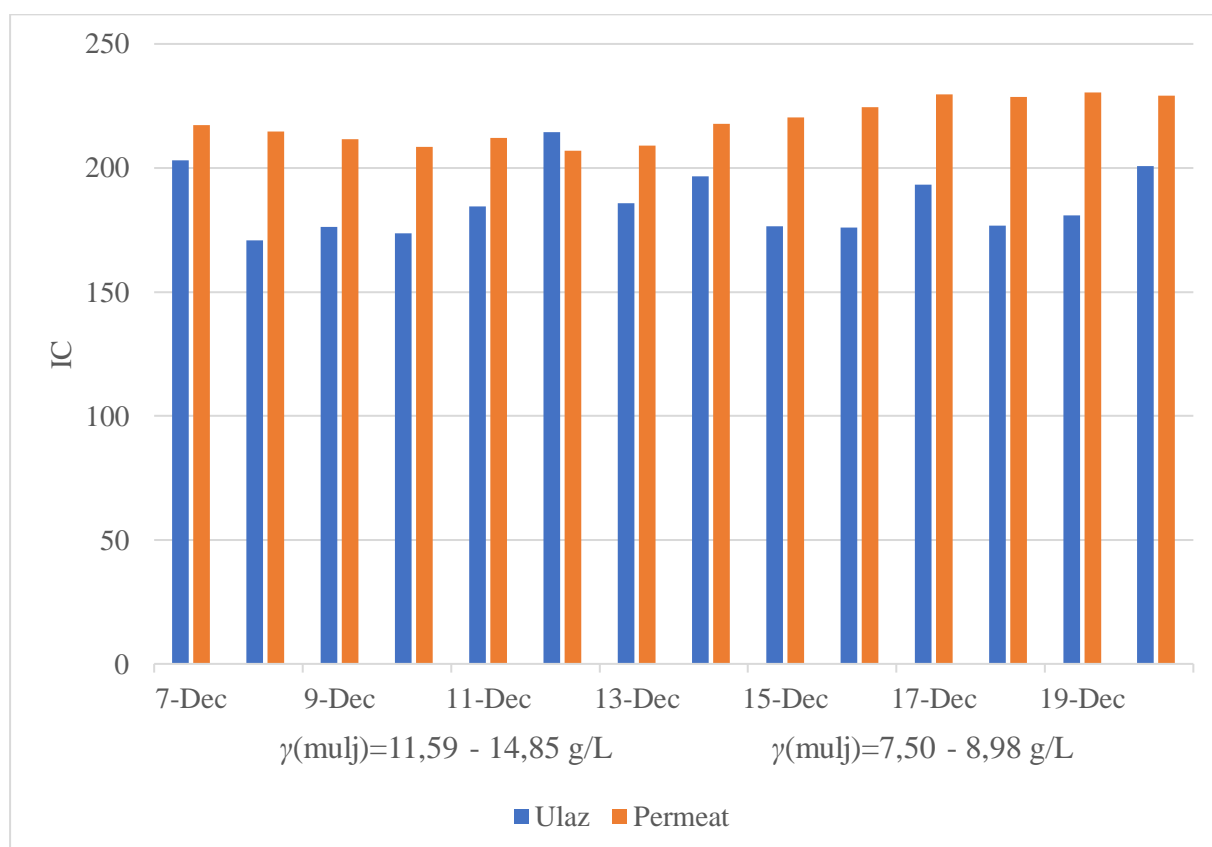
**Slika 6.** Vrijednosti TOC i *R* za ulaz i permeat za različite koncentracije aktivnog mulja.

Grafička ovisnosti koncentracije IC za ulaz i permeat po danima za višu i nižu koncentraciju aktivnog mulja prikazana je na Slici 7. Iz grafičkog prikaza vidljivo je da je koncentracija IC u oba slučaja koncentracije aktivnog mulja za permeat veća nego za ulaz. Povećanje koncentracije IC veće je kod koncentracije aktivnog mulja 7,50 - 8,98 g/L. U oba slučaja koncentracije aktivnog mulja, porast koncentracije IC mijenjano se po danima, od malog rasta do najvećeg i ponovno do malog rasta.

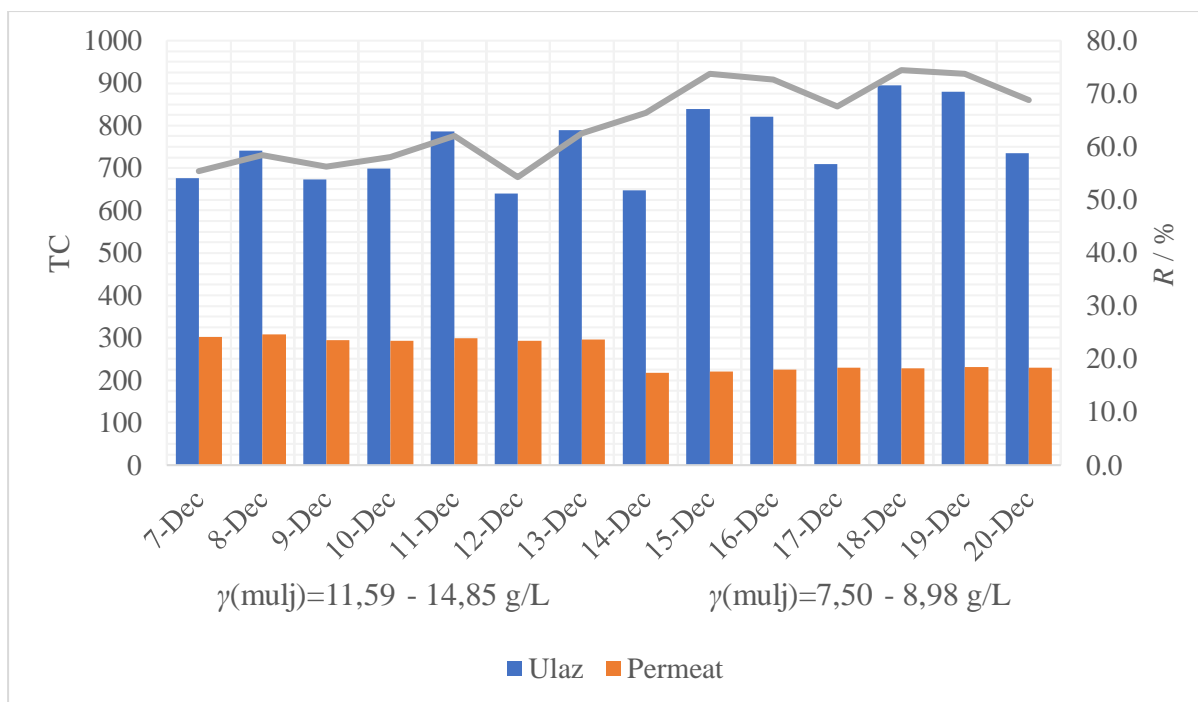
Biološkom aktivnosti aktivnog mulja organska tvar oksidacijom se transformira u CO<sub>2</sub> zbog čega je došlo do povećanja koncentracije IC [27].

Slika 8. prikazuje grafičku ovisnost TC i faktora zadržavanja za ulaz i permeat pri višoj i nižoj koncentraciji aktivnog mulja. Iz grafičkog prikaza vidljivo je da je do većeg zadržavanja TC došlo kod koncentracije aktivnog mulja 7,50 - 8,98 g/L s faktorom zadržavanja 66,4 - 74,4 %.

Iz dobivenih podataka o sadržaju organske tvari može se zaključiti da je niža koncentracija aktivnog mulja pogodnija za obradu TOV-a.



**Slika 7.** Grafički prikaz vrijednosti IC i faktora zadržavanja za ulaz i permeat za različite koncentracije aktivnog mulja.

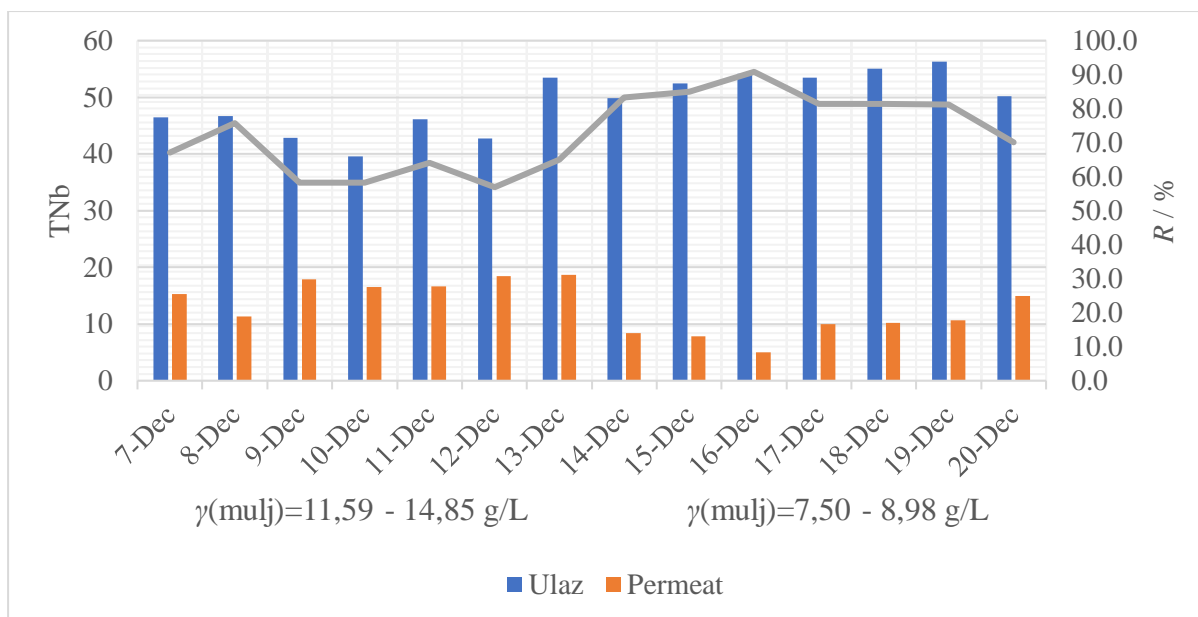


**Slika 8.** Grafički prikaz vrijednosti TC i faktora zadržavanja za ulaz i permeat za različite koncentracije aktivnog mulja.

Slika 9. prikazuje grafičku ovisnost vrijednosti  $TN_b$  i faktora zadržavanja za ulaz i permeat pri višoj i nižoj koncentraciji aktivnog mulja. Kod više koncentracije aktivnog mulja faktor zadržavanja iznosi 58,3 - 75,8 %, a do većeg zadržavanja dolazi kod niže koncentracije te je  $R$  iznosio 70,1 - 90,8 %. Do smanjenja sadržaja dušika došlo je zbog procesa nitrifikacije koji se odvijao u aerobnim uvjetima u MBR-u uz proces mineralizacije bojila pri čemu su nastali  $CO_2$ ,  $H_2O$  i  $NH_3$  budući da nije moglo doći do procesa denitrifikacije koji zahtijeva anaerobne uvjete [43].

*Yigit i sur.* (2009) su za koncentraciju aktivnog mulja 13,9 - 17,0 g/L postigli zadržavanje  $TN_b$  za 79,7 % prilikom obrade TOV-a MBR uređajem s UF membranom. Visoko uklanjanje dušika pripisano je nedovoljnoj aeraciji reaktora zbog visoke koncentracije aktivnog mulja zbog čega je došlo do procesa denitrifikacije nakon procesa nitrifikacije [34].

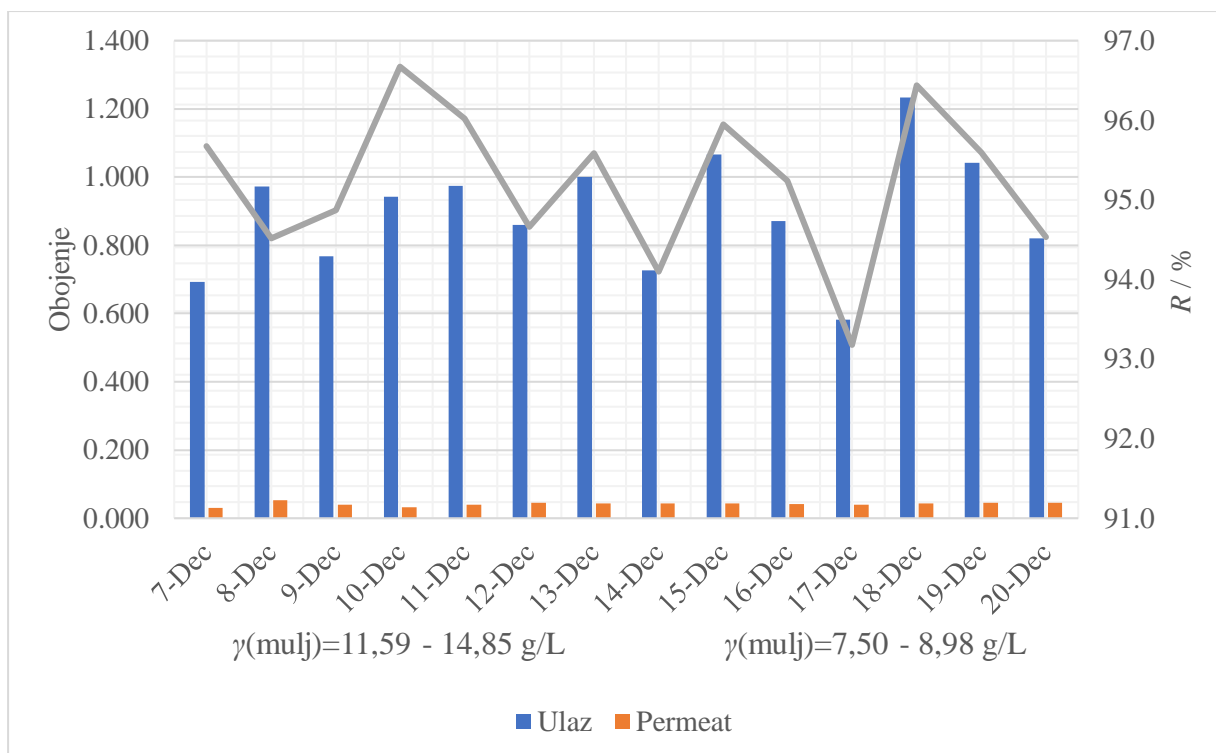
*Yang i sur.* (2020) dokazali su da je primjenom MBR i MBBR za obradu TOV-a faktor zadržavanja za  $TN_b$  iznosio > 90,0 % dok je kod CAS obrade  $R$  iznosio oko 88,0 %.



**Slika 9.** Grafički prikaz vrijednosti  $TN_b$  i faktora zadržavanja za ulaz i permeat za različite koncentracije aktivnog mulja.

Prema Jednadžbi 1. izračunato je obojenje ulaza i permeata, a podaci su prikazani na Slici 10. Faktor zadržavanja za višu koncentraciju mulja iznosio je 94,5 - 96,7 %, dok je za nižu koncentraciju mulja faktor zadržavanja bio manji i kretao se u rasponu 93,2 - 96,4 %. Prema dobivenim podacima koncentracija aktivnog mulja 11,59 - 14,85 g/L pogodnija je za uklanjanje obojenja iz TOV-a.

*Brik i sur.* (2006) uočili su da faktor zadržavanja za obojenje raste s porastom koncentracije aktivnog mulja. Obojenje je uklonjeno za 30,0 - 99,5 %. Obojenje se smanjuje zbog adsorpcije bojila u biomasu, samim time povećanjem koncentracije aktivnog mulja povećava se količina biomase koja adsorbira bojila [32].



**Slika 10 .** Grafički prikaz vrijednosti obojenja i faktora zadržavanja za ulaz i permeat za različite koncentracije aktivnog mulja.

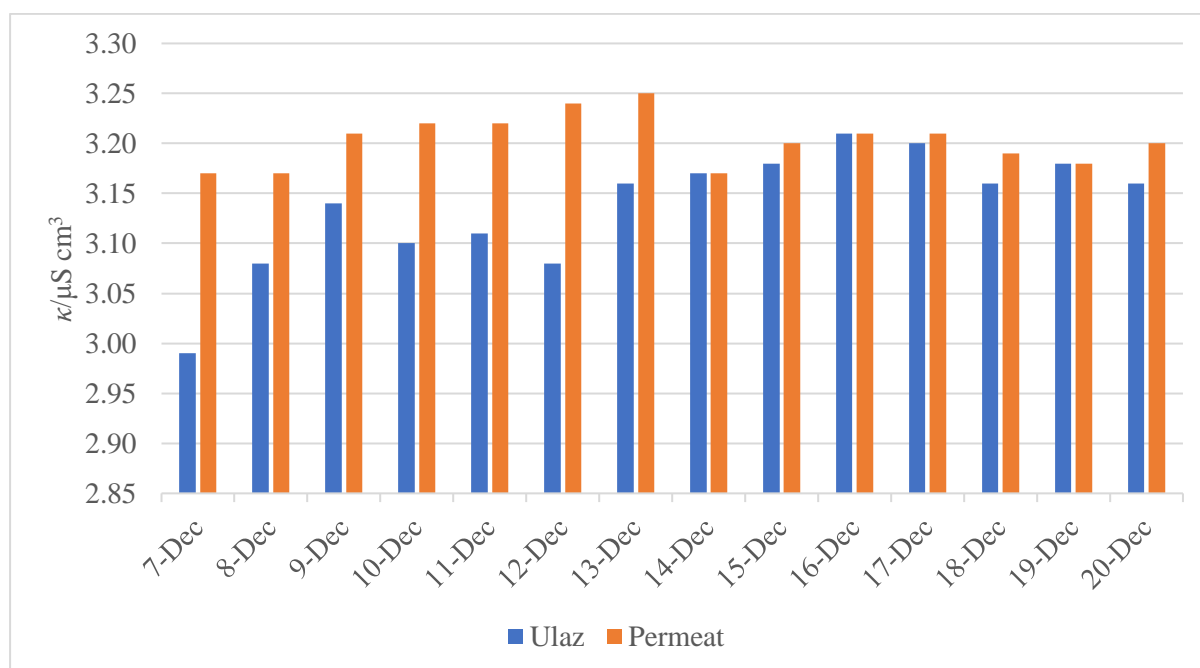
Slika 11. prikazuje vrijednosti električne vodljivosti za ulaz i permeat pri višoj i nižoj koncentraciji aktivnog mulja. Električna vodljivost kod više koncentracije povećala se za  $0,07 - 0,018 \mu\text{S}/\text{cm}^3$ , dok je kod niže koncentracije aktivnog mulja električna vodljivost ostala nepromijenjena ili se povećala za  $0,04 \mu\text{S}/\text{cm}^3$ . Prema dobivenim podacima niža koncentracija aktivnog mulja pogodnija je za obradu TOV-a s obzirom da je električna vodljivost ostala gotovo i nepromijenjena.

Slika 12. i Slika 13. prikazuju podatke o koncentraciji  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  iona u ulazu i permeatu pri višoj i nižoj koncentraciji aktivnog mulja. Koncentracije  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  iona povećale su se za obje koncentracije aktivnog mulja nakon obrade MBR-om. Povećanje koncentracije  $\text{Cl}^-$  iona u oba slučaja koncentracije aktivnog mulja je isto, dok je kod niže koncentracije aktivnog mulja došlo do većeg povećanja koncentracije  $\text{SO}_4^{2-}$  iona.

Slika 14., Slika 15., Slika 16. i Slika 17. prikazuju podatke o koncentraciji  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Ca}^{2+}$  iona u ulazu i permeatu pri višoj i nižoj koncentraciji aktivnog mulja. Obradom TOV-a došlo je do povećanja koncentracije  $\text{Na}^+$  iona te je to povećanje bilo isto i za višu i nižu koncentraciju aktivnog mulja. Koncentracija  $\text{K}^+$  iona smanjila se i kod više i niže

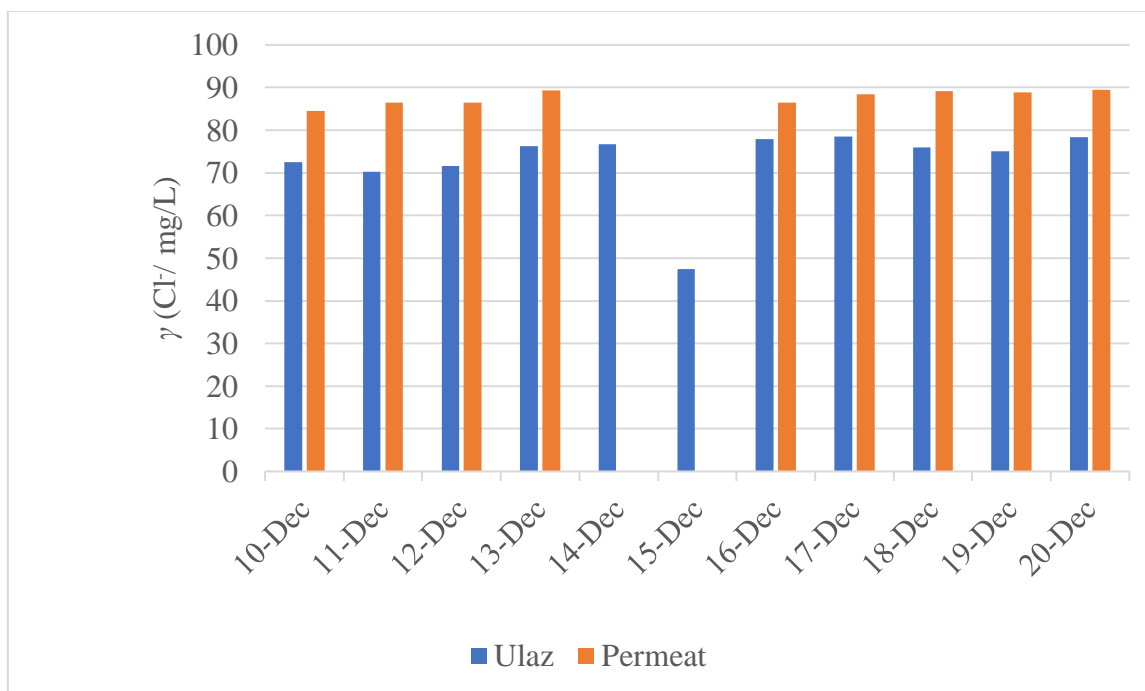
koncentracije aktivnog mulja. Koncentracija  $Mg^{2+}$  iona smanjila se samo u slučaju niže koncentracije aktivnog mulja. Koncentracija  $Ca^{2+}$  iona smanjila su u oba slučaja, a do većeg smanjenja došlo je kod više koncentracije aktivnog mulja.

MBR tj. aktivni mulj nemaju utjecaja na koncentraciju soli tj. iona [32]. Smanjenje koncentracije  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  i  $Ca^{2+}$  iona može se pripisati interakciji između membrane i iona zbog njihovih električnih naboja ili stvaranju kompleksa s koloidima i makromolekulama prisutnima u TOV-u koje UF membrana može učinkovito zadržati [44].

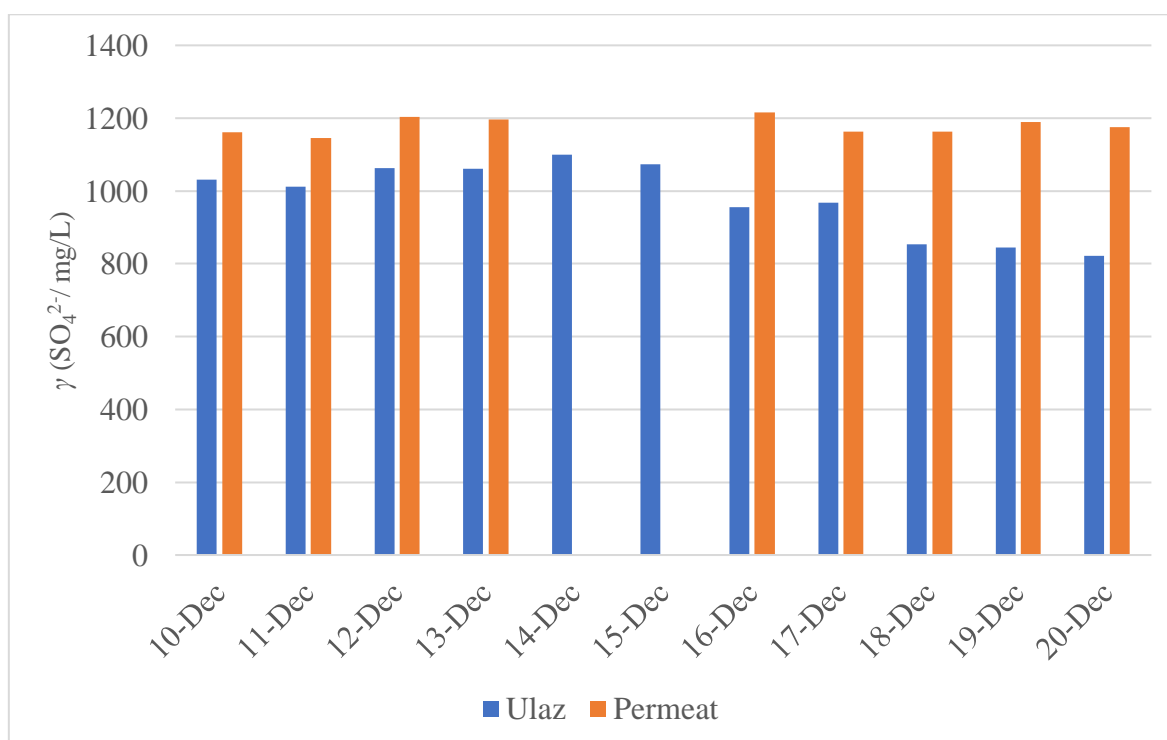


**Slika 11.** Grafički prikaz ovisnosti električne vodljivosti ulaza i permeata za višu i nižu koncentraciju aktivnog mulja.

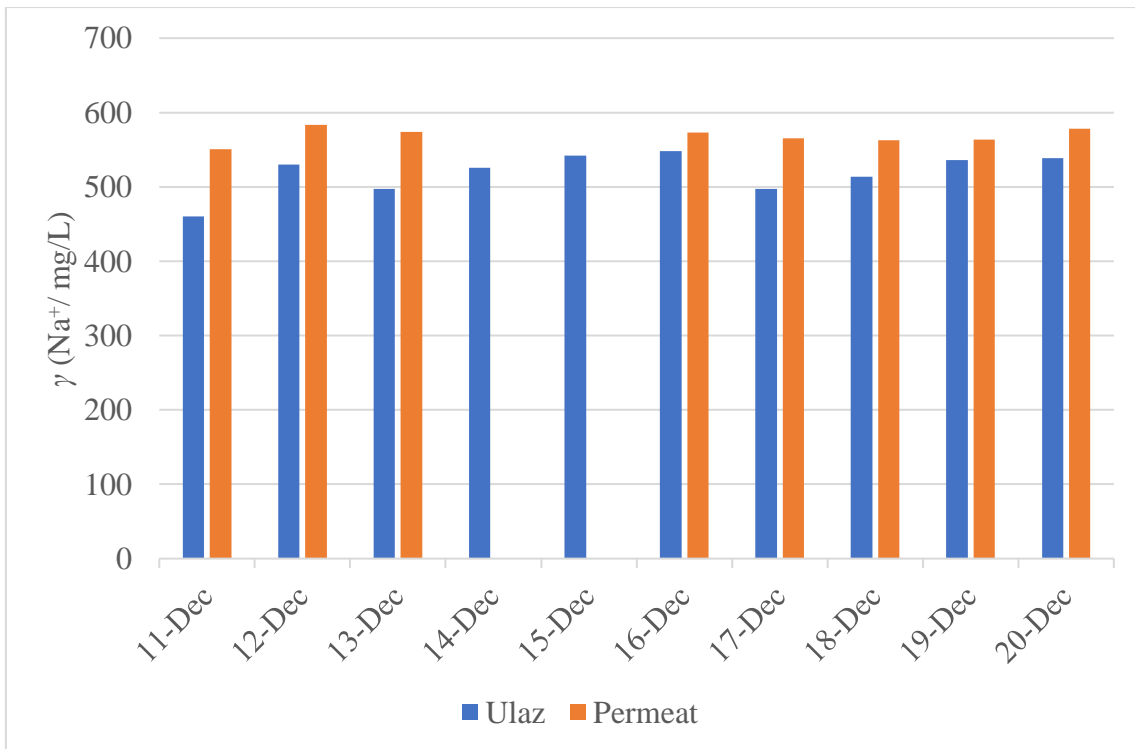




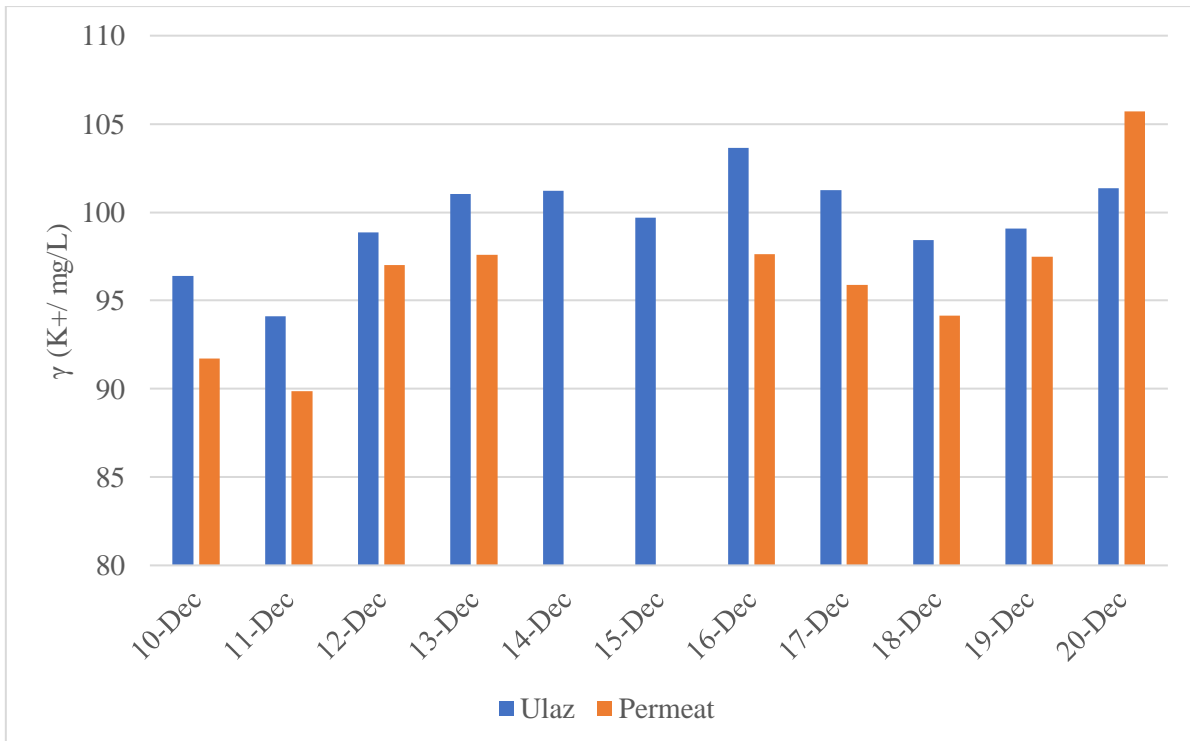
**Slika 12.** Grafički prikaz koncentracije  $\text{Cl}^-$  iona za ulaz i permeat za višu i nižu koncentraciju aktivnog mulja.



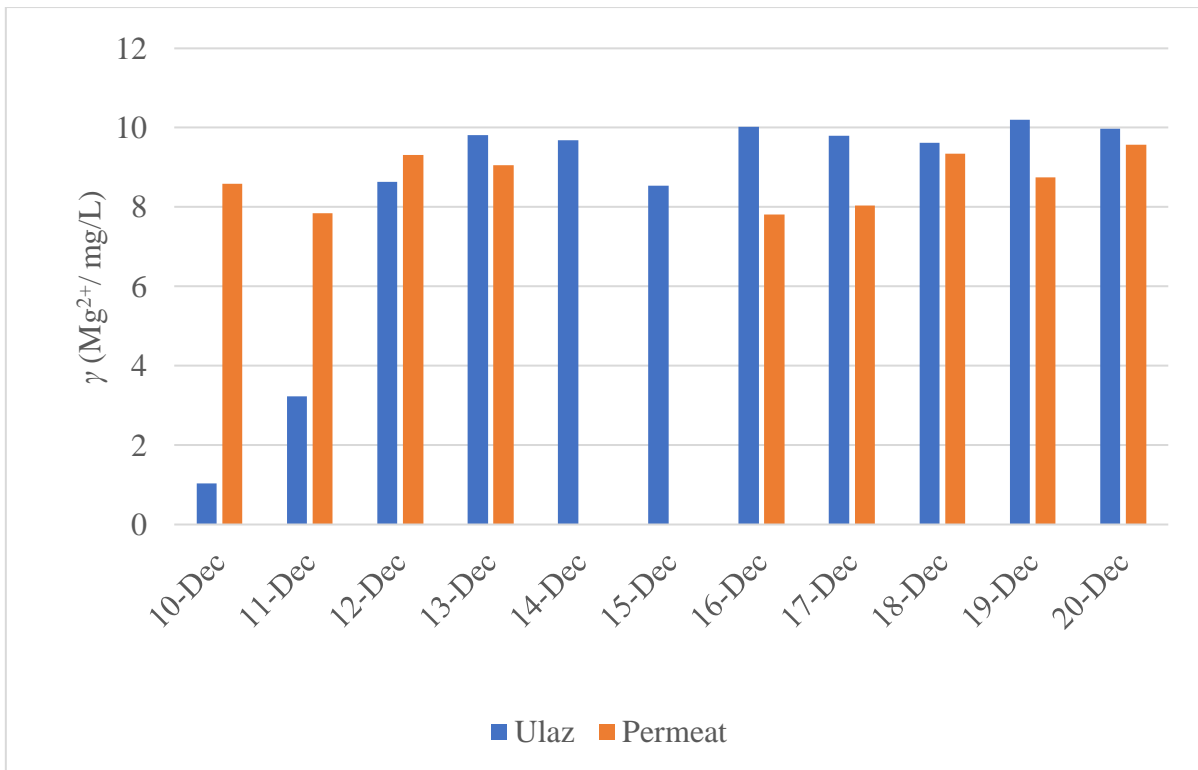
**Slika 13.** Grafički prikaz koncentracije  $\text{SO}_4^{2-}$  iona za ulaz i permeat za višu i nižu koncentraciju aktivnog mulja.



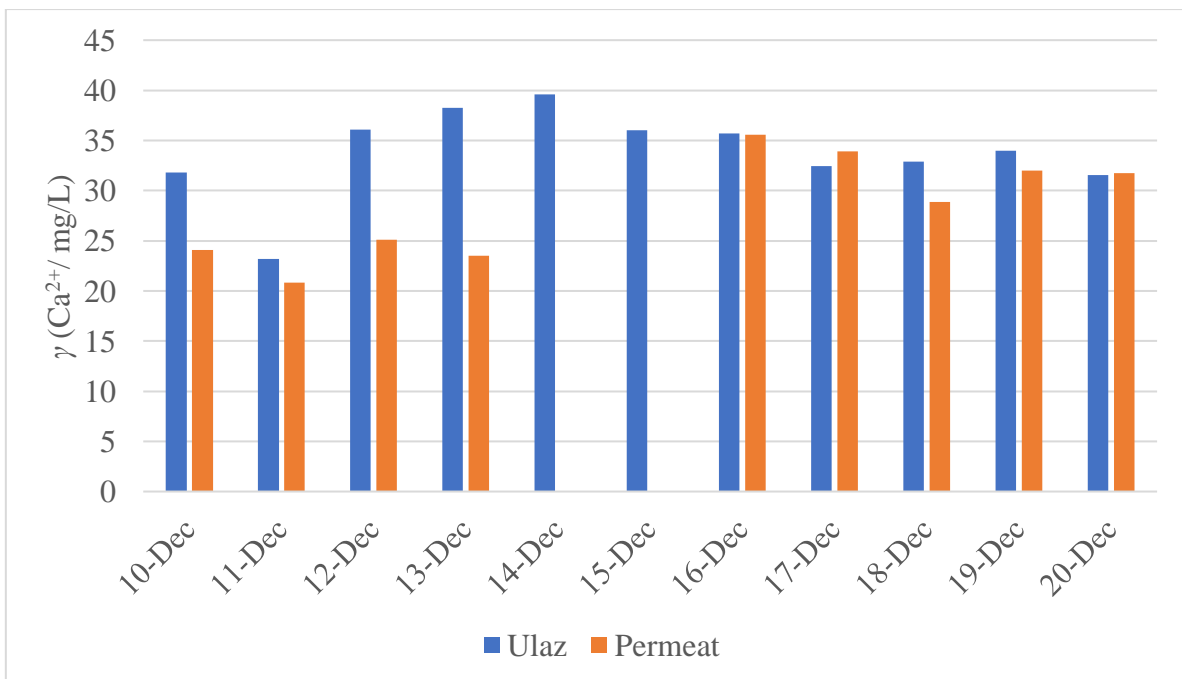
**Slika 14.** Grafički prikaz koncentracije  $\text{Na}^+$  iona za ulaz i permeat za višu i nižu koncentraciju aktivnog mulja.



**Slika 15.** Grafički prikaz koncentracije  $\text{K}^+$  iona za ulaz i permeat za višu i nižu koncentraciju aktivnog mulja.



**Slika 16.** Grafički prikaz koncentracije  $Mg^{2+}$  iona za ulaz i permeat za višu i nižu koncentraciju aktivnog mulja.



**Slika 17.** Grafički prikaz koncentracije  $Ca^{2+}$  iona za ulaz i permeat za višu i nižu koncentraciju aktivnog mulja.

Prema Jednadžbi 2. određena je koncentracija  $\text{CaCO}_3$  ulaza i permeata za višu i nižu koncentraciju aktivnog mulja te su podaci prikazani u Tablici 8.

Iz podataka je vidljivo da se obradom TOV-a MBR-om uz pomoć UF membrane može smanjiti koncentracija  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  iona pri čemu tvrda voda može prijeći u srednje tvrdu vodu. Unatoč smanjenju tvrdoće vode, to smanjenje nije dovoljno da bi se takva voda mogla ponovno koristiti u procesu proizvodnje tekstila. Procesi proizvodnje tekstila zahtijevaju korištenje meke vode jer tvrda voda dovodi do stvaranja netopljivih taloga s bojilima i tenzidima [15].

**Tablica 8.** Podaci o koncentraciji i tipu vode za ulaz i permeat.

| Datum  | $\gamma(\text{CaCO}_3/\text{mg/L})$ |         | Tip vode      |               |
|--------|-------------------------------------|---------|---------------|---------------|
|        | ulaz                                | permeat | Ulaz          | Permeat       |
| 10.pro | 83,760                              | 95,398  | srednje tvrda | srednje tvrda |
| 11.pro | 71,323                              | 84,323  | srednje tvrda | srednje tvrda |
| 12.pro | 125,550                             | 100,976 | tvrda         | srednje tvrda |
| 13.pro | 135,840                             | 95,893  | tvrda         | srednje tvrda |
| 14.pro | 138,640                             | /       | tvrda         | /             |
| 15.pro | 124,990                             | /       | tvrda         | /             |
| 16.pro | 130,261                             | 120,896 | tvrda         | tvrda         |
| 17.pro | 121,291                             | 117,754 | tvrda         | srednje tvrda |
| 18.pro | 121,743                             | 110,547 | tvrda         | srednje tvrda |
| 19.pro | 126,756                             | 115,786 | tvrda         | srednje tvrda |
| 20.pro | 119,700                             | 118,617 | srednje tvrda | srednje tvrda |

## 5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenog istraživanja utvrđen je utjecaj koncentracije aktivnog mulja na obradu TOV-u MBR uređajem s UF membranom u obliku šupljih vlakana. Istraživanje je provedeno pri višoj koncentraciji aktivnog mulja 11,59 - 14,85 g/L te pri nižoj koncentraciji 7,50 - 8,98 g/L.

TSS je uklonjen u oba slučaja koncentracije aktivnog mulja za 100 %, u skladu s time mutnoća je kod više koncentracije aktivnog mulja uklonjena za > 99,8 % i za 99,5 - 99,8% kod niže koncentracije mulja. Koncentracija mulja nije imala utjecaj na uklanjanje suspendiranih čestica i smanjenje mutnoće budući da je za to odgovorna UF membrana, a ne biološka aktivnost aktivnog mulja.

KPK za višu koncentraciju aktivnog mulja uklonjen je za > 90,0 %. U skladu s time faktor zadržavanja za TOC iznosio je 79,8 - 87,0 % te je veće zadržavanje uočeno kod koncentracije aktivnog mulja 7,50 - 8,98 g/L te je najviša vrijednost iznosila 87,0 %. Za ovako visoko uklanjanje organske tvari odgovorna je biološka aktivnost aktivnog mulja.

Kod više koncentracije aktivnog mulja faktor zadržavanja za  $TN_b$  iznosio je 58,3 - 75,8 %, a do većeg zadržavanja dolazi kod niže koncentracije te je  $R$  iznosio 70,1 - 90,8 %.

Faktor zadržavanja obojenja za višu koncentraciju mulja iznosio je 94,5 - 96,7 %, dok je za nižu koncentraciju mulja faktor zadržavanja bio manji i kretao se u rasponu 93,2 - 96,4 %. Prema dobivenim podacima koncentracija aktivnog mulja 11,59 - 14,85 g/L pogodnija je za uklanjanje obojenja iz TOV-a.

UF membrane zbog svoje veličine pora nemaju mogućnost dobrog zadržavanja iona prilikom membranske separacije. Koncentracije  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  i  $Na^+$  iona su se nakon obrade povećale dok je zabilježen blagi pad koncentracije  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$  iona pri čemu je tvrda voda postala srednje tvrda uslijed smanjenja koncentracije  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$  iona.

Kada se sagledaju svi određivani parametri koncentracija aktivnog mulja imala je značajniji utjecaj na uklanjanje organskih tvari, dušika i obojenja. Uklanjanju organskih tvari i  $TN_b$  pogodovala je koncentracija aktivnog mulja 7,50 - 8,98 g/L, dok je veća učinkovitost obojenja uočena kod koncentracije aktivnog mulja 11,59 - 14,85 g/L.

## 6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

A – apsorbancija, nm

BPK<sub>5</sub> – biološka potrošnja kisika, mg O<sub>2</sub>/L

CAS – biološka obrada aktivnim muljem (eng. *Conventional activated sludge treatment*)

HRT – hidrauličko vrijeme zadržavanja (*Hydraulic Retention Time*)

IC - anorganski ugljik, mg C/L

KPK – kemijska potrošnja kisika, mg O<sub>2</sub>/L

MBR – membranski bioreaktor

MF – mikrofiltracija

MSP - membranski separacijski procesi

MWCO – granična molekulska masa, Da (eng. *Molecular weight cut-off*)

NF – nanofiltracija

PVDF – polivinil difluorid

R – faktor zadržavanja, %

RO – reverzna osmoza

SRT - vrijeme zadržavanja mulja (*Sludge Retention Time*)

TC – ukupni ugljik, mg C/L

TDS - ukupne otopljene tvari (eng. *Total dissolved solids*)

TN<sub>b</sub> – ukupni dušik mg N/L

TOC – ukupni organski ugljik, mg C/L

TOV – tekstilna otpadna voda

TSS – ukupne suspendirane tvari (eng. *Total suspended solids*)

UF – ultrafiltracija

UPOV -uređaj za pročišćavanje otpadnih voda

$\gamma$  – masena koncentracija, mg/L

$\kappa$  – električna provodljivost,  $\mu\text{S}/\text{cm}$

## 7. LITERATURA

- [1] M. Choudhary, C.N. Peter, S.K. Shukla, P.P. Govender, G.M. Joshi, R. Wang, Environmental Issues: A Challenge for Wastewater Treatment, Green Materials for Wastewater Treatment, Environmental Chemistry for a Sustainable World 38 (2020) 1-12 [https://doi.org/10.1007/978-3-030-17724-9\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-17724-9_1)
- [2] URL: <https://www.enu.hr/gradani/info-edu/usteda-vode/> (pristup 1.9.2021.)
- [3] V. Jegatheesan, B. K. Pramanik, J. Chen, D. Navaratna, C. Chang, L. Shu, Treatment of textile wastewater with membrane bioreactor: A critical review, Bioresource Technology 204 (2016) 202-212, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.006>
- [4] R. Bick, E. Halsey, C. C. Ekenga, The global environmental injustice of fast fashion, Environmental Health vol. 17 (2018) doi: <https://doi.org/10.1186/s12940-018-0433-7>
- [5] S. Khan, A. Malik, Environmental and Health Effects of Textile Industry Wastewater, Environmental Deterioration and Human Health (2013) 55-71, Khan, S., & Malik, A. (2013). doi:10.1007/978-94-007-7890-0\_4
- [6] M. A. Shaikh, Water conservation in textile industry, PTJ (2009), 48-51
- [7] R. Kant, Textile dyeing industry an environmental hazard, Natural Science 4 (2012), 22-26, DOI:10.4236/ns.2012.41004
- [8] V. M. Correi, T. Stephenson, S. J. Judd, Characterisation of textile wastewaters - a review, Environmental Technology (1994) 917-929, doi: 10.1080/09593339409385500
- [9] P. Schoeberl, M. Brik, R. Braun, W. Fuchs, Treatment and recycling of textile wastewater – case study and development of a recycling concept, Desalination 171 (2005) 173–183, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.02.105>
- [10] I. Petrini, C. Hélix-Nielsen, Nove membranske tehnologije za obradu tekstilnih otpadnih voda i njihovu ponovnu uporabu, Tekstil 63 (2014) 243-250, URI: <https://hrcak.srce.hr/142513>
- [11] URI: <https://www.fibre2fashion.com/industry-article/5403/benefits-of-glaubers-salt-in-textile-wet-processing> (pristup 11.9.2021.)

- [12] S. Dutta, K. Nath, Feasibility of forward osmosis using ultra low pressure RO membrane and Glauber salt as draw solute for wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2018), doi: 10.1016/j.jece.2018.08.037
- [13] L. Salazar, M. Crespi, R. Salazar, Comparative study between activated sludge versus membrane bioreactor for textile wastewater, *Desalination and Water Treatment* 35 (2011) 101-109, DOI: 10.5004/dwt.2011.3136
- [14] C.I. Pearce, J.R. Lloyd, J.T. Guthrie, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review, *Dyes and Pigments* 58 (2003) 179-196, [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(03\)00064-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(03)00064-0)
- [15] I. Bisschops, H. Spanjers, Literature review on textile wastewater characterisation, *Environmental Technology* (2003) 1399-1411, doi: 10.1080/09593330309385684
- [16] V. D. Gosavi, S. Sharma, A General Review on Various Treatment Methods for Textile Wastewater, *Journal of Environmental Science, Computer Science and Engineering & Technology* (2013) 29-39
- [17] E. Bazrafshan, M. R. Alipour, A. H. Mahvi, Textile wastewater treatment by application of combined chemical coagulation, electrocoagulation, and adsorption processes, *Desalination and Water Treatment* 57 (2015) 9203–9215. doi:10.1080/19443994.2015.1027960
- [18] S. Barredo-Damas, M. I. Alcaina-Miranda, A. Bes-Piá, M. I. Iborra-Clar, A. Iborra-Clar, J. A. Mendoza-Roca, Ceramic membrane behavior in textile wastewater ultrafiltration, *Desalination*, 250 (2010) 623–628. doi:10.1016/j.desal.2009.09.037
- [19] G. Capar, et al., A membrane-based co-treatment strategy for the recovery of printand beck-dyeing textile effluents, *Journal of Hazardous Materials* 152 (2007) 316–323.
- [20] B. Van der Bruggen, K. Boussu, I. De Vreese, G. Van Baelen, F. Willemse, D. Goedemé, W. Colen, Industrial process water recycling: Principles and examples. *Environmental Progress*, 24(4) (2005) 417–425. doi:10.1002/ep.10112
- [21] Z. Iličković, Membranski procesi, U čistije tehnologije, Tuzla (2007), P-9 str. 1-5
- [22] K. Višić i sur., Problematika zbrinjavanja i pročišćavanja otpadnih voda - zakonski propisi, *Tekstil* 64 (2015) 109-121



- [23] MEMBRANSKE TEHNOLOGIJE OBRADE VODA Zbirka nastavnih tekstova Prof dr. sc. Krešimir Košutić Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Marulićev trg 19, Zagreb
- [24] P. Niren, P. Jigisha, Textile wastewater treatment using a UF hollow-fibre submerged membrane bioreactor (SMBR), *Environmental Technology* (2011) 1247–1257, doi: 10.1080/09593330.2010.534821
- [25] T. Nilesh, C. Nitin, R. Pavan, An Introduction to Biological Treatment and Successful Application of the Aqua EMBR System in Treating Effluent Generated from a Chemical Manufacturing Unit: A Case Study, *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse* (2014) P-9 str. 369-397
- [26] Z. F. Cui, Y. Jiang, R. W. Field, Fundamentals of Pressure-Driven Separation Processes, *Membrane Technology* (2010) 1-18 doi: 10.1016/b978-1-85617-632-3.00001-x
- [27] M. Vuković Domanovac, Proces s aktivnim muljem, *Kemija u industriji* (2021) 192-193
- [28] E. Gukelberger, B. Gabriele, J. Hoinkis, A. Figoli, MBR and Integration With Renewable Energy Toward Suitable Autonomous Wastewater Treatment, *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes* (2019) str. 355-384
- [29] A. Srdarević, Razvoj i primjena MBR tehnologije u procesu prečišćavanja otpadnih voda, *Vodoprivreda* (2014) 77-87
- [30] J. Tian, M. Ernst, F. Cui, M. Jekel, Correlations of relevant membrane foulants with UF membrane fouling in different waters, *Water Research* 47 (2013) 1218-1228, doi: 10.1016/j.watres.2012.11.043
- [31] P. Schoeberl, M. Brik, M. Bertoni, R. Braun, W. Fuchs, Optimization of operational parameters for a submerged membrane bioreactor treating dyehouse wastewater, *Separation and Purification Technology* 44(1) (2005) 61-68, doi: 10.1016/j.seppur.2004.1
- [32] M. Brik, P. Schoeberl, B. Chamam, R. Braun, W. Fuchs, Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor, *Process Biochemistry*, 41(8) (2006) 1751-1757, doi: 10.1016/j.procbio.2006.03.019
- [33] B. Chamam, M. Heran, R. Amar, A. Grasmick, Comparison of Textile Dye Treatment by Biosorption and Membrane Bioreactor, *Environmental Technology*. 28 (2007) 1325-1331.

- [34] N. O. Yigit, N. Uzal, H. Koseoglu, I. Harman, H. Yukseler, H. Yetis, M. Kitis, Treatment of a denim producing textile industry wastewater using pilot-scale membrane bioreactor, *Desalination*, 240(1-3) (2009) 143–150. doi:10.1016/j.desal.2007.11.071
- [35] P. Saha, Z. Hossain, I. M. Salatul, T. Uddin, A. Islam, J. Hoinkis, S. A. Deowan, E. Drioli, A. Figoli, MBR technology for textile wastewater treatment: First experience in Bangladesh, *Membrane Water Treatment* vol. 5 (3) (2014) 197-205 DOI: <http://dx.doi.org/10.12989/mwt.2014.5.3.197>
- [36] V. Tomašić, M. Rogošić, S. Kurajica, G. Matijašić, Katalog opreme, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2007)
- [37] P. Niren, P. Jigisha, Textile wastewater treatment using a UF hollow-fibre submerged membrane bioreactor (SMBR). *Environmental Technology*, 32(11), (2011) 1247–1257. doi:10.1080/09593330.2010.534821
- [38] F. Galiano, I. Friha, S. Ahmed Deowan, J. Hoinki, Y. Xiaoyun, D. Johnson, R. Mancuso, N. Hilal, B. Gabriele, Novel low-fouling membranes from lab to pilot application in textile wastewater treatment, *Journal of Colloid and Interface Science* vol. 515 (2018) 208 - 220 doi; <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.009>
- [39] V. Buscio, M J. Marín, M. Crespi, C. Gutiérrez-Bouzána, Reuse of textile wastewater after homogenization–decantation treatment coupled to PVDF ultrafiltration membranes, *Chemical Engineering Journal* vol. 265 (2015) 122-128 doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.057>
- [40] B. Dong, H. Chen, Y. Yang, Q. He, X. Dai, Treatment of printing and dyeing wastewater using MBBR followed by membrane separation process, *Desalination and Water Treatment* 52 (2013) 22-24, 4562–4567. doi:10.1080/19443994.2013.803780
- [41] X. Yang, V. López-Grimau, M. Vilaseca, M. Crespi, Treatment of Textile Wastewater by CAS, MBR, and MBBR: A Comparative Study from Technical, Economic, and Environmental Perspectives, *Water* 12(5) (2020) 1306-1323 doi; <https://doi.org/10.3390/w12051306>
- [42] I. Khouni, G. Louhichi, A. Ghrabi, Assessing the performances of an aerobic membrane bioreactor for textile wastewater treatment: Influence of dye mass loading rate and biomass

concentration, *Process Safety and Environmental Protection* 135 (2020) 364-382 doi:  
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.01.011>

[41] D. De Jager, M.S. Sheldon, W. Edwards, Colour removal from textile wastewater using a pilot-scale dual-stage MBR and subsequent RO system, *Separation and Purification Technology* Vol. 135 (2014) 135-144 <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.08.008>

[42] L. Guo, B. J. Hunt, P. H. Santschi, Ultrafiltration behavior of major ions (Na, Ca, Mg, F, Cl, and SO<sub>4</sub>) in natural waters. *Water Research*, 35(6) (2001) 1500–1508. doi:10.1016/s0043-1354(00)00407-3

## 8. ŽIVOTOPIS

Paula Huzjak [REDACTED] Odrasla je u mjestu Donja Poljana nedaleko Varaždinskih Toplica te pohađala Osnovnu školu Gornja Poljana i Osnovnu školu Svibovec. Nakon završene osnovne škole upisuje Graditeljsku, prirodoslovnu i rudarsku školu Varaždin smjer prirodoslovna gimnazija te ju kao i osnovnu školu završava s odličnim uspjehom. Upisuje se 2018. godine na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije smjer Kemijsko inženjerstvo.