

Uklanjanje bojila iz modelnih otpadnih voda

Herceg, Tesa

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:284996>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-16**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tesa Herceg

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tesa Herceg

Uklanjanje bojila iz modelnih otpadnih voda

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi komisije:

izv. prof. dr. sc. Davor Dolar

prof. dr. sc. Juraj Šipušić

dr. sc. Lidija Furač

Zagreb, rujan, 2020.

Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za fizikalnu kemiju, akademske godine 2019./2020.

Zahvaljujem se svom mentoru izv. prof. dr. sc. Davoru Dolaru na strpljenju, razumijevanju i uloženom vremenu i trudu pri izvedbi i izradi ovog rada. Također mu se zahvaljujem na svim savjetima i ispravicima bez kojih bi pisanje ovog rada bilo znatno teže.

Veliko hvala mom prijatelju Marku Šapini na volji i izdvojenom vremenu za lektoriranje ovog završnog rada.

Od srca zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na podršci i razumijevanju tijekom studija.

SAŽETAK

Tekstilne otpadne vode neizbježan su rezultat modernoga života, a njihovo je pročišćavanje važan zadatak za današnju industriju. Cilj obrade tekstilne otpadne vode jest uklanjanje neželjenih elemenata iz vode ili smanjivanje njihove koncentracije, i to kako bi ju se učinilo primjenjivom za upotrebu ili pak ispuštanje u prirodne prijemnike. U te svrhe koristila se ultrafiltracija (UF), kao jedan od tlačnih membranskih separacijskih procesa.

Cilj rada bio je utvrditi sposobnost ultrafiltracijskih membrana za uklanjanje crvenoga bojila. Praćeni su neki od glavnih fizikalno-kemijskih parametara definirani pravilnikom o otpadnim vodama, i to: mutnoća, pH, vodljivost, kemijska potrošnja kisika (KPK) te obojenje.

Korištene su četiri komercijalno dostupne UF membrane: GH, GK, PT i PU. Glavna je razlika među njima bila u graničnoj molekulskoj masi (MWCO). S obzirom na različit MWCO, modelne su otopine obrađivane na različitim tlakovima (2-10 bara).

Sve ispitane UF membrane s visokom su učinkovitošću smanjile mutnoću. Vrijednosti pH kod svih membrana blago su povećane. Efikasnost smanjenja električne vodljivosti i vrijednosti KPK uglavnom opadaju rastom složenosti matrice i smanjenjem koncentracije bojila. Najveće uklanjanje obojenja (od 98,9 do 99,9 %) dobiveno je GH membranom (2 000 Da), dok je PU membranom (10 000 Da) dobiveno najmanje uklanjanje od 40,3 do 93,7 %. Smanjenjem MWCO membrane povećava se efikasnost uklanjanja obojenja.

Ključne riječi: tekstilne otpadne vode, ultrafiltracija, membranski separacijski procesi, bojilo

ABSTRACT

Textile wastewater is an inevitable result of modern life, and its treatment is a very important task of today's industry. The goal of textile wastewater treatment is to remove unwanted elements from the water or reduce their concentration to make it applicable for use or for discharge into natural receivers. For these purposes, ultrafiltration (UF) was used as one of the pressure membrane separation processes.

The aim of the study was to determine the ability of ultrafiltration membranes to remove red dye. Some of the main physico-chemical parameters defined by the wastewater ordinance were monitored; turbidity, pH, conductivity, chemical oxygen demand (COD), and color intensity.

Four commercially available UF membranes were used: GH, GK, PT, and PU. The main difference between them was in the molecular weight cut-off (MWCO). Due to the different MWCO wastewater was treated at different pressures (from 2 to 10 bar).

All tested UF membranes reduced turbidity with high efficiency. The pH values of all membranes are slightly increased. The efficiency of reducing electrical conductivity and COD values generally decrease with matrix complexity and decreasing dye concentration. The highest colour removal of 98.9-99.9 % was obtained with GH membrane (2,000 Da) while with PU membrane (10,000 Da) the smallest removal of 40.3-93.7 % was obtained. Reducing MWCO membranes increases the efficiency of colour removal.

Keywords: Textile Wastewater, Ultrafiltration, Membrane Separation Processes, Dye

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Otpadne vode.....	2
2.2. Tekstilne otpadne vode	3
2.3. Pročišćavanje tekstilnih otpadnih voda.....	5
2.4. Membranski separacijski postupci.....	7
2.4.1. Ultrafiltracija	8
2.5. Membrane	9
2.5.1. Klasifikacija membrana.....	10
2.6. Obrada tekstilne otpadne vode ultrafiltracijom	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO	14
3.1. Materijali	14
3.1.1. Membrane.....	14
3.1.2. Tekstilna otpadna voda.....	14
3.2. Uređaji za membransku obradu.....	15
3.2.1. Ostali uređaji za mjerenje	15
3.3. Postupak rada	16
4. REZULTATI I RASPRAVA	17
4.1. Fizikalno-kemijski parametri	17
4.1.1. GH membrana.....	17
4.1.2. GK membrana.....	20
4.1.3. PT membrana.....	23
4.1.4. PU membrana	27
4.2. Uklanjanje obojenja	31
4.2.1. Utjecaj sastava otopine na uklanjanje obojenja	32
4.2.2. Utjecaj koncentracije bojila na uklanjanje obojenja	33
4.3. Protoci.....	35
5. ZAKLJUČAK	38
6. LITERATURA.....	39
7. POPIS SIMBOLA I OZNAKA.....	40
8. ŽIVOTOPIS.....	41

1. UVOD

Voda je osnova života na Zemlji; čini oko 70 % mase ljudskoga organizma, a 70 % Zemljine površine prekriveno je vodom. Od toga je samo 0,007 % vode pitko i pogodno za ljudsku upotrebu. [1]

Vodeni ekosustav jedan je od glavnih čimbenika života na Zemlji. Razvojem industrije, a shodno tome i povećanjem industrijskoga otpada, zbog ljudske nemarnosti staništa postaju ugrožena. Svjedoci smo izlivanja nafte u ocean, ispuštanja ogromne količine otpada (uključujući plastiku), opasnoga industrijskog otpada u mora, jezera i rijeke. Takvim ponašanjem ugrožavamo sve, pa i sami sebe. Stoga su zbrinjavanje, pročišćavanje i obrada otpadnih voda od iznimne važnosti i za nas i za cjelokupni ekosustav.

Zaštita postojećih vodnih zaliha i poboljšanje postojećih, već onečišćenih voda, bitan je uvjet za daljnji razvoj i opstanak ljudske zajednice. Pristup kvalitetnoj vodi od osobitoga je značenja za zdravlje ljudi pa je stoga važno održavati kvalitetu svih vodenih ekosustava. Kvaliteta se vode prati određenim pokazateljima, a ispitivanje kvalitete voda provode akreditirani laboratoriji. [2] Tekstilna procesna proizvodnja troši ogromne količine vode te se smatra jednim od najvećih zagađivača. Tako zagađene otpadne vode treba pročistiti prije ispuštanja u vodotokove. [3] Jedna od metoda obrade tekstilnih otpadnih voda jesu membranske tehnologije. Membranske tehnologije obrade voda spadaju u najsuvremenije i ekološki održive (tzv. *zelene*) tehnologije obrade voda - pitkih, industrijskih i otpadnih - koje svojom konkurentnošću sve više potiskuju klasične postupke obrade voda. [4]

Cilj rada bio je utvrditi sposobnost ultrafiltracijskih (UF) membrana za uklanjanje crvenog bojila. Praćeni su neki od glavnih parametara koji su definirani pravilnikom o otpadnim vodama, i to: mutnoća, pH, vodljivost, kemijska potrošnja kisika (KPK) te obojenje.

Korištene su četiri komercijalno dostupne UF membrane: GH, GK, PT i PU. Glavna je razlika među njima bila u graničnoj molekularnoj masi (MWCO). S obzirom na različit MWCO, otpadna je voda obrađivana na različitim tlakovima (2-10 bara).

2. OPĆI DIO

2.1. Otpadne vode

Naziv *otpadne vode* obuhvaća sve vode koje su bile korištene u neku svrhu (bilo da je riječ o kućanskim, industrijskim ili poljoprivrednim vodama), a prikupljaju se kao otpadne te se na prikladan način obrađuju i odvođe u prijemnike bez posljedica štetnih za okoliš i ne narušavajući prirodni kružni tok vode. Prijemnici mogu biti prirodne vode, rijeke, jezera i mora. U nekim slučajevima obrađenu otpadnu vodu moguće je ponovno koristiti za prvobitne ili pak neke druge procese. Sustavi građevina, uređaja, cijevi i kanala kojima se prikupljaju, obrađuju i ispuštaju otpadne vode nazivaju se kanalizacijskim sustavima.

Uobičajena je podjela otpadnih voda prema podrijetlu na:

- kućanske,
- industrijske,
- poljoprivredne,
- procjedne (odlagališta smeća) i
- vode koje se uvjetno smatraju otpadnim, a to su oborinske vode i vode rashladnih uređaja. [5]

Nadalje, prema vrsti zagađenja industrijske otpadne vode mogu se dijeliti na otpadne vode koje pretežno sadrže neorganske ili organske materije, biološki teže ili lakše razgradive. Industrijske otpadne vode postaju gorući problem, sve su veći zagađivači površinskih, a posebno podzemnih voda. Kemijska, metalokemijska, metaloprerađivačka, prehrambena, tekstilna, papirna industrija te industrija energetskih i termoenergetskih objekata među najvećim su i najznačajnijim proizvođačima otpadnih voda u industriji. [5]

Najveći utjecaj na svojstva onečišćenja u otpadnim vodama ima njihovo porijeklo. Ta onečišćenja mogu biti kemijska, fizikalna i biološka. Kemijska onečišćenja podrazumijevaju prisustvo kiselina, lužina, raznih soli, pesticida i ostalih kemijskih spojeva opasnih za ljudsko zdravlje i okoliš. U fizikalna onečišćenja ubrajaju se toplinsko onečišćenje nastalo ispuštanjem rashladnih voda iz industrijskih postrojenja, promjena boje, pojava mirisa, prisutnost krutih tvari, pijeska, mulja i sl. Pod pojmom biološka

onečišćenja smatra se prisustvo bakterija, virusa, algi i ostalih mikroorganizama koji mogu izazvati bolesti. [6]

Zaštita vodnih resursa jedan je od nacionalnih prioriteta. Područje koje se odnosi na vode pravno je uređeno *Zakonom o vodama*, kojim se uređuje pravni status voda i vodnoga dobra, način i uvjeti upravljanja vodama, organiziranja i obavljanja poslova i zadataka kojima se ostvaruje upravljanje vodama, osnovni uvjeti za obavljanje djelatnosti vodnoga gospodarstva, ovlasti i dužnosti tijela državne uprave i drugih državnih subjekata, te druga pitanja značajna za upravljanje vodama. [2]

Neki od parametara kojima se određuje stupanj pročišćavanja jesu: biokemijska potrošnja kisika (BPK_5), KPK, pH-vrijednost, intenzitet obojenja, količina suspendiranih tvari, dušika, fosfora, metala i patogenih bakterija i virusa. Biokemijska potrošnja kisika predstavlja količinu kisika koja je potrebna za oksidaciju organskih tvari koju provode aerobni organizmi. S druge strane, kemijska potrošnja kisika parametar je koji predstavlja ukupnu količinu kisika što se troši za razgradnju organskih tvari, a koja je ekvivalentna koncentraciji oksidansa. [6]

2.2. Tekstilne otpadne vode

Tekstilna industrija nalazi se na svjetskome vrhu prema količini ispuštenih otpadnih voda. Zagađenje vode u tekstilnoj industriji uzrokovano je prvenstveno nečistoćama koje se izdvajaju iz tekstila prilikom njegova oplemenjivanja, ali i kemijskim sredstvima koja se upotrebljavaju u tehnološkim postupcima nakon oplemenjivanja i ispiranja. Karakterizacija otpadnih voda provodi se kemijskom analizom, na temelju koje se može zaključiti je li voda pogodna za ispuštanje u kanalizaciju, vodotokove te životnu i tehničku upotrebu ili ne. Uz to, moguće je odrediti optimalan postupak pročišćavanja. [3]

Glavne karakteristike otpadnih voda tekstilne industrije jesu sljedeće:

- velika promjenjivost po količini i po sastavu,
- velike količine otpadnih voda,
- veliko organsko opterećenje (visoka vrijednost BPK_5 i KPK),
- visok omjer BPK_5/KPK ,
- relativno nizak sadržaj suspendiranih tvari,

- intenzivna obojenost,
- nizak sadržaj dušikovih i fosfornih spojeva,
- otpadne vode su u načelu alkalne (pH 8-11) i
- često sadrže i znatne količine masnoća i deterdženata. [5]

Odredbe *Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda iz objekata i postrojenja za proizvodnju i preradu tekstila* odnose se na objekte i postrojenja iz kojih se ispuštaju tehnološke otpadne vode nastale tijekom proizvodnje i prerade tekstila, i to na sljedeće izvore onečišćenja:

- izrada i prerada pređa i prediva,
- bijeljenje, mercerizacija ili alkalne obrade tekstila,
- bojadisanje tekstila,
- tisak tekstila,
- plastificiranje ili kaširanje tekstila,
- apretiranje tekstila,
- čišćenje i pranje vlakana u svim oblicima,
- pranje sirove vune,
- grafičke i fotografičke procese i obrade kovinskih površina pri proizvodnji valjaka za tisak tekstila i šablona i
- kemijsko čišćenje tekstila, ako se za čišćenje koriste halogena organska otapala. [2]

Kada su posrijedi otpadne vode tekstilne industrije, velik problem predstavljaju bojila. U tekstilnoj otpadnoj vodi može biti sadržana velika količina bojila do kojih dolazi postupkom bojadisanja tekstilnog materijala što pak uzrokuje obojenost vode. Bojila karakterizira visoka stabilnost i otpornost na djelovanje svjetlosti, promjenu temperature, kao i na djelovanje deterdženata i drugih kemikalija. Sve navedeno ukazuje na važnost problema uklanjanja bojila iz tekstilne otpadne vode jer negativno utječu na okoliš i ljudsko zdravlje.

Bojila se prema načinu korištenja mogu podijeliti na:

- kisela bojila (koriste se pri bojanju svile, vune, najlona i modificiranoga akrila u kiseloj sredini),
- bazična bojila (uglavnom se koriste za bojanje vlakana od akrila, ponekad vune i svile),
- direktna/supstantivna bojila (koriste se za bojanje pamuka, papira, kože, vune, svile i najlona),
- močilna bojila (većina prirodnih bojila),
- reaktivna bojila (pripadaju najtrajnijim bojilima),
- disperzna bojila (uglavnom se koriste za bojanje poliestera),
- sumporna bojila (bojanje pamuka u tamne boje) i
- azo-bojila netopljiva su bojila koja se utiskuju na površinu ili u tretirano vlakno miješanjem dvaju topljivih reaktanata koji u svojoj reakciji daju netopljivi produkt. [7]

Uklanjanje bojila iz otpadnih voda tekstilne industrije od iznimne je važnosti radi postizanja ponovne uporabe pročišćene otpadne vode (što je prednost i s ekološkoga i s ekonomskoga stajališta), radi smanjenja onečišćenja površinskih voda i smanjenja mogućnosti bioakumulacije bojila te drugih kemikalija. Zbog nepotpunoga vezanja bojila na vlakna, proces bojadisanja tkanina nedostatan je djelotvoran pa je većina otpadnih voda tekstilne industrije obojena. Tijekom obrade tekstila od 30 % do 70 % uporabljene količine boje hidrolizira se i ispušta u otpadnu vodu, dok tijekom proizvodnje bojila ta količina iznosi od 10 % do 15 %. [8]

2.3. Pročišćavanje tekstilnih otpadnih voda

Otpadne vode tekstilne industrije razlikuju se prema količini i sastavu otpadnih tvari, ovisno o vrsti tekstilne sirovine i načinu obrade. Često su intenzivno obojene, lužnate, mogu sadržavati teške metale, organske tvari (visoka vrijednost BPK₅ i KPK), kao i velike količine masnoća i deterdženata. Nakon kvantitativne analize tekstilnih

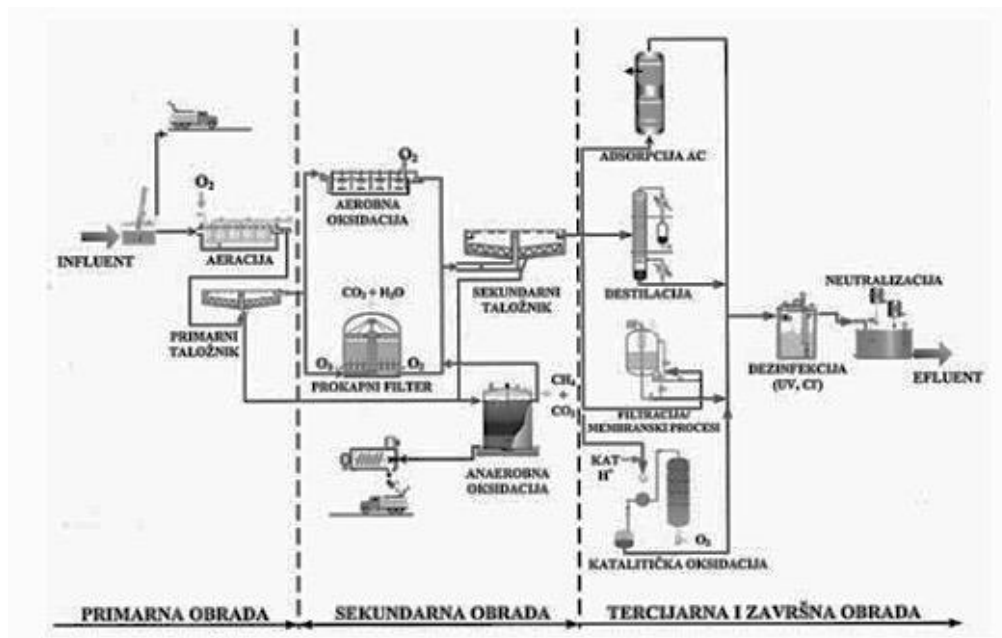
otpadnih voda i pročišćavanja na pilot ili poluindustrijskom postrojenju, bira se efikasan, ekološki i ekonomski isplativ način pročišćavanja otpadnih voda.

Mehaničkim pročišćavanjem uklanja se samo manji dio onečišćenja, dok veći dio ostaje u otpadnim vodama te se uklanja fizikalno-kemijskim ili biološkim pročišćavanjem.

U primjeni su fizikalne, kemijske, fizikalno-kemijske i biološke metode za pročišćavanje otpadnih voda. Njihova učinkovitost i izbor ovisi o vrsti onečišćenja. [8]

Iako se u uređajima za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) može obrađivati otpadna voda naselja i industrije, većina se industrijskih otpadnih voda, prije dolaska do zajedničkog postrojenja, ipak prethodno pročišćava. Industrijske otpadne vode predstavljaju posebnu opasnost za okoliš, budući da nerijetko sadržavaju štetne i toksične tvari organskoga i anorganskoga podrijetla koje imaju izrazito negativan utjecaj na prijammike toga tipa otpadnih voda. Osim što prilikom razgradnje troše kisik iz vode, zagađivala organskog podrijetla mogu uzrokovati i akutno trovanje živih organizama, čemu je posljedica narušavanje osjetljive ravnoteže ekosustava.

Primarni, sekundarni i tercijarni postupci za obradu industrijskih otpadnih voda shematski su prikazani na *Slici 2.1*.



Slika 2.1. Shema primarne, sekundarne i tercijarne obrade industrijske otpadne vode [2]

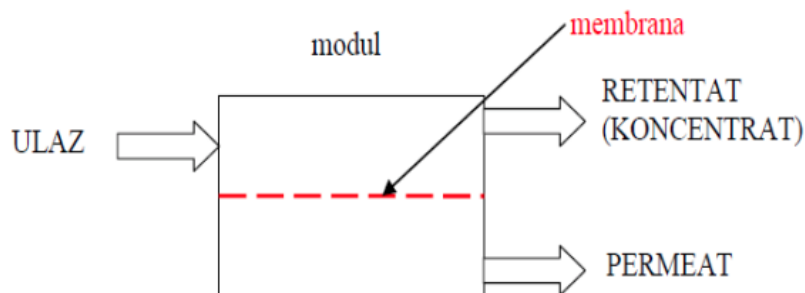
Obrada otpadnih voda predstavlja postupak djelomičnoga smanjenja količine onečišćujućih tvari do propisanih vrijednosti, odnosno uklanjanje istih u potpunosti. Različiti postupci obrade otpadnih voda često se kombiniraju, što ovisi o više čimbenika: tehnologiji, sastavu otpadne vode koja ulazi u sustav obrade i zadanim izlaznim vrijednostima. Ispuštena otpadna voda u najvećem se broju prijavljenih slučajeva (50,95 %) pročišćava fizikalnim postupcima, dok se otpadne vode bez ikakve obrade ispuštaju u čak 26,79 % slučajeva. Industrijski pogoni koji su priključeni na sustave javne odvodnje, u pravilu, imaju izgrađene uređaje za prethodno pročišćavanje otpadnih voda. Time se kvaliteta industrijskih otpadnih voda svodi na razinu kvalitete komunalnih otpadnih voda. Prikupljene komunalne otpadne vode i dijelom pročišćene industrijske otpadne vode zatim se zajednički čiste na komunalnim uređajima. [2]

2.4. Membranski separacijski postupci

Membranski separacijski procesi jesu procesi pročišćavanja otpadnih voda pomoću polupropusnih membrana koje propuštaju vodu i neke otopljene tvari, ali su nepropusne za tvari koje trebaju biti uklonjene iz vode. [5]

Membranska operacija definira se kao operacija u kojoj se - pomoću membrane - ulazna struja (pojna kapljevina, *feed*) dijeli na dvije struje:

- permeat, dio ulazne struje koji je prošao kroz membranu (npr. čista voda) i
- retentat, dio ulazne struje koji je membrana zadržala (koncentrat, koncentrirana otopina). [4]



Slika 2.2. Shematski prikaz membranskog separacijskog procesa [8]

Membranski separacijski procesi omogućuju fizikalno i fizikalno-kemijsku separaciju odabranih komponenata, a potaknuti su odgovarajućom pokretačkom silom koja može biti: razlika koncentracija (Δc), tlakova (Δp), temperature (ΔT) ili električnog potencijala (ΔE) s objiju strana membrane. [10]

Od membranskih separacijskih postupaka najveću praktičnu primjenu imaju tlačni membranski postupci: mikrofiltracija (MF), UF, nanofiltracija (NF) i reverzna osmoza (RO). Osnovna razlika među ovim postupcima jest vrsta upotrijebljenih membrana (odnosno veličina njihovih pora u Da (Dalton)), kao i tlak koji je potrebno primijeniti da bi razdvajanje komponenti u nekome sustavu bilo uspješno. Za navedene membranske separacijske postupke veličina pora smanjuje se od mikrofiltracije do reverzne osmoze, a kako je hidrodinamički otpor sve veći, radni tlak pritom raste. [10]

Membranski procesi omogućavaju separaciju hidroliziranih bojila i pomoćnih sredstava, što dovodi do smanjenja obojenosti. Posljednjih su nekoliko godina tehnička i ekonomska unaprjeđenja membranskih procesa dovela do brojnih prednosti istih u odnosu na konvencionalne procese. Govoreći o prednostima, treba istaknuti vrhunsku kvalitetu pročišćene vode, uzrokovanu dodatkom nekolicine kemikalija. Uz to, membranska postrojenja mogu biti znatno manja nego konvencionalna postrojenja za obradu otpadnih voda. [11]

2.4.1. Ultrafiltracija

Ultrafiltracija je membranski proces, po prirodi se nalazi između mikrofiltracije i nanofiltracije. Pore su veličine između 1 i 100 nm, a tipična primjena ultrafiltracije je pri zadržavanju makromolekula i koloida iz otopina pomoću poroznih membrana mehanizmom koji se temelji na razlici u veličini i obliku čestica i veličini pora prisutnih u membrani. Prijenos otapala izravno je proporcionalan primijenjenome radnom tlaku, a opisuje se Carman-Kozenyevom jednadžbom za sferične pore:

$$J = \frac{\varepsilon^3}{K\eta S^2} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (1)$$

gdje je K bezdimenzijska konstanta ovisna o geometriji pora, S površina sferične čestice po jedinici volumena, a ε poroznost.

Važna razlika između mikrofiltracije i ultrafiltracije jest u činjenici da ultrafiltracijske membrane imaju asimetričnu strukturu s puno gušćim gornjim slojem (manje dimenzije pora i niža poroznost površine) te da im je hidrodinamički otpor puno veći. Gornji sloj je debljine ispod 1 μm .

Fluks ultrafiltracijskih membrana po definiciji jest:

$$J = K \cdot \Delta P, \quad (2)$$

gdje je K konstanta permeabilnosti. Fluks se kreće u području od 0,5 do 5 $\text{m}^3/(\text{m}^2\text{dan bar})$.

Ultrafiltracijske membrane pripravlja se faznom inverzijom iz sljedećih polimernih materijala: polisulfon/poli(eter sulfon)/sulfonirani polisulfon, poli(viniliden flourid) (PVDF), poliakrilonitril (PAN), celulozni esteri (celulozni acetat), polimid/poli(eter imid), alifatski poliamid, polietereterketon. Anorganske ultrafiltracijske membrane rade se iz aluminijevog (III) oksida (Al_2O_3) i cirkonijevog (I) oksida (ZrO_2).

Ultrafiltracija se prije svega koristi za koncentriranje makromolekulnih otopina u kojima trebaju biti zadržane velike molekule, dok male molekule (otapalo) slobodno prolaze kroz membrane.

Glavna područja primjene ultrafiltracije:

- industrija mlijeka (separacija mliječnih komponenta, sirutke, sir),
- industrija hrane (koncentriranje škroba rajčice, proteini),
- u metalurgiji (separacija emulzija ulje/voda, obnavljanje boja pri elektrobojanju),
- tekstilna industrija (uklanjanje boja iz otpadnih voda, npr. indigo),
- obradba otpadnih voda,
- farmaceutska industrija (enzimi, antibiotici, pirogeni) i
- pročišćavanje voćnih sokova i alkoholnih pića. [4]

2.5. Membrane

Membrana je srce svake membranske operacije. Definira se kao tanki film koji dijeli dvije faze i/ili djeluje kao aktivna ili pasivna tanka fizikalna pregrada prijenosu tvari između dviju faza. Ova se definicija odnosi na permselektivne membrane i

podrazumijeva da postoji razlika kemijskoga potencijala između dviju faza. Ona je funkcionalan, aktivan, rjeđe pasivan, materijal. Do separacije dolazi jer membrana ima sposobnost da prenese jednu komponentu pojne smjese (kapljevine) mnogo lakše nego ostale komponente.

Učinkovitost membrane određena je dvama važnim parametrima, a to su selektivnost i protok (ili fluks ili brzina permeacije). Selektivnost membrane prema smjesi općenito se izražava pomoću dvaju parametara:

- faktorom zadržavanja ili retencije, R

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f}, \quad (3)$$

gdje je c_f - koncentracija ulazne otopine, a c_p -koncentracija permeata te

- faktorom separacije, α .

Selektivnost membrane prema smjesama plinova ili organskih tekućina obično se izražava pojmom faktora separacije, α . Za smjesu koja se sastoji od komponenata A i B, faktor selektivnosti dan je jednadžbom:

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B}, \quad (4)$$

gdje su y_A i y_B koncentracije A i B komponente u permeatu, a x_A i x_B koncentracije komponenata A i B u ulaznoj struji. Koncentracije mogu biti izražene kroz jedinicu masene ili molarne koncentracije, a sastav smjese u molarnim, masenim ili volumnim udjelima.

Uz dobru selektivnost i što bolju produktivnost (permeabilnost), membrane moraju imati dodatne karakteristike kao što su: stabilna separacijska svojstva pri dugotrajnoj primjeni (5-8 godina), mehaničku, kemijsku i biološku otpornost, slabu podložnost taloženju koloidnih i suspendiranih tvari (tzv. *fouling*), pristupačnu (nisku) cijenu, što se danas već i postiglo. [4]

2.5.1. Klasifikacija membrana

Permselektivne membrane mogu se klasificirati prema kriterijima kao što su: mehanizam separacije, fizikalna morfologija, kemijska priroda te geometrija.

- **Klasifikacija membrane prema separacijskom mehanizmu**

U ovu skupinu spadaju tri glavna mehanizma separacije koja ovise o specifičnim svojstvima komponenata koje treba selektivno ukloniti ili zadržati pomoću membrane:

a) separacija temeljena na razlici veličine čestica i veličine pora membrane, tzv. efekt prosijavanja.

Ovdje je riječ o poroznim membranama koje mogu imati makropore čija je veličina veća od 50 nm i nanopore (mezopore) veličine 2-50 nm. Ovaj separacijski mehanizam dominira kod (MF, UF, NF i dijalize (DIA)).

b) separacija koja se temelji na razlici u topljivosti i difuzivnosti materijala membrane i otopine koja dolazi u kontakt s membranom, tzv. mehanizam otapanja/difuzije.

To su guste, tzv. *dense* membrane, na koje se odnose sljedeće operacije: permeacija plina (GP), pervaporacija (PV) i RO.

c) separacija koja se temelji na razlici u naboju čestica koje treba separirati (elektrokemijski učinak).

- **Klasifikacija membrana prema morfologiji**

U ovoj pak skupini razlikujemo anizotropne i izotropne membrane:

a) anizotropne membrane su membrane karakteristične po različitoj poroznosti po poprečnom presjeku membrane, dakle poroznost aktivnog gornjeg sloja bitno je drugačija od one u podlozi, koja je ujedno znatno poroznija.

Mogu biti asimetrične (pripravljene od jednog materijala), ili kompozitne, koje su sastavljene najčešće od 3 različita materijala.

b) izotropne membrane su jednake poroznosti po cijelom presjeku.

- **Klasifikacija membrana prema kemijskoj prirodi**

Prema kemijskoj prirodi membrane mogu biti organskoga ili anorganskoga podrijetla.

a) organske (polimerne) membrane: danas dominiraju na membranskom tržištu i za njihovu pripravu se koriste različiti polimeri, npr. celuloza i njezini derivati, aromatski poliamidi, PAN (membrane za UF i hemodijaliza), polisulfon (PSf) i polietersulfon

(PES), politetrafluoretilen (PTFE), PVDF, polietilen (PE), polikarbonat (PC), izotaktički polipropilen (PP).

b) anorganske su membrane najvećim dijelom keramičke membrane koje se rade najčešće od oksida, nitrida i karbida Al, Zr i Ti.

Primjenjuju se za separaciju organskih otapala koje nije moguće separirati polimernim membranama jer bi došlo do otapanja polimernog materijala od kojeg je membrana napravljena.

- **Klasifikacija membrana prema geometriji**

a) ravne (u obliku plahte),

b) cilindrične/cijevne ($2r > 3 \text{ mm}$) i

c) šupljikava vlakanca ($2r < 3 \text{ mm}$). [4]

2.6. Obrada tekstilne otpadne vode ultrafiltracijom

Studija Gang Han i sur. [12] pokazala je primjenu UF membrana za učinkovito uklanjanje bojila iz tekstilnih otpadnih voda pri niskom tlaku (1 bar). Istraživanje je provedeno na novim UF membranama u obliku šupljikavih vlakana s dobro definiranim nanoporama i površinskim nabojem tijekom jednog sata i bez naknadne obrade. Srednji promjer pora im je od 1,0 do 1,3 nm s MWCO od 1000 do 2000 Da, a imaju visoku permeabilnost za vodu (PWP), i to od 82,5 do 117,6 L/(m² h bar). Uz to, više od 92 % anorganskih soli (tj. NaCl i Na₂SO₄) probilo bi se kroz vlakna, smanjujući štetne učinke koncentracijske polarizacije i osiguravajući put za ponovnu upotrebu soli. Čvrsta šuplja UF vlakna također pokazuju sposobnost neprekidnog rada od 170 h. Obradena vlakna mogu se lako regenerirati povratnim ispiranjem vode uz povrat protoka većeg od 92 %. Novorazvijene uske membrane od šupljih vlakana UF pokazuju ogroman potencijal za obradu tekstilnih otpadnih voda i ostalih oštećenih otpadnih voda i to zbog svojih izvrsnih karakteristika separacije i jednostavnog postupka izrade.

Ruey-Shln Juang i sur. [13] na Zavodu za kemijsko inženjerstvo na Institutu Yan-Ze Tehnologija u Kini proveli su eksperiment uklanjanja bojila pomoću ultrafiltracijskih membrana pri niskome tlaku. Eksperiment je proveden na sedam otopina bojila pri 22 °C.

Ispitivani su neki od važnih faktora koji pokazuju efikasnost membrane, npr. hidraulička propusnost i koeficijent odbijanja. Obratili su pozornost i na početnu koncentraciju bojila, operativni tlak, membranski materijal i ionsku prirodu molekula bojila. Eksperiment je pokazao da se hidraulička propusnost smanjuje povećanjem molekulske mase bojila, posebice kod bojila s većom agregatnošću. Također, afinitet membranskih materijala prema molekulama bojila igra važnu ulogu kod UF membrana. Općenito, što je koeficijent odbijanja bojila niži i što je hidraulička propusnost membrana manja, afinitet je membranskih materijala prema molekulama bojila jači.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Membrane

U ovom radu ispitivana je učinkovitost četiriju različitih UF membrana u obliku ravne plahte za uklanjanje bojila iz modelnih voda. Korištene su sljedeće membrane: GH, GK, PT i PU, a njihove su karakteristike prikazane u *Tablici 3.1*. Osnovna im je razlika MWCO, odnosno granična molekulska masa (raspon vrijednosti je 2 000-10 000 Da). U tablici su upisani i radni tlakovi koji su u ovom istraživanju korišteni za svaku membranu.

Tablica 3.1. Karakteristike UF membrana od proizvođača

	Materijal	MWCO / Da	Maksimalni radni tlak / bar	Dozvoljena pH vrijednost	Radni tlak / bar^a	Maksimalna temperatura / °C
GH	PA	2 000	27	1-11	10	70
GK	PA ^b	3 000	27	1-11	5	70
PT	PES/PSf ^c	5 000	10	1-11	4	70
PU	PES/PSf	10 000	10	1-11	2	70

^a - korišten u ovom radu, ^b - poliamid, ^c - poli(eter-sulfon)/polisulfon

3.1.2. Tekstilna otpadna voda

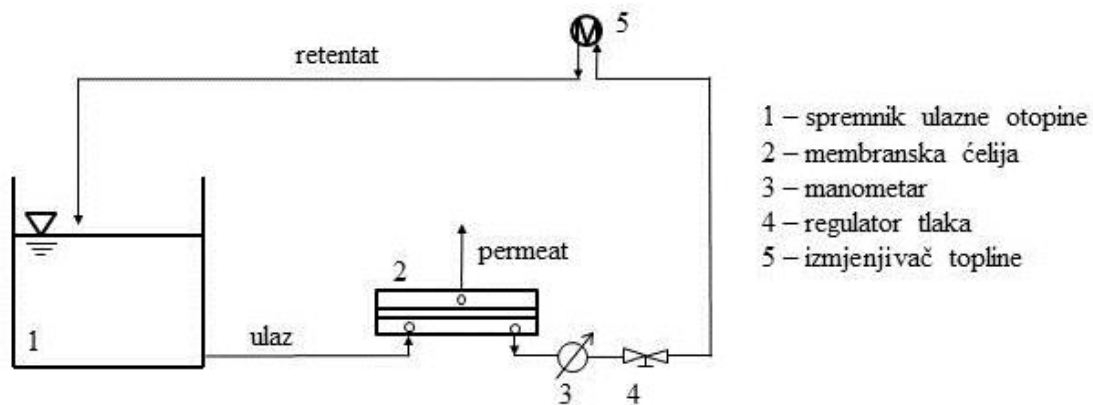
Za pripremu otopina koristilo se crveno bojilo AVITERA® CARDINAL SE. Eksperiment se provodio u tri različite modelne otopine (demineralizirana voda, modelna

otopina i vodovodna voda). Koncentracija bojila iznosila je 1 g/L, dok je u vodovodnoj vodi ispitan i utjecaj koncentracije bojila te su dodatno korištene koncentracije od 0,25 i 0,5 g/L.

U demineraliziranoj vodi otopljeno je samo bojilo u koncentraciji 1 g/L. U modelne otopine te vodovodnu vodu, uz istu koncentraciju bojila, dodalo se 5 g/L glauberove soli ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$), 1 g/L sode (Na_2CO_3), 1,2 mL/L 49 % natrijevog hidroksida (NaOH), 1 mL/L octene kiseline (CH_3COOH). Dodatno je u otopini s vodovodnom vodom ispitan utjecaj koncentracije bojila te su korištene koncentracije 0,5 i 0,25 g/L. Otopinama je bio namješten pH oko 7,2 pomoću otopina klorovodične kiseline (HCl) i natrijevog hidroksida (NaOH).

3.2. Uređaji za membransku obradu

Ispitivanja su provedena u uređaju koji se sastojao od Sepa II ćelije (Sterlitech Corporation, SAD) s ukriženim tokom i membranom površine 138 cm^2 , dobavne pumpe Hydracell DO3SASGSSSCA (Wanner Engineerig Inc., Minneapolis, MN, SAD) i izmjenjivača topline Danfoss XG10 (Slika 3.1).



Slika 3.1. Shematski prikaz uređaja za membransku obradu

3.2.1. Ostali uređaji za mjerenje

- za određivanje mutnoće korišten je turbidimetar Turb 430 IR/ Set (WTW, Njemačka);

- pH-vrijednosti i električna provodnost [κ , mS cm⁻¹] uzoraka mjerene su uz pomoć multimetra HandyLab 680 (SI Analytics, Njemačka);
- intenzitet obojenja i vrijednost KPK [mg O₂ L⁻¹] određivane su spektrofotometrom, Hach Lange DR3900 (Njemačka);
- za mjerenje intenziteta obojenja korištene su staklene kivete;
- za digestiju su se kod određivanja KPK-a koristile kivete mjernog ranga 5,0 - 60 mg O₂ L⁻¹ u koje je stavljeno 2 mL uzorka u otopinu za digestiju; digestija se odvijala u začepljenim kivetama u termostatu HT 200S (Hach Lange, Njemačka) i grijana 15 min na 170 °C;
- Masa permeata određivana je na tehničkoj vagi KERN 440-35A (Njemačka).

3.3. Postupak rada

Prije početka rada pripremljene su membrane (GH, GK, PT, PU) odgovarajućih dimenzija koje su zatim postavljene na razdjelnik čija je uloga osiguravanje turbulentnog strujanja kako bi se koncentracijska polarizacija svela na što je moguće manju mjeru. Membrana je isprana demineraliziranom vodom (do 7 L) bez tlaka kako bi se uklonio konzervans. Na radnome tlaku propuštana je demineralizirana voda do stabilizacije protoka vode.

Slijedila je obrada modelnih otopina s ispitivanim komercijalnim UF membranama u trajanju od 3 h. Nakon obrade, membrane su isprane s 40 L demineralizirane vode u trajanju od 30 min. U svim fazama protok je praćen pomoću tehničke vage KERN 440-35A (Njemačka) u vremenskim intervalima od 10 sekundi.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je ispitati učinkovitost UF membrana za uklanjanje crvenog bojila iz modelnih tekstilnih otpadnih voda. Izabrane su četiri UF (GH, GK, PT, PU) membrane. Svaka membrana ima različitu veličinu pora i MWCO. Tijekom obrade pratile su se mutnoća, pH, električna vodljivost, KPK te obojenje za modelnu tekstilnu otpadnu vodu i permeat.

U nastavku rada bit će prikazane fizikalno-kemijske karakteristike koje su značajne za obradu tekstilne otpadne vode i jesu li njihove vrijednosti u skladu s vrijednostima definiranim zakonskim regulativama za ispuštanje otpadne vode u površinske vode prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda [14].

4.1. Fizikalno-kemijski parametri

4.1.1. GH membrana

U *Tablici 4.1.* prikazane su izmjerene vrijednosti mutnoće i pH tijekom tri sata, i to s obzirom na vrstu otopine. Kod GH membrane praćen je samo utjecaj sadržaja otopine na efikasnost uklanjanja bojila, dok je kod ostalih membrana promatran i utjecaj koncentracije bojila na isto.

GH membrana pokazuje veliku efikasnost u smanjivanju mutnoće kod svih triju otopina. To se očituje kod faktora zadržavanja koji je kod svih otopina veći od 82 %, a najveći je kod otopine s vodovodnom vodom gdje iznosi 97,9 % u trećem satu. Navedeni rezultati potvrđuju veliku efikasnost UF membrana pri uklanjanju suspendiranih tvari i koloida koji stvaraju mutnoću. Osim kod otopine u kojoj je samo bojilo, vrijednost pH kod svih otopina blago raste prema trećemu satu.

Tablica 4.1. Mutnoća i pH za otopine koncentracije bojila 1 g/L za GH membranu za ispitivane otopine

PARAMETAR	ulaz	1 h	2 h	3 h
DEMINERALIZIRANA VODA				
Mutnoća [NTU]	3,9	0,2	0,2	0,4
R/%	/	94,1	96,1	89,5
pH	8,6	9,9	8,7	8,2
MODELNA OTOPINA				
Mutnoća [NTU]	3,6	0,6	0,3	0,1
R/%	/	82,9	92,7	96,4
pH	7,5	7,7	7,9	8,3
VODOVODNA VODA				
Mutnoća [NTU]	20,4	0,2	0,1	0,4
R/%	/	94,2	97,3	97,9
pH	7,0	7,8	7,9	7,9

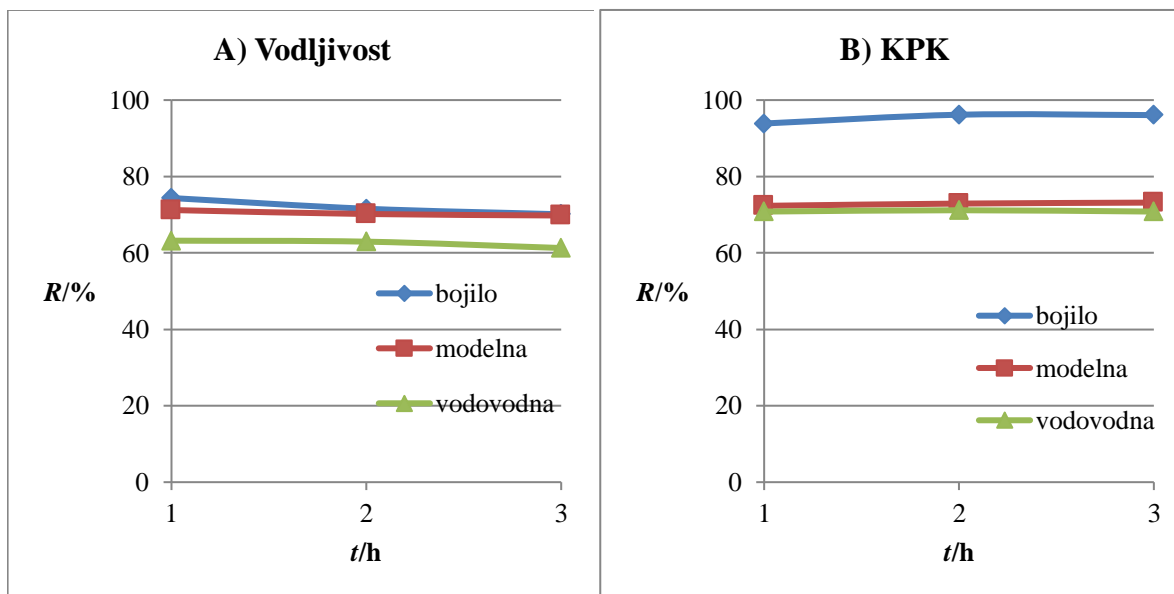
Na *Slici 4.1.* dana je usporedba ovisnosti efikasnosti smanjenja vodljivosti i KPK vrijednosti o vremenu za tri različite otopine. U svim otopinama koncentracija bojila iznosila je 1 g/L.

Za vodljivost su dobiveni faktori zadržavanja između 61,3 i 74,4 % s tim da se može uočiti kako je najveće zadržavanje dobiveno za otopinu bojila i modelnu otopinu. Međutim, usporedno s tim dvijema otopinama, za otopinu u vodovodnoj vodi dobiven je pad faktora zadržavanja u iznosu od oko 13 %. Do pada zadržavanja došlo je s obzirom na složenost matrice koja je korištena u otopini. U otopini bojila nalazilo se samo bojilo, dok su u modelnoj i vodovodnoj otopini bile prisutne anorganske i organske tvari. Dodatkom primjese (prije svega u vodovodnoj otopini) pokušalo se imitirati otopinu koja se koristi u Galebu. Jedan od dokaza kompleksnije otopine jest mutnoća, što se može

iščitati iz *Tablice 4.1.* u kojoj je vidljivo da je ona za vodovodnu otopinu 5 puta veća od ostalih otopina. Na *Slici 4.1.A* vidljivo je da sve tri otopine imaju blago silazni trend faktora zadržavanja za vodljivost kroz tri sata. Najmanja efikasnost zabilježena je kod otopine s vodovodnom vodom, a iznosi 61,3 % u trećem satu.

Iz *Slike 4.1.B*, koja se odnosi za KPK, može se primijetiti najveće smanjenje za otopinu bojila (93,9-96,2 %), dok su za modelnu i vodovodnu otopinu dobivene slične vrijednosti, i to u iznosu od 71,9 %.

Dakle, iz smanjenja vodljivosti i KPK uočava se utjecaj matrice na faktor zadržavanja. Uglavnom dolazi do smanjenja faktora zadržavanja od otopine bojila prema vodovodnoj vodi. Zbog otopljenih primjesa u modelnoj i vodovodnoj otopini dolazi do izraženije koncentracijske polarizacije te ujedno i do smanjenja faktora zadržavanja. Ako se usporede modelna i vodovodna otopina za GH membranu, nisu primijećene velike razlike za KPK, dok je za vodljivost kod vodovodne otopine dobiveno manje zadržavanje. Velika je razlika u smanjenju KPK između otopine bojila te modelne i vodovodne - u početnoj koncentraciji. Naime, KPK ulazne otopine bojila iznosila je 1056 mg/L, dok je za modelnu i vodovodnu iznosila oko 1500 mg/L.



Slika 4.1. Grafički prikaz faktora zadržavanja za vodljivost i KPK za GH membranu

4.1.2. GK membrana

U *Tablicama 4.2. i 4.3.* prikazane su izmjerene vrijednosti za mutnoću i pH tijekom tri sata s obzirom na vrstu otopine za GK membranu. GK membrana pokazuje veliku efikasnost u smanjivanju mutnoće, što se očituje kod faktora zadržavanja koji je kod svih otopina veći od 90 %. Kad se uspoređuju vrste otopine s istom koncentracijom bojila (1 g/L), najmanju efikasnost smanjivanja mutnoće ima modelna otopina (93,7 %), a najveću vodovodna voda (99,8 %). Kod otopine u kojoj je samo bojilo pH-vrijednost pada od 8,0 do 7,0 u trećem satu, dok je kod ostalih otopina obrnuto, odnosno pH blago raste prema trećemu satu.

Tablica 4.2. Mutnoća i pH za otopine koncentracije bojila 1 g/L za GK membranu za ispitivane otopine

PARAMETAR	ulaz	1 h	2 h	3 h
DEMINERALIZIRANA VODA				
Mutnoća [NTU]	3,0	0,2	0,1	0,1
R/%	/	94,8	95,9	95,2
pH	8,0	7,9	7,4	7,0
MODELNA OTOPINA				
Mutnoća [NTU]	4,4	0,1	0,3	0,2
R/%	/	98,7	93,7	96,3
pH	7,5	7,8	8,2	8,3
VODOVODNA VODA				
Mutnoća [NTU]	67,8	0,3	0,2	0,3
R/%	/	99,6	99,8	99,6
pH	8,0	8,1	8,3	8,4

Uspoređujući otopine s tri različite koncentracije bojila u vodovodnoj vodi, primjećuje se da su vrijednosti faktora zadržavanja za mutnoću vrlo slične u svim trima otopinama (između 99,3 i 99,8 %). U svim trima otopinama pH blago raste kroz tri sata.

Tablica 4.3. Mutnoća i pH za vodovodnu vodu koncentracije bojila 1 g/L, 0,5 g/L, i 0,25 g/L za GK membranu za ispitivane otopine

PARAMETAR	ulaz	1 h	2 h	3 h
1 g/L				
Mutnoća [NTU]	67,8	0,3	0,2	0,3
R/%	/	99,6	99,8	99,6
pH	8,0	8,1	8,3	8,4
0,5 g/L				
Mutnoća [NTU]	101,2	0,2	0,6	0,4
R/%	/	99,8	99,4	99,6
pH	7,7	8,1	8,4	8,6
0,25 g/L				
Mutnoća [NTU]	48,9	0,4	0,3	0,3
R/%	/	99,3	99,4	99,5
pH	7,7	8,2	8,5	8,6

Na *Slici 4.2.* prikazani su grafovi koji opisuju efikasnost GK membrane s obzirom na vodljivost i vrijednost KPK u ovisnosti o vremenu te u različitim otopinama i koncentraciji bojila.

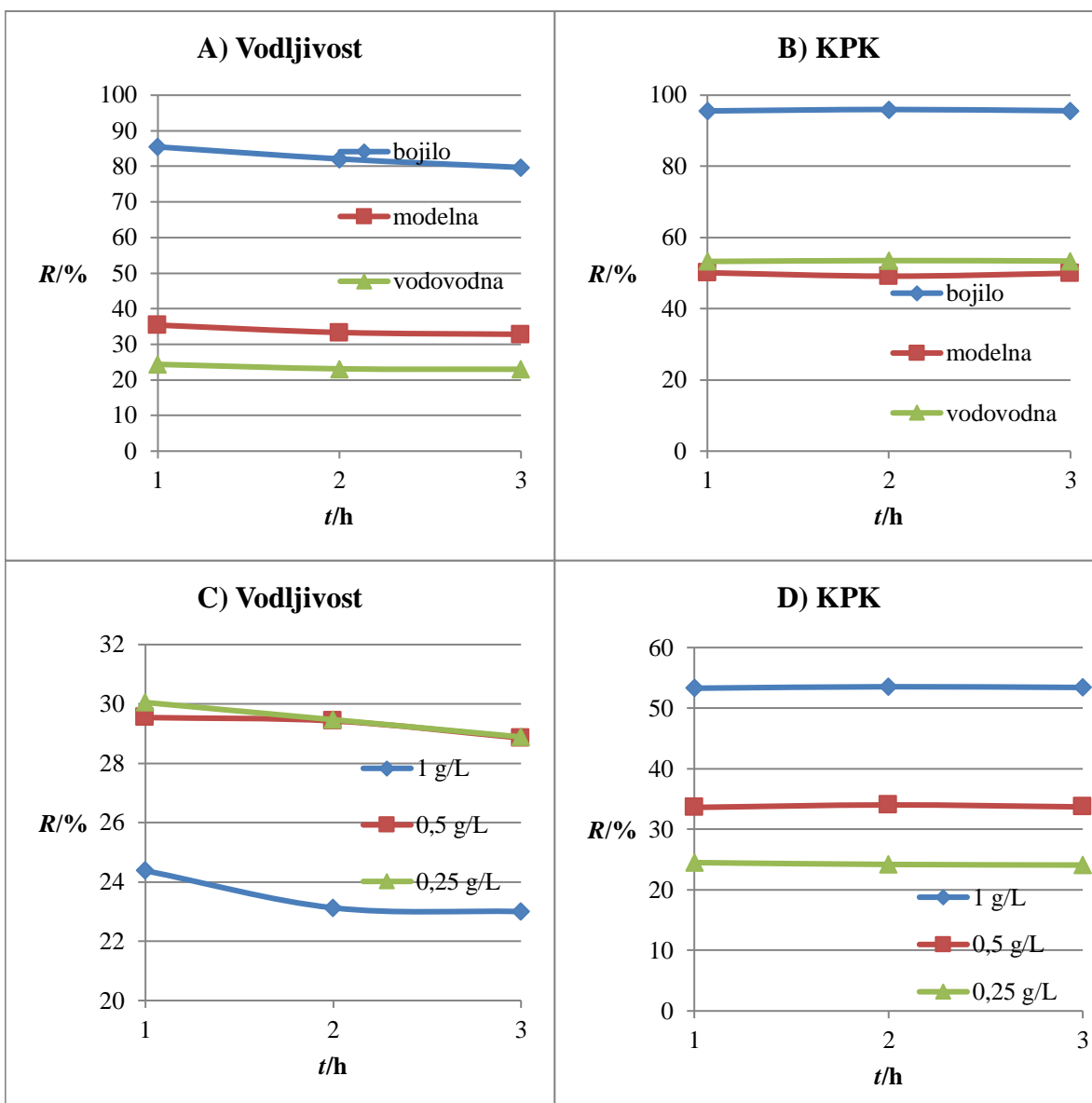
Na *Slici 4.2.A* vidljivo je da najveći faktor zadržavanja za vodljivost ima otopina u kojoj je samo bojilo (79,7 - 85,5 %), a najmanji vodovodna voda (23,0 - 24,4 %). U slučaju svih se triju otopina taj faktor smanjuje prema trećemu satu. Najveći pad vidljiv je kod otopine u kojoj je samo bojilo (5,8 %).

Kod KPK najveću R vrijednost također ima otopina u kojoj je samo bojilo, i to 96,9 %. Tu se vrijednost KPK smanjila s ulazne vrijednosti od 1094 mg/L na 48 mg/L u trećem satu. Vrijednosti za modelnu i vodovodnu vodu skoro su dvostruko manje, oko 51,6 %. Ulazna vrijednost KPK za modelnu otopine bila je 1475 mg/L, dok je u trećem satu pala na 738 mg/L. Stoga je faktor zadržavanja najmanji kod modelne otopine, iznosi 49,2 % (*Slika 4.2.B*).

Na *Slikama 4.2.C* i *4.2.D* prikazan je utjecaj koncentracije bojila u vodovodnoj vodi na smanjenje vodljivosti i vrijednosti KPK.

Kao što se da vidjeti na *Slici 4.2.C*, slične vrijednosti faktora zadržavanja za vodljivost imaju otopine koncentracije 0,5 i 0,25 g/L bojila, i to u rasponu od 28,9 do 30,1 %. Faktor zadržavanja blago im opada od prvoga do trećega sata. Otopina 1 g/L bojila ima manju vrijednost faktora zadržavanja od spomenutih (24,4-23,0 %).

Kod vrijednosti KPK situacija je obrnuta, što se vidi na *Slici 4.2.D*. Najveći faktor zadržavanja je kod otopine s 1 g/L bojila (53,4 %), dok je najmanji kod otopine koncentracije 0,25 g/L bojila (24,1 %). Kod svih triju otopina promjena vrijednosti R kroz tri sata je gotovo zanemariva.



Slika 4.2 Grafički prikaz faktora zadržavanja za vodljivost i KPK za GK membranu

4.1.3. PT membrana

U Tablicama 4.4. i 4.5. prikazane su vrijednosti izmjerene za mutnoću i pH tijekom tri sata s obzirom na vrstu otopine za PT membranu. PT membrana također pokazuje veliku efikasnost u smanjivanju mutnoće, što se očituje kod faktora zadržavanja koji je kod svih otopina veći od 90 %.

Kod otopina s istom koncentracijom bojila (1 g/L), najveći faktor zadržavanja ima vodovodna voda te iznosi čak 99,9 % u trećemu satu. Vrijednosti faktora zadržavanja kod

otopine u kojoj su samo bojilo i modelne otopine slične su, i to u rasponu od 94,0 do 97,9 %. Kod svih triju otopina ta vrijednost raste od prvoga do trećeg sata.

Kod otopina kod kojih se pratio utjecaj koncentracije bojila primjećuje se visok faktor zadržavanja i to pri otopinama koncentracije 1 g/L (99,7-99,9 %) i 0,25 g/L (99,4-99,7 %), dok je kod otopine čija je koncentracija 0,5 g/L on nešto manji (95,1-97,9 %).

U svim otopinama pH blago raste prema trećemu satu. Rast nije uočen jedino kod modelne otopine koncentracije 1 g/L bojila u kojoj pH-vrijednost najprije raste od ulaza do drugoga sata (6,9-8,2), a zatim pada do trećega (8,2-7,0).

Tablica 4.4. Mutnoća i pH za otopine koncentracije bojila 1 g/L za PT membranu za ispitivane otopine

PARAMETAR	ulaz	1 h	2 h	3 h
DEMINERALIZIRANA VODA				
Mutnoća [NTU]	3,4	0,2	0,1	0,1
R/%	/	94,2	97,3	97,9
pH	7,0	7,8	7,9	7,9
MODELNA OTOPINA				
Mutnoća [NTU]	3,4	0,2	0,1	0,1
R/%	/	94,0	96,8	97,0
pH	6,9	7,7	8,2	7,0
VODOVODNA VODA				
Mutnoća [NTU]	69,7	0,2	0,2	0,1
R/%	/	99,7	99,7	99,9
pH	7,8	8,2	8,5	8,5

Tablica 4.5. Mutnoća i pH za vodovodnu vodu koncentracije bojila 1 g/L, 0,5 g/L, i 0,25 g/L za PT membranu za ispitivane otopine

PARAMETAR	ulaz	1 h	2 h	3 h
1 g/L				
Mutnoća [NTU]	69,7	0,2	0,2	0,1
R/%	/	99,7	99,7	99,9
pH	7,8	8,2	8,5	8,5
0,5 g/L				
Mutnoća [NTU]	9,4	0,5	0,2	0,2
R/%	/	95,1	97,9	97,6
pH	7,8	7,8	8,2	8,5
0,25 g/L				
Mutnoća [NTU]	46,9	0,3	0,2	0,1
R/%	/	99,4	99,6	99,7
pH	7,6	7,9	8,2	8,5

Na *Slici 4.3.* prikazana je grafička ovisnost efikasnosti smanjenja vodljivosti i KPK vrijednosti o vremenu kod otopina različitih sastava i koncentracija bojila za PT membranu.

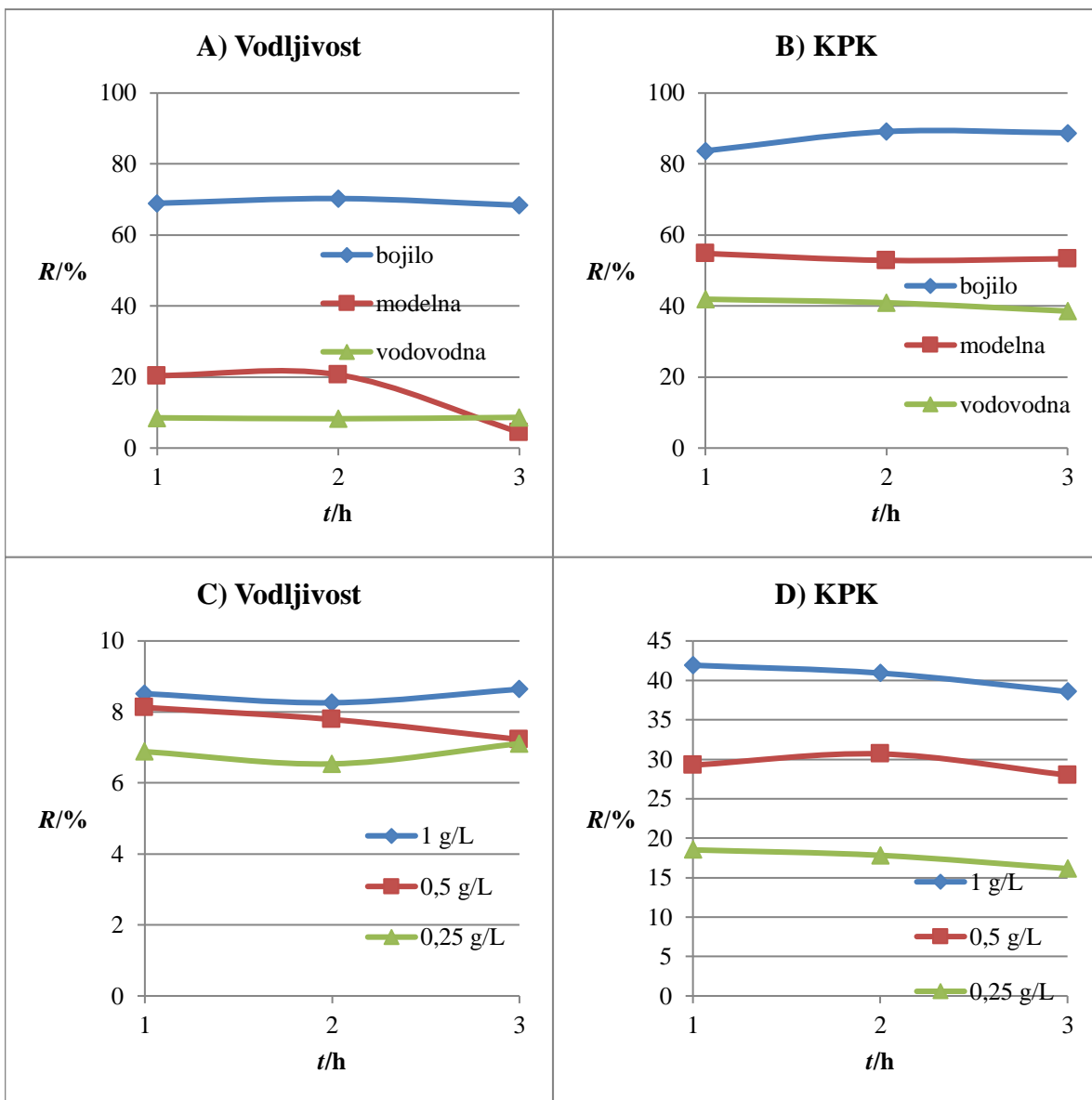
Slika 4.3.A prikazuje ovisnost faktora zadržavanja za vodljivost o vremenu kod različitih sastava otopine čija je koncentracija bojila ista te iznosi 1 g/L. Iz toga je vidljivo da najveći faktor zadržavanja za vodljivost ima otopina u kojoj je samo bojilo (68,4-70,3 %), dok su kod ostalih dviju otopina vrijednosti prilično manje. Kod vodovodne vode vrijednost *R* za vodljivost se kreće oko 8,5 %. Kod modelne otopine vrijednost *R* u prva dva sata iznosi oko 20,5 %, da bi u trećemu satu pala na iznos od 4,4 %. Izmjerena vrijednost vodljivosti na ulazu bila je 8,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a u trećemu satu 8,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Kod vrijednosti KPK, za otopine iste koncentracije bojila (1 g/L), najveću vrijednost R opet ima otopina u kojoj je samo bojilo (83,7-89,1 %), dok je vrijednost najniža u otopini s vodovodnom vodom (38,6-41,9 %), što se može vidjeti na *Slici 4.3.B*.

Na *Slikama 4.3.C* i *4.3.D* prikazan je utjecaj koncentracija bojila u vodovodnoj vodi na efikasnost smanjenja vodljivosti i vrijednosti KPK.

Na *Slici 4.3.C* prikazana je ovisnost faktora zadržavanja za vodljivost o vremenu s obzirom na koncentraciju bojila u vodovodnoj vodi. Najveće vrijednosti R zabilježene su kod otopine koncentracije 1 g/L (8,5-8,6 %), a najmanje kod otopine koncentracije 0,25 g/L (6,5-7,1 %).

Na *Slici 4.3.D* prikazano je kako koncentracija bojila utječe na faktor zadržavanja za vrijednost KPK. Ono je najveće kod otopine koncentracije 1 g/L i iznosi 41,9 % u prvom satu, a pada na 38,6 % u trećem satu. Najmanje vrijednosti faktora zadržavanja jesu kod otopine koncentracije 0,25 g/L (između 16,1 i 18,5 %). Ulazna vrijednost KPK iznosi 1010 mg/L, dok je u trećem satu 847 mg/L.



Slika 4.3. Grafički prikaz faktora zadržavanja za vodljivost i KPK za PT membranu

4.1.4. PU membrana

U *Tablicama 4.6.* i *4.7.* prikazane su izmjerene vrijednosti za mutnoću i pH tijekom tri sata s obzirom na vrstu otopine za PU membranu. PU membrana, kao i GH, GK i PT membrane, pokazuje veliku efikasnost pri smanjivanju mutnoće, što se pokazuje faktor zadržavanja koji je kod svih otopina veći od 90 %.

Uspoređujući podatke iz *Tablice 4.6.* u kojoj su prikazani izmjereni rezultati za tri različite otopine - ali iste koncentracije bojila 1 g/L - može se primijetiti da su najveće vrijednosti faktora zadržavanja kod vodovodne vode, između 98,4 i 99,3 %. Kod modelne otopine ta vrijednost pada od prvoga do trećega sata s 99,2 % na 92,6 %. Uočava se blagi rast pH-a, najveći u vodovodnoj vodi.

Iz *Tablice 4.7.*, u kojoj su dani podaci s obzirom na koncentraciju bojila u otopini s vodovodnom vodom, vidi se da su vrijednosti faktora zadržavanja u svim trima otopinama slične, između 98 i 99,5 %. Vrijednost pH blago raste prema trećem satu u svim trima otopinama.

Tablica 4.6. Mutnoća i pH za otopine koncentracije bojila 1 g/L za PU membranu za ispitivane otopine

PARAMETAR	ulaz	1 h	2 h	3 h
DEMINERALIZIRANA VODA				
Mutnoća [NTU]	3,4	0,2	0,1	0,1
R/%	/	94,4	96,3	96,3
pH	7,2	7,2	6,9	7,4
MODELNA OTOPINA				
Mutnoća [NTU]	4,0	0,03	0,3	0,3
R/%	/	99,2	92,8	92,6
pH	7,4	7,9	8,1	8,2
VODOVODNA VODA				
Mutnoća [NTU]	46,4	0,7	0,4	0,3
R/%	/	98,4	99,2	99,3
pH	8,3	8,5	8,5	8,6

Tablica 4.7. Mutnoća i pH za vodovodnu vodu koncentracije bojila 1 g/L, 0,5 g/L, i 0,25 g/L za PU membranu za ispitivane otopine

PARAMETAR	ulaz	1 h	2 h	3 h
1 g/L				
Mutnoća [NTU]	46,4	0,7	0,4	0,3
R/%	/	98,4	99,2	99,3
pH	8,3	8,5	8,5	8,6
0,5 g/L				
Mutnoća [NTU]	33,5	0,4	0,3	0,7
R/%	/	98,7	99,1	98,0
pH	7,8	8,1	8,4	8,5
0,25 g/L				
Mutnoća [NTU]	42,4	0,3	0,2	0,3
R/%	/	99,4	99,5	99,4
pH	7,8	8,3	8,4	8,5

Na *Slici 4.4.* prikazana je grafička ovisnost efikasnosti smanjenja vodljivosti i vrijednosti KPK o vremenu za otopine različitog sastava i koncentracije bojila za PU membranu.

Iz *Slike 4.4.A* vidljivo je da je najveća efikasnost smanjivanja vodljivosti postignuta u otopini u kojoj je samo bojilo (68,4-72,8 %), dok je kod modelne otopine i otopine s vodovodnom vodom ta efikasnost značajno manja, za vodovodnu vodu svega 6 %.

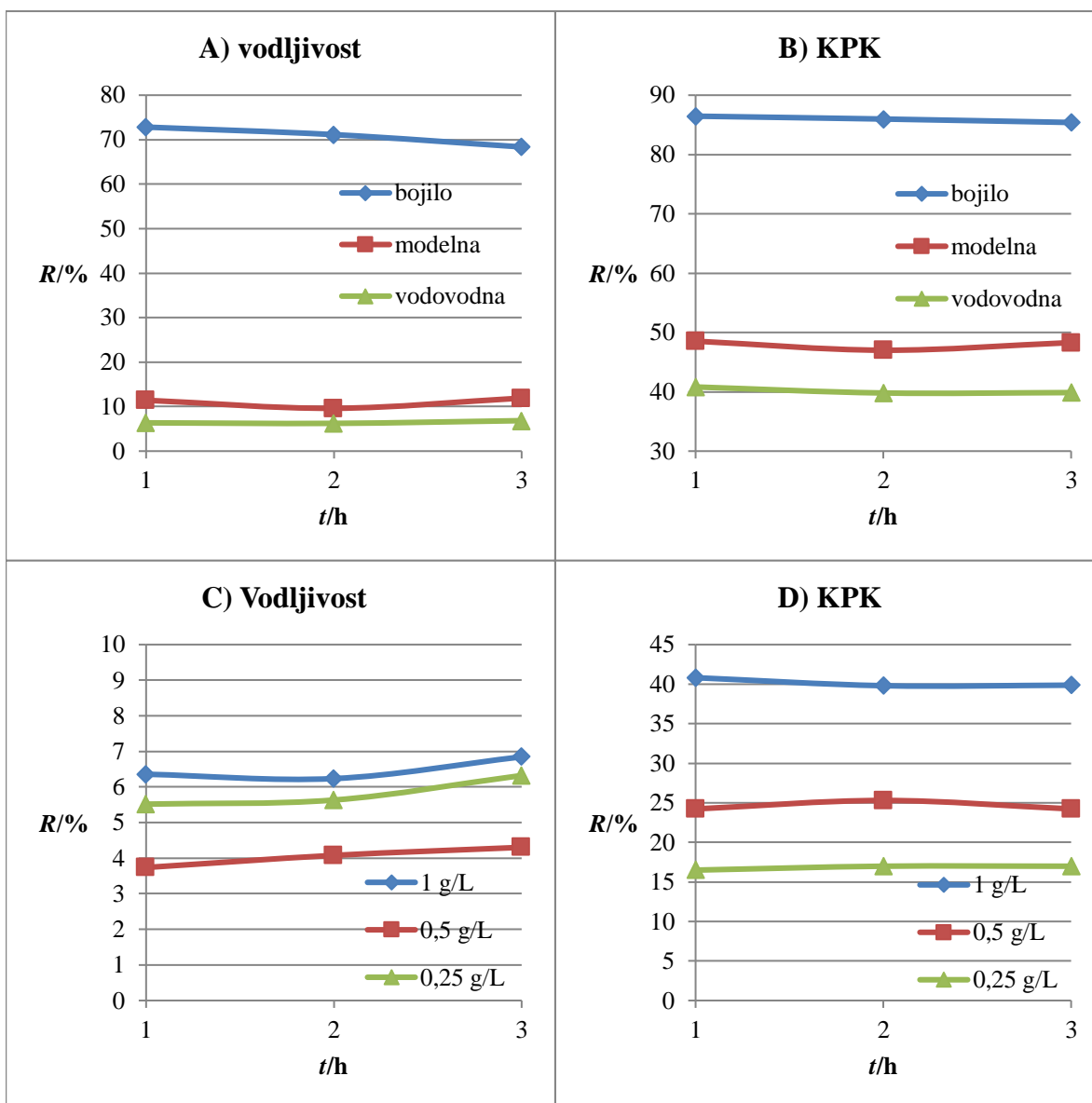
Sličan je trend dobiven i kod KPK vrijednosti, što se može vidjeti na *Slici 4.4.B*. Najveće vrijednosti faktora zadržavanja jesu kod otopine u kojoj je samo bojilo (85,4-86,5 %). Modelna otopina i vodovodna voda imaju znatno manje vrijednosti. Kod

modelne otopine te se vrijednosti kreću između 47 i 48,5 %, a kod vodovodne vode oko 40 %.

Na *Slikama 4.4.C i 4.4.D* prikazana je ista ovisnost, ali s obzirom na koncentraciju bojila u vodovodnoj vodi.

Slika 4.4.C prikazuje smanjenje vodljivosti s vremenom. Vrijednosti faktora zadržavanja su kod svih triju otopina vrlo niske, između 6,8 i 3,7 %, a pokazuju rastući trend od prvog do trećeg sata. Razlog je veća vodljivost ulazne otopine, oko 8,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Do veće vodljivosti dolazi zbog činjenice da vodovodna voda u sebi već ima određenu koncentraciju soli i organskih primjesa.

Slika 4.4.D prikazuje kako koncentracija bojila utječe na faktor zadržavanja vrijednosti KPK. On je najveći kod otopine koncentracije 1 g/L, iznosi oko 40,2 %. Najmanje su vrijednosti zabilježene kod otopine koncentracije 0,25 g/L, između 16,5 i 17 %. Kod otopine koncentracije 0,5 g/L vrijednosti faktora zadržavanja kreću se oko 24,6 %.



Slika 4.4. Grafički prikaz faktora zadržavanja za vodljivost i KPK za PU membranu

4.2. Uklanjanje obojenja

U nastavku su prikazane i opisane efikasnosti uklanjanja bojila za četiri UF membrane (GH, GK, PT, PU). Svaka membrana ispitana je s obzirom na a) sastav otopine i b) koncentraciju bojila u otopini s vodovodnom vodom.

4.2.1. Utjecaj sastava otopine na uklanjanje obojenja

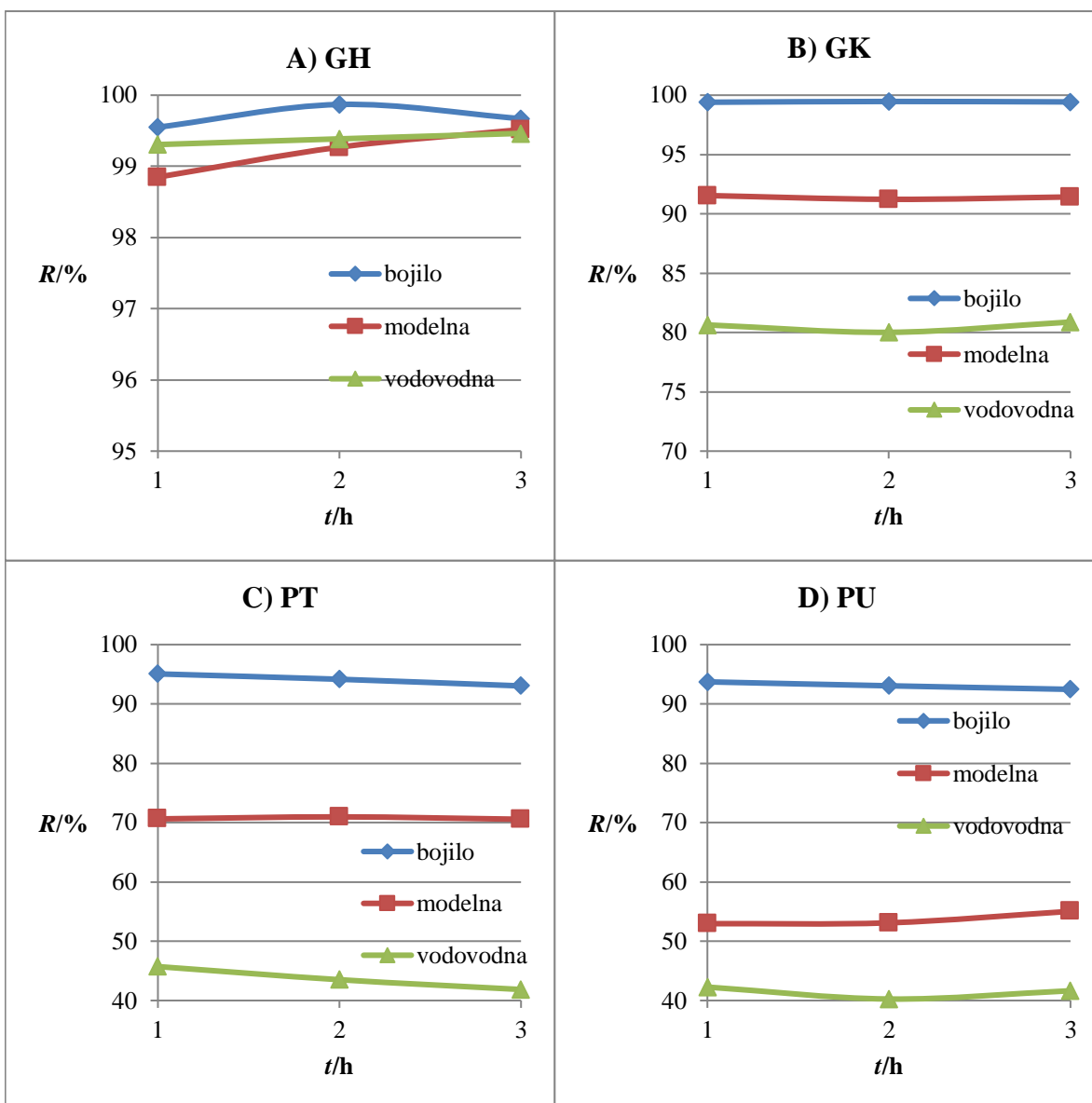
Slika 4.5. prikazuje ovisnost uklanjanja obojenja u ovisnosti o upotrijebljenoj matrici. Iz slike je vidljivo kako sastav otopine utječe na faktor zadržavanja uklanjanja obojenja kod pojedine membrane. Kod svih četiriju membrana efikasnost je najveća kod otopine u kojoj je samo bojilo, a najmanja kod otopine s vodovodnom vodom.

GH membrana ima najmanji MWCO (2 000 Da) pa je efikasnost uklanjanja bojila za tu membranu najveća. Kao što se može uočiti na *Slici 4.5.A*, efikasnost je velika za sve tri otopine, iznoseći oko 99 %.

Slika 4.5.B prikazuje ovisnost za GK membranu. Za otopinu u kojoj je samo bojilo, vrijednosti faktora zadržavanja vrlo su slične onima kod GH membrane, oko 99,4 %. Kod modelne otopine one se smanjuju na vrijednosti oko 91,4 % te su za vodovodnu vodu najniže, oko 80,5 %. Za razliku od GH membrane, kod GK membrane primjećuje se utjecaj matrice na faktor zadržavanja. Uglavnom dolazi do smanjenja faktora zadržavanja od otopine bojila prema vodovodnoj vodi. Zbog otopljenih primjesa u modelnoj i vodovodnoj otopini efikasnost se uklanjanja obojenja smanjuje.

Kod PT membrane to je još izraženije, što pokazuje *Slika 4.5.C*. Faktor zadržavanja kod otopine u kojoj je samo bojilo kreće se između 93 i 95,1 %. Kod modelne otopine on se smanjuje na vrijednosti oko 70,7 %, a kod vodovodne vode na vrijednosti između 41,9 i 45,7 %.

Najmanja efikasnost uklanjanja bojila kao i najveći pad faktora zadržavanja s obzirom na matricu zabilježeni su kod PU membrane (*Slika 4.5.D*). Za otopinu bojila ono se kreće između 92,5 i 93,7 %, a za vodovodnu vodu faktor zadržavanja iznosi svega 40 %. Razlog tomu jest činjenica da PU ima najveću MWCO (10 000 Da).



Slika 4.5. Grafički prikaz utjecaja sastava otopine na uklanjanje obojenja

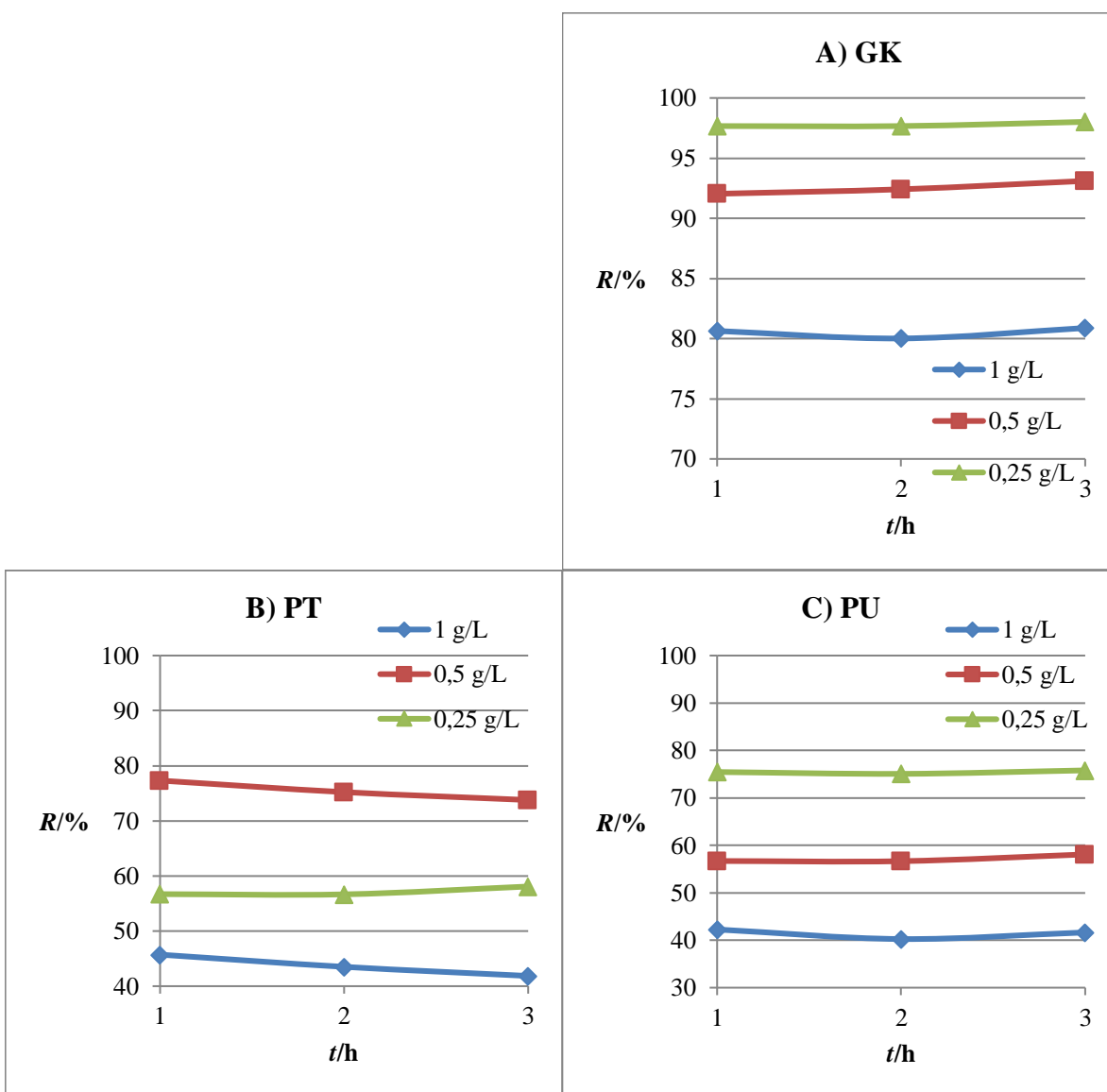
4.2.2. Utjecaj koncentracije bojila na uklanjanje obojenja

Slika 4.6. prikazuje utjecaj koncentracije bojila na uklanjanje obojenja za GK, PT i PU membrane. Iz slike je vidljivo kako koncentracija bojila u vodovodnoj vodi utječe na faktor zadržavanja uklanjanja bojila kod pojedine membrane.

Kod GK membrane faktor zadržavanja opada s porastom koncentracije (*Slika 4.6.A*). Za sve tri koncentracije ima najveći faktor zadržavanja u odnosu na ostale membrane, između 80 i 98 %.

PT membrana ima najveći faktor zadržavanja za otopinu koncentracije 0,5 g/L (73,8-77,3 %), a najmanji za otopinu 1 g/L bojila (41,9-45,7 %), što vidimo na *Slici 4.6.B*.

Na *Slici 4.6.C* prikazana je ovisnost za PU membranu. Isto kao i kod GK membrane, faktor zadržavanja opada porastom koncentracije. Najveća efikasnost uklanjanja bojila uočljiva je kod otopine koncentracije 0,25 g/L (oko 75,5 %), dok je najmanja kod otopine 1 g/L bojila te iznosi između 40,3 i 42,3 %.



Slika 4.6. Grafički prikaz utjecaja koncentracije bojila na uklanjanje obojenja

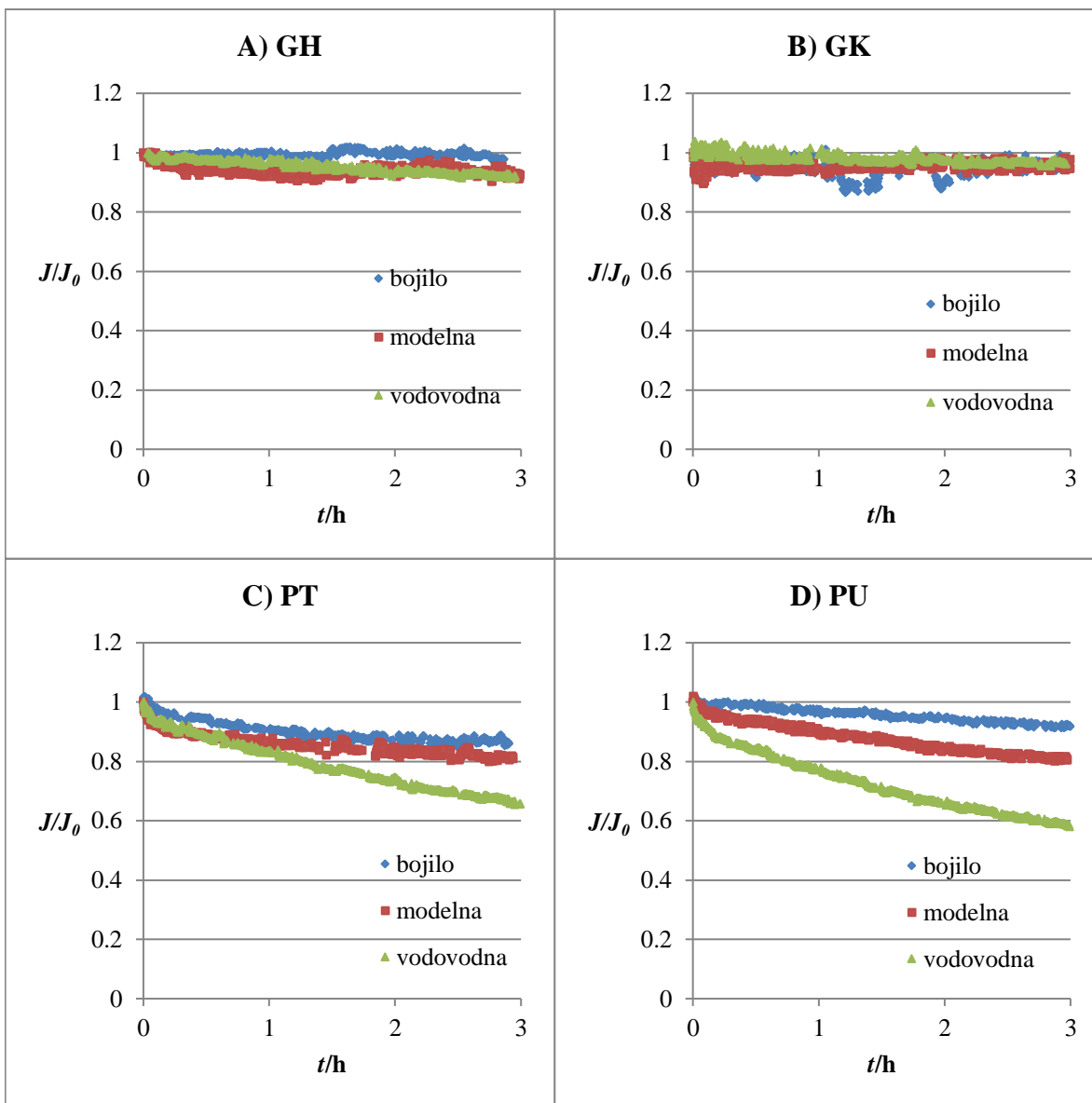
4.3. Protoci

U nastavku je dan prikaz grafičke ovisnosti normaliziranoga protoka o vremenu s obzirom na sastav otopine i koncentraciju bojila u otopini.

Slika 4.7. prikazuje utjecaj matrice na smanjenje protoka kroz tri sata. Iz slike je vidljivo kako sastav otopine utječe na pad protoka kod pojedine membrane.

Kod GH i GK membrana smanjenje je protoka gotovo zanemarivo, uz tek poneka odstupanja tijekom mjerenja.

Iz *Slika 4.7.C* i *4.7.D* vidi se da je blokiranje izraženije kod PT i PU membrana, zbog većeg MWCO. Kod obiju membrana najmanji pad se protoka primjećuje u otopini u kojoj je samo bojilo, dok je najveći pad u otopini koja sadržava vodovodnu vodu. Najveće smanjenje protoka zbog blokiranja uočeno je kod PU membrane i to u otopini s vodovodnom vodom, kao što se vidi iz *Slike 4.7.D*.



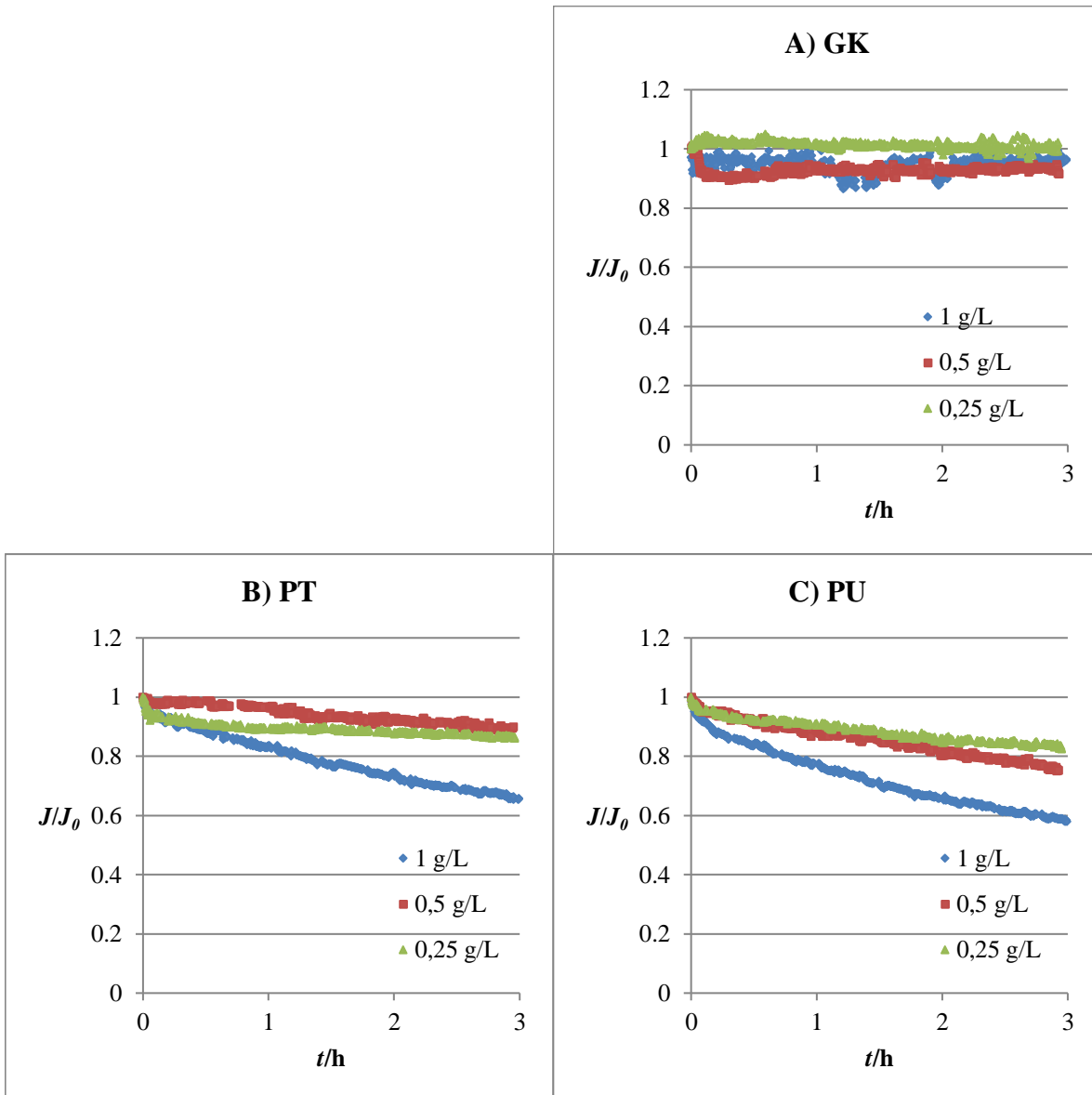
Slika 4.7. Grafički prikaz normaliziranog protoka o vremenu s obzirom na sastav otopine

Slika 4.8. prikazuje utjecaj koncentracije bojila na smanjenje protoka kroz tri sata. Iz slike je vidljivo kako koncentracija bojila u vodovodnoj vodi utječe na pad protoka kod pojedine membrane.

Slika 4.8.A prikazuje ovisnost za GK membranu. Iako vrlo nizak, najizraženiji je pad protoka kod otopine 0,5 g/L koncentracije bojila.

Kod PT membrane najveći se pad protoka može uočiti na krivulji otopine koncentracije 1 g/L bojila, dok kod koncentracija 0,5 g/L i 0,25 g/L te krivulje nisu toliko strme (Slika 4.8.B).

Iz Slike 4.8.C vidljivo je da je najveći pad protoka kod PU membrane. U ovome slučaju pad protoka zbog blokiranja raste s porastom koncentracije te je najveći u otopini koncentracije 1 g/L.



Slika 4.8. Grafički prikaz normaliziranog protoka o vremenu s obzirom na koncentraciju bojila u otopini

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je ispitati učinkovitost UF membrana kod uklanjanja crvenoga bojila iz modelnih tekstilnih otpadnih voda. Ispitivanja su provedena na četirima UF (GH, GK, PT, PU) membranama. Provedbom analize na modelnoj tekstilnoj otpadnoj vodi kojom se pokušalo imitirati otopinu koja se koristi u Galebu d.d., mogu se izvući donji zaključci.

Sve ispitane UF membrane s visokom su učinkovitošću smanjile mutnoću tijekom tri sata obrade, što potvrđuje njihovu efikasnost u uklanjanju suspendiranih tvari i koloida.

Vrijednosti pH blago su povećane kod svih UF membrana, ali su i dalje u vrijednostima koje su dopuštene za ispuštanje otpadne vode u površinske vode (6,5-9), koje predviđa *Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda* [14].

Razlog maloga smanjenja električne vodljivosti kod svih četiriju ispitanih UF membrana jest veličina pora koje nisu u mogućnosti zadržati ione iz vodovodne vode i primjesa.

Pad vrijednosti KPK ukazuje na uklanjanje organskih tvari. Smanjenjem koncentracije bojila i povećanjem MWCO UF membrana, efikasnost smanjenja vrijednosti KPK pada.

Efikasnost uklanjanja bojila pada porastom koncentracije i složenošću matrice; najveća je u otopini bojila, a najmanja u vodovodnoj vodi. Najveću efikasnost za uklanjanje bojila ima GH membrana, i to jer ima najmanji MWCO (2 000 Da), dok je kod PU membrane dobivena najmanja efikasnost (10 000 Da). Smanjenjem MWCO membrana povećava se efikasnost uklanjanja obojenja.

6. LITERATURA

- [1] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Voda> (pristup 10.svibnja 2020.)
- [2] K. Višić i sur.: Problematika zbrinjavanja i pročišćavanja otpadnih voda - zakonski propisi, 2015., str. 109. (<https://hrcak.srce.hr/file/245741>)
- [3] Z. Jurac, E. Felić, V. Jurac, Otpadne vode u pamučnoj industriji Duga Resa, 2008., str.129
(<https://pdfs.semanticscholar.org/554f/cb10af309a55be53eaa195be2c4479225f69.pdf>)
- [4] K. Košutić, Membranske tehnologije obrade voda, Zbirka nastavnih tekstova, (2014)
- [5] M. Stanić, Pročišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije, Prehrambeno tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2010.
- [6] A. P. Kovač, Ponovna upotreba komunalne otpadne vode, Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2018.
- [7] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Bojilo> (pristup: 29.lipnja 2020.)
- [8] E. Štrk, Otpadne vode tekstilne industrije, Stručni studij sigurnosti i zaštite Veleučilišta u Karlovcu, 2019.
- [9] A. Puškarić, Utjecaj pH vrijednosti na mehanizam uklanjanja farmaceutika RO/NF membranama (Diplomski rad), Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2016.
- [10] D. Dolar, Utjecaj poroznosti i ostalih karakteristika NF/RO membrana na njihovu separacijsku djelotvornost pri obradi voda, Disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2009.
- [11] I. Petrini, C. Hélix-Nielsen, Nove membranske tehnologije za obradu tekstilnih otpadnih voda i njihovu ponovnu uporabu, Tekstil 63 (2014) 243-250.
- [12] G. Han, Y. Feng, T.-S. Chung, M. Weber, C. Maletzko, Phase Inversion Directly Induced Tight Ultrafiltration (UF) Hollow Fiber Membranes for Effective Removal of Textile Dyes, Environmental Science & Technology, 11 (2017) 1-2
- [13] R.-S. Juang, , Removal of Dyes from Aqueous Solutions by Low Pressure Batch Ultrafiltration, Membrane Technology, 35 ,(1993) 3-4
- [14] Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda - NN 80/2013; Prilog 5.; Tablica 1.

7. POPIS SIMBOLA I OZNAKA

BPK₅ - biokemijska potrošnja kisika, mg O₂/L

c - množinska koncentracija, mol/dm³

DIA - dijaliza

EU - Europska Unija

GP - permeacija plina

KPK - kemijska potrošnja kisika, mg O₂/L

MF - mikrofiltracija

MT - (multi) tubularne membrane

MWCO - granična molekulska masa, Da

NF - nanofiltracija

NTU - nefelometrijska turbidimetrijska jedinica za mutnoću

p - radni tlak, bar

PA - poliamid

PAN - poliakrilonitril

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

PV - pervaporacija

PVDF - poli(vinilidenfluorid)

pH - negativni logaritam koncentracije vodikovih iona

R - faktor zadržavanja, %

RO - reverzna osmoza

T - temperatura, °C

UF - ultrafiltracija

UPOV - uređaj za pročišćavanje otpadnih voda

Δ - Delta (razlika)

κ - električna provodnost, μS cm⁻¹

