

Čišćenje ultrafiltracijskih membrana nakon obrade tekstilne otpadne vode

Povodnik, Dora

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:149:443854>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-26**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dora Povodnik

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dora Povodnik

Čišćenje ultrafiltracijskih membrana nakon obrade tekstilne otpadne vode

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

Članovi ispitnog povjerenstva: 1. izv. prof. dr. sc. Davor Dolar

2. prof. dr. sc Jelena Macan

3. prof. dr. sc Danijela Ašperger

Zagreb, rujan 2023.

Zahvaljujem se svom mentoru izv. prof. dr. sc. Davoru Dolaru na pomoći, strpljenju, pristupačnosti i prenesenom znanju tijekom pisanja diplomskog rada.

Zahvaljujem se svojim roditeljima, obitelji i prijateljima na strpljenu i razumijevanju tijekom mog dugogodišnjeg školovanja.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za fizikalnu kemiju Sveučilišta u Zagrebu Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u akad. god. 2022./2023..

SAŽETAK

Čišćenje ultrafiltracijskih membrana nakon obrade tekstilne otpadne vode

Očuvanje vodenog okoliša gorući je problem modernog društva zbog sve veće industrijalizacije i rastućeg broja stanovništva. U ovom radu ispitivala se obrada tekstilne otpadne vode (TOV) korištenjem ultrafiltracijskih (UF) membrana različitih tipova, GH, GK, PT, PU i MW membrane, i njihovo čišćenje. Analizirane se karakteristike tih membrana, prije obrade TOV-a, nakon obrade TOV-a i nakon čišćenja membrana. Pratio se protok membrana kroz sve faze obrade i čišćenja, zatim su se odredile karakteristike TOV-a i permeata, i na posljepku je napravljena analiza membrana s infracrvenim spektrofotometrom s Fourierovom transformacijom (FTIR). Ovaj integrirani pristup omogućava bolje razumijevanje i učinkovitiju obradu TOV-a, što ima ključnu važnost za očuvanje okoliša i održivo upravljanje tekstilnom industrijom.

Tijekom obrade TOV-a navedenim membranama došlo je do blokiranja što se primijetilo padom protoka. Nakon čišćenja membrana protok se vratio na početne vrijednosti za sve membrane čime čišćenje možemo smatrati uspješnim. FTIR analiza je pokazala da je došlo do interakcija između TOV-a i membrana koja čišćenje nije uspjelo ukloniti, ali to nije uticalo na protok membrana.

Ključne riječi: ultrafiltracija, tekstilna otpadna voda, blokiranje, čišćenje

ABSTRACT

Ultrafiltration membrane cleaning after wastewater treatment

The preservation of aquatic environment is an urgent problem of modern society due to increasing industrialization and growing population. In this work, the treatment of textile wastewater (TWW) with ultrafiltration (UF) membranes of different types, GH, GK, PT, PU and MW membranes, and their cleaning were examined. The characteristics of these membranes were analyzed before TWW treatment, after TWW treatment, and after membrane cleaning. The flow of the membranes was monitored at all stages of treatment and cleaning, then the characteristics of TWW and permeate were determined, and finally FTIR analysis of the membranes was performed. This integrated approach allows a better understanding and more efficient processing of TWW, which is crucial for environmental protection and sustainable management of the textile industry.

During the treatment of TWW with the mentioned membranes, blocking occurred, which was noticed by the drop in flow. After cleaning the membranes, the flow returned to the initial values for all membranes, which means that we can consider the cleaning successful. FTIR analysis showed that there were interactions between the TWW and the membranes that the cleaning failed to remove, but this did not affect the flow of the membranes.

Keywords: ultrafiltration, textile wastewater, blocking, cleaning

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Tekstila otpadna voda.....	2
2.2. Membranski separacijski procesi	4
2.2.1. Tlačni membranski procesi.....	5
2.2.1.1. Ultrafiltracija	6
2.3. Membrane.....	6
2.3.1. Karakterizacija membrana.....	8
2.4. Blokiranje membrana	11
2.4.1. Mehanizmi blokiranja membrana	12
2.5. Čišćenje membrana.....	13
2.5.1. Fizikalno čišćenje membrana	13
2.5.2. Kemijsko čišćenje membrana	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	16
3.1. Materijali	16
3.1.1. Membrane	16
3.1.2. Tekstilna otpadna voda.....	17
3.1.3. Sredstva za čišćenje membrana	17
3.2. Uređaji za mjerenje	18
3.2.1. Laboratorijska aparatura za membransku obradu	18
3.2.2. Određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC)	19
3.2.3. Konduktometar i pH - metar.....	19
3.2.4. Turbidimetar	19
3.2.5. Spektrofotometar.....	19
3.2.6. Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala	19
3.3. Postupak rada.....	20
4. REZULTATI I RASPRAVA	21
4.1. Karakterizacija membranskih obrada	21
4.2. Karakterizacija ulazne i izlazne vode (permeata) u procesima membranske obrade.....	25
4.3. Karakterizacija membranske strukture.....	27
5. ZAKLJUČAK.....	31

6. LITERATURA.....	32
7. POPIS KRATICA I SIMBOLA	35
8. ŽIVOTOPIS.....	37

1. UVOD

Istraživanja obrade tekstilne otpadne vode (TOV) predstavljaju ključni aspekt održivosti i zaštite okoliša u kontekstu tekstilne industrije. Tekstilna industrija ima značajan utjecaj na okoliš zbog svoje potrošnje resursa, energije i emisije štetnih tvari. Proizvodnja vlakana, bojadisanje i obrada tekstila zahtijevaju velike količine vode, kemikalija i energije. Otpadne vode iz ovih procesa često sadrže toksične kemikalije i teške metale, koje mogu značajno onečistiti okoliš i vodne resurse. Također, brza moda potiče potrošače na česte kupovine i odbacivanje odjeće, povećavajući otpad i potrebu za resursima. Stoga, održivost u tekstilnoj industriji postaje ključna kako bi se smanjili negativni utjecaji na okoliš i stvorila budućnost u kojoj modna industrija manje šteti planeti. U svrhu efikasnog i ekološki prihvatljivog rješavanja ovog problema, upotreba membranskih tehnologija, poput ultrafiltracije (UF), postala je ključna.

Cilj ovog rada bio je istražiti čišćenje UF membrana nakon procesa obrade TOV-a. Pratio se protok membrana prilikom stabilizacije, obrade TOV-a i čišćenja. Određene su karakteristike TOV-a i permeata te je napravljena analiza membrana s infracrvenim spektrofotometrom s Fourierovom transformacijom (FTIR). Za istraživanje su korištene GH, GK, PT, PU i MW membrane.

Ova integrirana istraživanja pružaju dublje razumijevanje procesa obrade TOV-a kroz membranske tehnologije, istražujući protok, čišćenje membrana i faktore zadržavanja membrana. Sve to ima značajne implementacije za održivo upravljanje tekstilnom industrijom i očuvanje okoliša, stvarajući temelj za buduće primjene u industrijskim sektorima koji se suočavaju s izazovima obrade otpadnih voda.

2. OPĆI DIO

2.1. Tekstila otpadna voda

Voda je bez sumnje jedan od najvrjednijih resursa na planeti Zemlji. Unatoč tome, problemi onečišćenja vode su iz dana u dan sve gori diljem svijeta zbog ljudske aktivnosti i rapidne industrijalizacije [1]. Industrijske otpadne vode značajno doprinose onečišćenju vode zagađujući rijeke, jezera i oceane. Ove otpadne vode ispuštaju različite industrije kao što su tekstilna, industrija bojila, papirna i celulozna industrija, kožarska, uljna i metalna industrija. Tekstilna industrija je jedna od najvećih generatora otpadnih voda zbog velike količine voda koja se koristi u procesima bojadisanja i dorade [2]. Količina korištene vode uvelike varira, ovisno o specifičnim procesima koji se odvijaju u mlinu i o korištenoj opremi. Dnevna potrošnja vode prosječne tekstilne tvornice koja proizvodi oko 8000 kg tkanine dnevno iznosi oko 1,6 milijuna litara. Šesnaest posto toga troši se u bojadisanju, a 8 % u tiskanju. Tekstilna industrija obično proizvodi 200–350 m³ otpadne vode po toni gotovog proizvoda što rezultira prosječnim onečišćenjem od 100 kg kemijske potrošnja kisika (KPK) po toni tkanine. Tekstilna otpadna voda sadrži biorazgradive i nerazgradive kemikalije kao što su različite boje, disperzanti, sredstva za izravnavanje, teški metali, otopljene anorganske tvari, kiseline i lužine [1]. Tekstilne otpadne vode mogu promijeniti fizičku, kemijsku i biološku prirodu vodenih tijela u koje se ispuštaju povećanjem biološke potrošnje kisika (BPK), KPK i ukupnih suspendiranih čestica. Također, mijenjaju pH i daju intenzivno obojenje vodenim tijelima [3]. Pojava vrlo niskih koncentracija bojila (manje od 1 mg/L za neke boje) u vodi je iznimno uočljiv. Utječe na estetsku vrijednost, smanjuje prozirnost vode i topljivost plinova u jezerima, rijekama i drugim vodenim tijelima. Također, smanjuje fotosintetsku aktivnost sprječavanjem prodiranja svjetlosti u dublje slojeve i pokazuje toksične učinke na vodene organizme. Ova onečišćenja nisu samo izvor smrtnosti živih organizama nego također rezultiraju oksidacijskim stresom i imaju znatan učinak na stopu rasta, reproduktivni uspjeh i sposobnost organizama da se natječu s drugim vrstama u ekosustavu. Stoga je njihovo uklanjanje iz TOV-a bitno prije ispuštanja u vodena tijela [1]. Procjena neželjenih učinaka na okoliš povezanih s glavnim prerađivačkim jedinicama tekstilne industrije mogu se prikazati na temelju količine utrošenih kemikalija, vode i energije prikazani u Tablici 1 [4].

Tablica 1. Potrošnja vode, energije i kemikalija u glavnim procesnim jedinicama tekstilne industrije [4]

Proces	Potrošnja vode / %	Potrošnja energije / %	Potrošnja kemikalija / %
Proizvodnja pređe	2	8	22
Proizvodnja tkanine	10	8	12
Mokri procesi (bojadisanje / tiskanje / završni procesi)	86	79	65
Proizvodnja odjeće	2	5	1
Ukupno	100	100	100

Zbog izrazito složenog sastava TOV-a potrebno je naći odgovarajući način obrade ovisno o kvaliteti otpadnih voda koju je potrebno postići. Primatelj obrađene otpadne vode ili cilj pročišćavanja (zbrinjavanje, uporaba, itd.) određuje potrebnu razinu pročišćavanja ili način pročišćavanja koji treba koristiti. Konvencionalne metode poput fizikalne, kemijske i biološke obrade TOV-a se naširoko koriste, ali nisu dovoljno dobre za uporabu vode u tekstilnim procesima. Stoga su membranski separacijski procesi popularni i široko rasprostranjeni danas kao prihvaćena alternativa za obradu TOV-a [5].

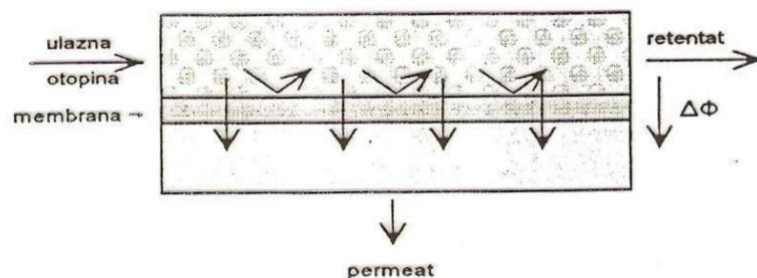
Bojilo obično ne može biti uklonjeno konvencionalnim postupcima obrade otpadnih voda. Umjesto toga, obično se miješa s vodom za ispiranje kako bi se razrijedila prije nego što se ispusti u kanalizacijski sustav. Zbog toga su istraživanja nekonvencionalnih sustava za pročišćavanje otpadnih voda dobila veliku važnost posljednjih godina. Nekonvencionalne tehnike obrade otpadnih voda uključuju adsorpcijsku ozonaciju, fotokatalizu i membranske separacijske procese, pri čemu svaka tehnika ima različite razine uspješnosti i ograničenja [6].

Najčešće korišten sustav za obradu otpadnih voda je aktivni mulj. Međutim, ovaj sustav slabo uklanja široko korištene reaktivne boje, te je očito neučinkovit u obezbojavanju otpadnih voda iz tekstilne industrije, čak i kada se pomiješaju i tretiraju zajedno s kanalizacijskim otpadom. Aktivni ugljen je najčešće korišten i najuspješniji adsorbent, a učinkovitost uklanjanja boje ovisi o vrsti boje. Također, vrlo rijetko se postiže 100 % uklanjanje boje [7].

Ozon je pokazao sposobnost razgradnje većine boja, ali čak i visoke doze ozona ne mineraliziraju organske boje u potpunosti u ugljični dioksid i vodu. Membranski separacijski procesi obrade otpadnih voda su vrlo popularni u tekstilnoj industriji. Iako ove tehnike zahtijevaju početne visoke troškove, mogu se smanjiti kroz predobradu, redovito čišćenje membrane kako bi se uklonili problemi onečišćenja membrane i odabirom najprikladnijeg membranskog sustava [7].

2.2. Membranski separacijski procesi

Membrana je središnji element svakog membranskog separacijskog procesa te se definira kao tanak sloj (međufaza) koji razdvaja dvije faze i/ili djeluje kao tanka fizička pregrada koja omogućuje prijenos tvari između tih dviju faza. Membranski separacijski proces je definiran kao proces u kojem se ulazna struja (pojna kapljevina, "feed") dijeli na dva toka: permeat, koji je prolazio kroz membranu (npr. čista voda), i retentat, koji je membrana zadržala (koncentrat, koncentrirana otopina) vidljivo na slici 1 [8].



Slika 1. Shematski prikaz membranskog separacijskog procesa [9]

Membrana ima sposobnost selektivnog prijenosa određene komponente u većoj mjeri u odnosu na druge, zbog razlika u njihovim fizičkim i/ili kemijskim svojstvima u odnosu na samu membranu. Prijenos kroz membranu nastaje kao rezultat djelovanja sile koja potiče kretanje komponenata u ulaznom toku. U membranskim separacijskim procesima, postoji različita pokrećuća sila, kao što su razlika u koncentraciji (Δc), tlaku (Δp), temperaturi (ΔT) ili električnog potencijala (ΔE). Na temelju ovih sila, membranski separacijski procesi se klasificiraju i razvrstavaju [8].

Primjena membranskih procesa nosi mnoge prednosti u odnosu na tradicionalne tehnike obrade vode, pri čemu se najčešće ističu sljedeće:

- jasnija i kontrolirana membranska poroznost omogućava uklanjanje tvari sve do razine molekula i iona, s mogućnošću prilagođenog odabira membrana,
- postizanje željene vodne kvalitete prema strogim standardima,
- jednostavnost u pogledu operativnosti,
- blaži uvjeti tokom izvođenja procesa,
- mogućnost kombiniranja s drugim metodama separacije i modularni dizajn koji omogućuje lako proširenje kapaciteta,
- neprekidno zadržavanje,
- manja potrošnja kemikalija,
- smanjene energetske potrebe i troškovi,
- manji fizički prostor zahvaljujući mogućnosti visoke pakiranosti membrana i
- ugrađeni mehanizmi samočišćenja, automatsko upravljanje procesom i održavanje opreme.

Unatoč brojnim prednostima, membranski procesi nose i određene izazove:

- tendencija membranskih materijala za blokiranje (engl. *Fouling*), što zahtijeva prethodnu obradu obrađene vode ili često kemijsko čišćenje membrana,
- koncentracijska polarizacija,
- relativno ograničen vijek trajanja membrana (ispod 10 godina),
- potreba za obradom koncentriranog retentata i
- stvaranje "otpadnog mulja" nakon ispiranja membrana, koji zahtijeva odgovarajuće rukovanje [10].

2.2.1. Tlačni membranski procesi

S gledišta fizikalne kemije, za odvajanje dviju komponenti potrebna je energija koja je jednaka ili veća od slobodne entalpije njihovog miješanja. U tlačnim membranskim procesima ta energija je tlak. U industriji se najviše koriste tlačni membranski procesi, koji se razlikuju u veličini pora membrane i primijenjenom tlaku. Ti procesi uključuju mikrofiltraciju (MF), ultrafiltraciju (UF), nanofiltraciju (NF) i reverznu osmozu (RO). Idući od MF do RO, veličina separiranih čestica ili molekula se smanjuje, a time i veličina pora mora biti manja. To znači da otpor prijenosu tvari, koje pružaju membrane, raste, a radni tlak koji treba primijeniti mora biti veći da se dobije isti fluks. Detaljnije razlike između tih procesa prikazane su u Tablici 2 [11].

Tablica 2. Značajke tlačnih membranskih procesa [11]

	MF	UF	NF	RO
Mogućnost zadržavanja	Čestice	Makromolekule	Soli, glukoza, mikropolutanti	Soli, glukoza, mikropolutanti
Radni tlak	< 2 bar	1 – 5 bar	5 – 20 bar	10 – 100 bar
Fluks	> 50 L/(m ² h)	10 – 50 L/(m ² h)	1,4 – 12 L/(m ² h)	0,05 – 1,4 L/(m ² h)

2.2.1.1. Ultrafiltracija

Ultrafiltracija je membranski proces koji se, u smislu svoje prirode, nalazi između mikrofiltracije i nanofiltracije. UF membrane imaju pore veličine od 1 do 100 nm. Tipična primjena ultrafiltracije je zadržavanje makromolekula i koloida u otopinama putem poroznih membrana. Ovaj proces se temelji na razlikama u veličini i obliku čestica te veličini pora prisutnih u membrani. Prijenos otapala izravno je proporcionalan primjenjenom radnom tlaku i opisuje se Carman-Kozeny-evom jednačinom (1): $J = \frac{\varepsilon^3}{K\eta S^3} \frac{\Delta\rho}{\Delta\chi}$

$$(1)$$

gdje su: r radijus pora, τ faktor zakrivljenosti, K bezdimenzijska konstanta ovisna o geometriji pora, S površina sferične čestice po jedinici volumena i ε poroznost.

Ultrafiltracija se najčešće koristi za koncentriranje otopina makromolekula u kojima se želi zadržati velike molekule, dok male molekule (otapala) slobodno prolaze kroz membrane. Ultrafiltracija ima razne praktične primjene, uključujući industriju hrane i mlijeka, farmaceutsku i kemijsku industriju, industriju papira, industriju kože i metalurgiju.

2.3. Membrane

Membrana je ključni element svake membranske operacije i može se opisati kao tanki film koji razdvaja dvije faze te djeluje kao tanka fizička pregrada za prijenos tvari između njih. Ova međufaza najčešće je funkcionalan, aktivan rjeđe pasivan materijal [8]. Performansa odnosno učinkovitost membrane određuje se pomoću dva veoma važna faktora; selektivnošću

i protokom. Protok, J ($\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) je definiran kao količina supstance koja prolazi kroz jediničnu površinu membrane u jedinici vremena. Protok je usko povezan s djelujućom pogonskom silom te je njihov odnos proporcionalan:

$$J = B(p - \Delta\pi) \quad (2)$$

gdje je : p – radni tlak,

$\Delta\pi$ – razlika osmotskog tlaka ulazne otopine i izlaznog permeata,

B – veličina koja karakterizira membranu, a ovisi o svojstvima membrane, te o međudjelovanju membrane i komponenata otopine.

Selektivnost membrane izražava se koeficijentom zadržavanja (R_f):

$$R_f = \frac{c_u - c_p}{c_u} \quad (3)$$

gdje je: R_f – koeficijent zadržavanja,

c_u – ulazna koncentracija i

c_p – koncentracija permeata [12].

Dobrim membranama se smatraju one membrane koje osim visokog membranskog protoka pokazuju i odgovarajući koeficijent zadržavanja. Također, važna je i stabilnost membrane tijekom vremena, što se odnosi na održavanje protoka kroz membranu i koeficijenta zadržavanja unutar prihvatljivih granica, obično u rasponu od 5 do 8 godina. Vrijedno je spomenuti da se kod većine dobrih membrana koeficijent zadržavanja ne mijenja tijekom vremena [13].

Pored toga, važno je da membrana bude otporna na kemijske i biološke utjecaje, a ta otpornost uglavnom ovisi o kemijskom sastavu materijala od kojeg je membrana napravljena. Trenutno postoje membrane koje demonstriraju stabilnost u opsegu pH vrijednosti od 2 do 11 ili čak šire, pri čemu je naročito izražena stabilnost u neutralnom pH području, između 5 i 7. Takve membrane obično pokazuju i dobru biološku postojanost.

Klasifikacija membrana može se provesti temeljem tri glavna kriterija: 1. mehanizma zadržavanja, 2. fizičke morfologije i 3. kemijske prirode.

1. Postoje tri primarna načina zadržavanja. Prvi način temelji se na različitostima u veličini čestica i pora unutar membrane (efekt prosijavanja). Drugi mehanizam se oslanja na različite interakcije i difuzivnosti između materijala membrane i otopine koja dolazi u kontakt s membranom. Treći način temelji se na razlici u naboju čestica koje se trebaju zadržati (elektrokemijski učinak).

2. Morfologija membrana može biti određena poroznošću unutar njihovih presjeka. Ako je poroznost ista, takve su membrane izotropne. U slučaju varijacija poroznosti, govorimo o anizotropnim membranama. Anizotropne membrane mogu biti ili asimetrične, što znači da su napravljene od istog materijala, ili kompozitne, odnosno sačinjene od više slojeva. Koncept asimetričnih struktura reverzno osmotskih membrana opisuje neravnomjernu poroznost kroz vertikalni presjek. Kada dođu u kontakt s otopinom koja zahtijeva zadržavanje određenih komponenti, membrana ima tanak i nisko porozan selektivni sloj na površini koji omogućuje visoku sposobnost zadržavanja otopljenih tvari. S druge strane, prema smjeru permeata, poroznost membrana postupno ili naglo raste kako bi se smanjio otpor prolasku permeata.

3. Prema kemijskoj prirodi membrane mogu biti organske (polimerne) i anorganske [12].

2.3.1. Karakterizacija membrana

Optimalno funkcioniranje membrana obično se postiže kombinacijom mnogih čimbenika, kao što su kemijska i fizikalna svojstva membrane, karakteristike površine, morfologija, itd. Neke od ovih karakteristika u potpunosti su određene proizvodnim procesom i optimizirane su tako da zadovoljavaju ograničen broj specifikacijskih karakteristika povezanih s performansama kao što su protok, zadržavanje i granična molekulska masa (MWCO). Unatoč tome, ove informacije često treba nadopuniti drugim a priori nepoznatim podacima kako bi se pozabavili dodatnim aspektima kao što su onečišćenje, čišćenje i modeliranje. To zahtijeva različite metode karakterizacije koje su ključni dio istraživanja, razvoja i inženjerstva membrana [14]. Metode karakterizacije se prema nekim autorima dijele na radne parametre, morfologiju i naboj. Karakteristike tih metoda detaljno su prikazane su u tablici.

Radni parametri - mjerenje zadržavanja i prolaza za nabijene i nenabijene molekule u vodenim i organskim otopinama, kao i mjerenje protoka vode, omogućuju stvaranje saznanja o karakteristikama membrana u njihovom prirodnom okruženju. Ova mjerenja pružaju podatke o veličinskoj raspodjela pora (izraženo kao VRP krivulje) i o MWCO (najmanja molekulska masa otopljene tvari koju membrana zadržava 90 %)

Morfološki aspekti - ponašanje membrane u procesima separacije može se procijeniti putem faktora kao što su hidrofobnost, površinska hrapavost i kemijska struktura membrane. Hidrofobnost se utvrđuje kroz mjerenje kontaktnog kuta između membrane i vode. Kut veći od 90° označava hidrofobnu membranu, dok manji kut ukazuje na hidrofilnu membranu. Površinska hrapavost membrane ili njezina struktura u poprečnom presjeku mjeri se preciznim mikroskopskim tehnikama. Određivanje kemijske strukture membrane, uključujući detekciju funkcionalnih skupina, postiže se putem FTIR-a [13].

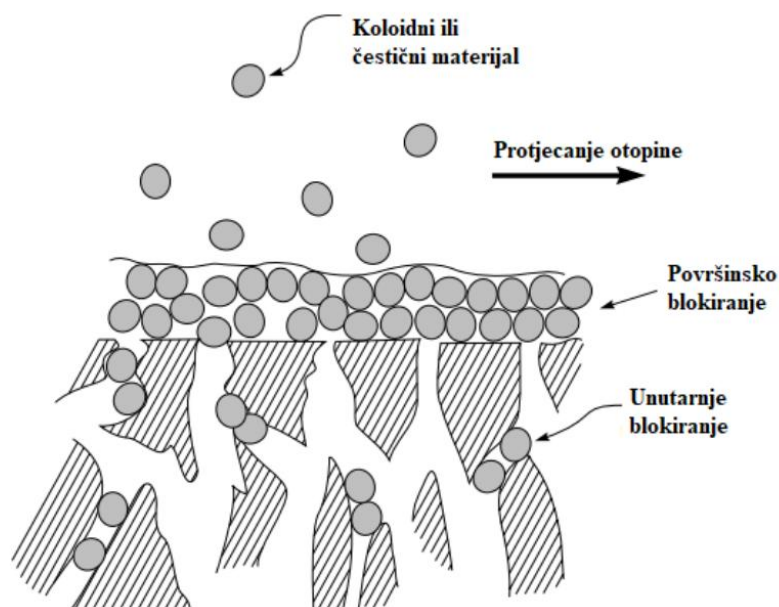
Naboj - kada nabijena membrana stupi u kontakt s elektrolitskom otopinom, raspodjela iona u otopini uspostavlja se na način kao raspodjela unutar same membrane (poznato kao Donnan-ova ravnoteža). U slučaju da membrana ima fiksni negativni naboj, ioni suprotnog naboja bit će privučeni prema površini membrane, dok će ioni istog naboja biti odbijeni i neće se zadržavati na membranskoj površini. Specifična svojstva ionskih membrana mogu se izraziti parametrima kao što su površinski naboj, zeta (ζ) potencijal, električna otpornost i ionska permeabilnost [8]. Elektrokinetičke metode koje se koriste za karakterizaciju membrana su: elektroforeza, elektro-osmoza, strujanje potencijala i sedimentacija potencijala. Ove metode se razlikuju po pokretačkoj sili i po kretanju molekula između čvrste i tekuće faze [15].

Tablica 3. Karakterizacijske metode za membrane i njihove karakteristike [13]

Metoda		Karakteristike
Radni parametri	<ul style="list-style-type: none"> • Mjerenje zadržavanja s nabijenim molekulama • Mjerenje zadržavanja s nenabijenim molekulama • Mjerenja protoka vode: koeficijent permeabilnosti • Mjerenja protoka otopina: koeficijent permeabilnosti 	<p>Naboj površine, veličina sita i pora</p> <p>Sita-, veličina pora</p> <p>Otpornost membrana</p> <p>Otpornost membrana</p>
Morfološki parametri	<ul style="list-style-type: none"> • Plinska adsorpcija / desorpcija • Permoporometrija • Mikroskopske metode Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) Elektronski pretražni mikroskop visoke energije zračenja (SEM) Atomski mikroskop (AFM) • Spektroskopske metode ATR–FTIR ESR/NMR Raman spektroskopija XPS (ESCA) • Kontaktni kut Metoda zračne kapi Metoda kapi 	<p>Veličina pora, površina</p> <p>Veličina pora / poroznost</p> <p>Veličina pora / poroznost</p> <p>Hrapavost površine, veličina pora, poroznost</p> <p>Hidrofobnost</p>
Naboj	<ul style="list-style-type: none"> • Elektrokinetička mjerenja • Titracija • Impedancijska spektroskopija 	<p>Zeta potencijal, naboj površine</p> <p>Kapacitet izmjene iona/ukupni naboj</p> <p>Vodljivost iona</p>

2.4. Blokiranje membrana

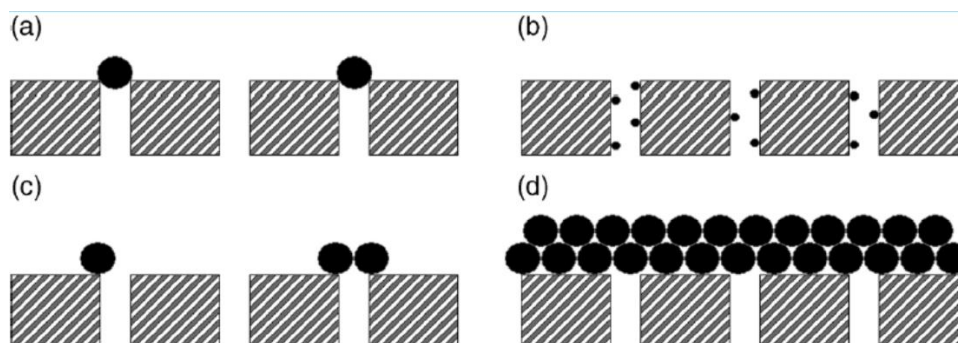
Blokiranje membrana (engl. *fouling*) je proces u kojem dolazi do smanjenja učinkovitosti membrane zbog akumulacije ili vezanja čestica suspendiranih u tekućini ili otopljenih tvari na vanjskoj površini membrane, na ulazima pora ili unutar samih pora [16]. Problematika blokiranja membrana predstavlja značajan izazov u optimizaciji performansi membranskih procesa i često je teško njime upravljati. Tehnike za kontrolu ovog problema uključuju redovito čišćenje membrane, povratno ispiranje ili korištenje membrana s površinskim svojstvima koja smanjuju adheziju. Blokiranje membrane je ključni nedostatak svakog membranskog procesa. Osnovni problem leži u postupnom smanjenju učinkovitosti procesa. Neizbježan rezultat blokiranja jest smanjenje protoka obrađene vode s vremenom. Osim što to negativno utječe na količinu obrađene vode, blokiranje membrana također ima posljedice na kvalitetu obrađene tekućine i povećava troškove obrade, uključujući veću potrošnju energije, potrebu za kemijskim čišćenjem te skraćenje životnog vijeka membrana [13, 17]. Membransko blokiranje može se opisati kao površinsko i unutarnje blokiranje, kako je ilustrirano na slici 2. Površinsko blokiranje se odnosi na nakupljanje čvrstih materijala na površini membrane (formiranje sloja kolača ili gela na gornjoj strani membrane). Nastajanje ovog sloja moguće je kontrolirati stvaranjem visoke turbulencije, koristeći razdjelnike, redovitim čišćenjem te upotrebom hidrofилnih ili nabijenih membrana kako bi se smanjilo prijanjanje čestica na površinu membrane. Površinsko blokiranje obično je reverzibilno. S druge strane, unutarnje blokiranje proizlazi iz prodora čestica unutar membrane, što dovodi do začepljenja pora. Unutarnje blokiranje najčešće je nepovratno [13].



Slika 2. Shematski prikaz površinskog i unutarnjeg blokiranja na ultrafiltracijskoj membrani

2.4.1. Mehanizmi blokiranja membrana

Kod poroznih membrana aktivno područje membrane su pore. Stoga, su većina mehanizama blokiranja povezani s procesima koji dovode do smanjenja broja aktivnih pora. Na temelju toga, mogu se uočiti četiri mehanizma onečišćenja za porozne membrane prikazanih na slici 3.



Slika 3. Mehanizmi blokiranja pora: (a) potpuno blokiranje, (b) unutarnje blokiranje, (c) umjereno blokiranje, (d) blokiranje uslijed formiranja kolača.

Kod *potpunog blokiranja* čestice veće veličine od pora u potpunosti blokiraju pore. Posljedica toga je smanjenje aktivne površine membrane, a blokiranje ovisi o brzini pojne kapljevine.

Kod *unutarnjeg blokiranja* čestice manje od veličine pora ulaze u pore i ili se adsorbiraju ili se talože na površini stjenke pora. To ograničava protok permeata kroz membranu i dolazi do povećanja otpora membrane. Unutarnje blokiranje neovisno je o brzini protoka pojne kapljevine.

Prilikom *umjerenog blokiranja* čestice koje dolaze na površinu membrane djelomično blokiraju pore ili stvaraju premoštenja i neaktivne zone čime smanjuju aktivnu površinu membrane. Efekt je sličan kao i kod potpunog blokiranja samo ne toliko izražen.

Blokiranje uslijed formiranja kolača proizlazi iz nakupljanja čestica na površini membrane koje ne ulaze u pore niti ih blokiraju. Ukupni otpor postaje otpor kolača plus otpor membrane [18].

2.5. Čišćenje membrana

Čišćenje se definira kao "proces u kojem je materijal oslobođen tvari koja nije sastavni dio materijala" [19]. Postupak čišćenja membrana primjenjuje se kada se primijeti znatno smanjenje protoka permeata ili zadržavanja soli, ili kada je potrebno povećati transmembranski tlak kako bi se održao željeni protok vode. Optimalan izbor sredstava za čišćenje, koji minimalno narušava membranu i osigurava maksimalnu učinkovitost čišćenja, ovisi o karakteristikama membranskog materijala i prisutnih onečišćenja. Ponekad je izazovno precizno procijeniti rezultate čišćenja samo na temelju obnovljenog protoka. Bitno je razumjeti interakciju između sredstva za čišćenje i membrane te utvrditi utječe li stvarno na strukturu površine membrane [13].

2.5.1. Fizikalno čišćenje membrana

Fizikalno čišćenje uključuje obrnuto ispiranje permeatom, pneumatsko čišćenje i automatsko čišćenje mekanom spužvom.

Obrnuto ispiranje permeatom najčešća je i najjednostavnija tehnika za smanjenje blokiranja membrana. Redovito isprekidano obrnuto ispiranje dovodi do podizanja nataloženih čestica s površine membrane i minimizira opseg koncentracijske polarizacije, što danas postaje standardni postupak čišćenja u membranskim bioreaktorima i mnogim drugi membranskim sustavima unakrsnog protoka. Tijekom ciklusa obrade može se poduzeti prednje ispiranje s obrnutim ispiranjem za poboljšanje smicanja i uklanjanje nakupljenih čestica [20].

Pneumatsko čišćenje membrane poznato je i kao prskanje zrakom, dizanje zrakom, čišćenje zrakom i stvaranje mjehurića zrakom. Zrak se primjenjuje za izravno čišćenje ili za povećanje protoka u koraku filtracije kao što je ispiranje vodom ili zrakom [21]. Prednosti pneumatskog čišćenja su niski troškovi održavanja, lakoća integracije u postojeći sustav, i nema uporabe kemikalija za čišćenje. Međutim, nedostaci raspršivanja zraka uključuju ograničenu učinkovitost čišćenja i visoke troškove pumpanja.

Automatsko čišćenje mekom spužvom je mehaničko čišćenje i učinkovit proces fizičkog čišćenja. Cijevne membrane velikog promjera mogu se čistiti mehanički pomoću spužvastih kuglica [22].

2.5.2. Kemijsko čišćenje membrana

Kemijsko čišćenje predstavlja glavnu metodu obnavljanja i održavanja "očekivane" permeabilnosti i selektivnost u većina membranskih procesa. Kemijsko čišćenje membrane može se provodi na slijedeće načine:

- izravno uranjanje blokiranih membrana u kemikalije (eng. *clean-in-place*),
- namakanje membrana u posebnom spremniku s većom koncentracijom sredstva za čišćenje (eng. *clean-out-off-place*),
- dodavanje kemikalija u struju protoka (eng. *chemical wash*) i
- kemijsko čišćenje u kombinaciji s korakom fizičkog čišćenja (eng. *chemical enhanced backwash*).

Većina kemijskih sredstava za čišćenje je komercijalno dostupna. Mnoga od njih su preporučena od strane proizvođača za nošenje s različitim vrstama zagađivača protoka. Za uklanjanje istaložene soli ili kamence (kao što je CaCO_3) često se koriste kiseline, dok je alkalno čišćenje prikladno za uklanjanje organski onečišćenja [20]. Izbor prikladnog sredstva za čišćenje ovisi o svojstvima ulazne otopine. Čišćenje obično uključuje otapanje materijala s površine membrane, pri čemu više faktora utječe na čišćenje: temperatura, pH vrijednost, koncentracija sredstva za čišćenje, vremenski period kontakta između otopine za čišćenje i membrane. Radni uvjeti također mogu utjecati na efikasnost čišćenja [8].

Kemijska sredstva za čišćenje su obično klasificirana u pet kategorija:

- alkali,
- kiseline (npr. dušična, fosforna, klorovodična, sumporna, limunska kiselina),
- sredstva za keliranje metala,
- surfaktanti (tj. površinski aktivne tvari, uključujući anionske, kationske, neionske i amfoterne elektrolite) i
- enzimi.

Uz pet glavnih kategorija kemijskih sredstva za čišćenje membrana također se koriste i dezinfekcijska sredstva (O_3), oksidansi (npr. H_2O_2 , $KMnO_4$) i sredstva za keliranje (npr. EDTA). Također se često koriste i mješavina različitih sredstava za čišćenje ili kombinacija s drugim fizičkim čišćenjem membrana [23].

Sredstvo za čišćenje može utjecati na onečišćenje prisutno na površini membrane na slijedeća tri načina:

- onečišćenje može biti uklonjeno,
- morfologija onečišćenja može biti promijenjena (oticanje, kopaktiranje) i
- može se promijeniti površinska kemija naslaga, tako da se modificira hidrofobnost ili naboj [20].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Membrane

U ovom radu korištene su UF membrane proizvođača Suez (Francuska). Površina korištenih membrana bila je $A = 11 \text{ cm}^2$. Karakteristike membrana definirane od strane proizvođača prikazane su u tablici 4.

Tablica 4. Karakteristike UF membrana

Svojstvo	GH	GK	PT	PU	MW
Tip membrane	Poliamid	Poliamid	Polisuflon	Polisuflon	Poliakrilonitril
Maksimalna radna temperatura, t (°C)	70	70	70	70	80
Maksimalni radni tlak, p (bar)	27	27	10	10	7
Dozvoljena pH vrijednost	1-11	1-11	1-11	1-11	2-9
Granična molekulska masa (MWCO) / Da	2000	3000	5000	10000	50000 proteina
Karakteristični fluks, $J / L m^{-2} h^{-1}$ (radni tlak, p / bar)	33,95 (10,34)	28,86 (5,17)	152,80 (3,45)	144,31 (2,07)	298,80 (1,38)

3.1.2. Tekstilna otpadna voda

U ovom radu korištena je realna tekstilna otpadna voda iz tvornice tekstila Galeb d.d. iz Omiša. Otpadna voda je prije upotrebe čuvana na hladnom i tamnom mjestu kako ne bi došlo do značajnih promjena u njenim fizikalno - kemijskim svojstvima.

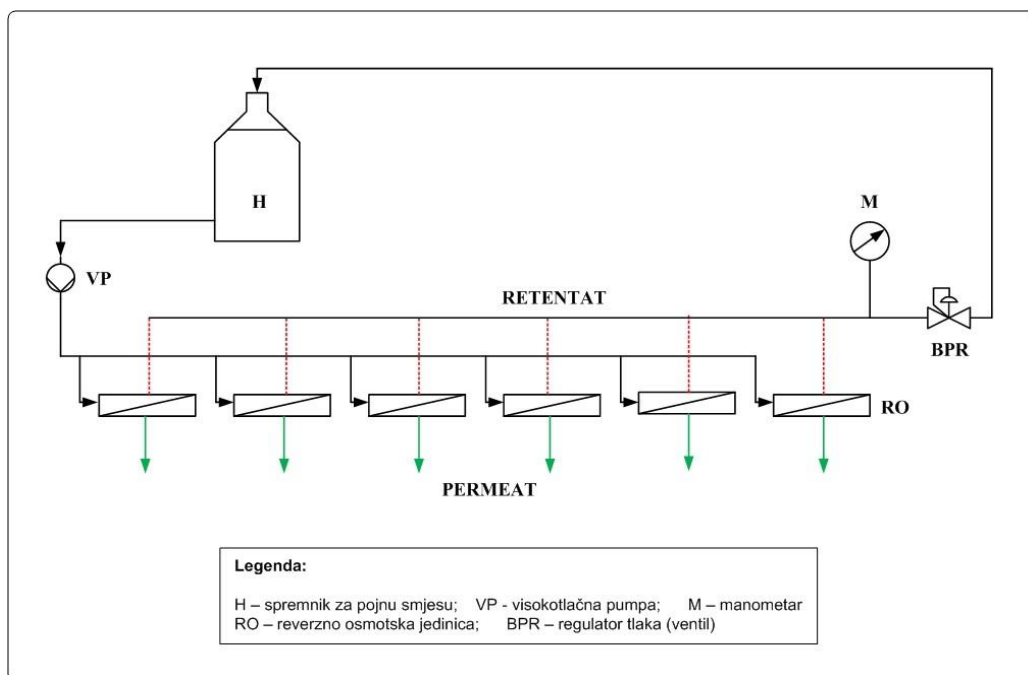
3.1.3. Sredstva za čišćenje membrana

U svrhu čišćenja membrana korištena su sredstva Nalco PermaClean PC-98 (PC-98) i PermaClean PC-77 (PC-77) (Nizozemska). PC-98 dizajnirano je u svrhu uklanjanja organskog i mikrobiološkog onečišćenja, a PC-77 u svrhu uklanjanja onečišćenja nastalih nakupljanjem kalcijevog karbonata i željeza. Sredstva su korištena u koncentraciji od 1,5 %.

3.2. Uređaji za mjerenje

3.2.1. Laboratorijska aparatura za membransku obradu

Za provedbu eksperimenta korišten je uređaj prikazan na slici 4. Visokotlačna pumpa potiskivala je ulaznu otopinu kroz 6 paralelno spojenih ćelija unutar kojih su se nalazile membrane brzinom strujanja od 750 mL min^{-1} . Radni tlak je ovisno o vrsti membrane bio 1,5 bar (MW), 2 bar (PU), 4 bar (PT), 5 bar (GK) i 10 bar (GH). Kako bi se osigurala recirkulacija, retentat se vraćao u ulaznu otopinu dok se dio permeata uzimao za daljnju analizu, a ostatak vraćao u ulaznu otopinu.



Slika 4. Shema laboratorijske aparature za membransku obradu

3.2.2. Određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC)

TOC je određen pomoću uređaja Shimadzu TOC-V_{ws} (Japan). Uređaj radi na način da zakiseljava uzorak otopinom persulfata, zagrijava na 80 °C te prevodi u CO₂ i u struji dušika prolazi kroz detektor. Površina ispod pika se preračunava, pomoću baždarnih krivulja u ukupnu koncentraciju ugljika (TC) ili anorgansku koncentraciju ugljika (IC) te TOC se dobiva prema formuli (4):

$$TOC = TC - IC \quad (4)$$

Korištene baždarne krivulje su bile: 50 - 250 mg L⁻¹ i 200 - 1000 mg L⁻¹.

3.2.3. Konduktometar i pH - metar

Električna provodnost i pH mjereni su pomoću uređaja multimetar SI Analytics HandyLab 680 (Njemačka).

3.2.4. Turbidimetar

Mutnoća uzorka određivala se pomoću uređaja Turbidimetar Turb 430 IR / Set WTW (Njemačka). Mjerenje se provodilo 5 puta te je uzeta srednja vrijednost dobivenih rezultata.

3.2.5. Spektrofotometar

Obojenje uzoraka određeno je spektrofotometrijskom analizom pri apsorbcijama od 436, 525 i 620 nm na uređaju Spektrofotometar Hach Lange DR3900 (Njemačka).

3.2.6. Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala

U ovom radu korišten je uređaj FTIR Vertex 70 (Bruker Corporation, globalna kompanija). Ovaj uređaj je opremljen izvorom svjetlosti srednjeg infracrvenog područja (MIR) koji emitira zrake svjetlosti u rasponu od 370 do 7500 cm⁻¹. Prije snimanja spektra uzoraka površine membrane (veličine približno 0,5 x 0,5 cm), snimljen je pozadinski spektar,

odnosno zrak je sniman kako bi se izbjegle potencijalne pogreške u mjerenju. FTIR spektri su snimani u području od 400 do 4000 cm^{-1} .

3.3. Postupak rada

Prije početka obrade otpadne vode membrane su izrezane na odgovarajuću dimenziju od $A = 11 \text{ cm}^2$ i zatim stavljene u uređaj za membransku obradu. Nakon postavljanja membrana uslijedila je tlačna predobrada membrana demineraliziranom vodom. Tlak i duljina trajanja tlačne predobrade ovisila je o vrsti membrane. Predobrada se provodila do postizanja stabilnog fluksa permeata, a radni tlakovi pojedinih vrsta membrana vidljivi su u tablici 4. Nakon postizanja stabilnog fluksa uslijedila je membranska obrada TOV-a koja je trajala 2 h pri kojoj se svakih 30 min određivao fluks. Nakon membranske obrade izvađena je jedna membrana, a ostale su prane s oko 20 L demineralizirane vode nakon čega je određen protok. Zatim je izvađena još jedna membrana, a ostale su čišćene sa sredstvom za pranje PC-98. Prvi korak je bilo cirkuliranje sredstva za pranje u trajanju od 30 min pri povišenoj temperaturi ($36,54 \pm 0,54 \text{ }^\circ\text{C}$), drugi stajanje membrana u istom sredstvu za pranje 30 min, te ispiranje membrana s 20 L demineralizirane vode. Potom je izvađena još jedna membrana, a preostale membrane su ispirane sredstvom za čišćenje PC-77 po istom postupku. Fluks se određivao nakon svakog koraka čišćenja te su svi uzorci membrana sušeni u sušionik na $35 \text{ }^\circ\text{C}$ oko 15 h. Osušeni uzorci membrana korišteni su za strukturalnu analizu membranske površine pomoću uređaja FTIR. Realnom TOV-u i permeatima svih membrana određivali su se električna provodnost, pH, mutnoća, TOC i obojenje.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog rada je bio ispitati efikasnost čišćenja membrana sredstvima PC-98 i PC-77, nakon obrade TOV-a. Za ispitivanje korišteno je 5 UF membrana (GH, GK, PT, PU i MW) koje se razlikuju u radnim takovima i veličini pora. Ispitivanje se provodilo na način da se pratio fluks za svaku membranu prilikom obrade TOV-a, ispiranja vodom, te čišćenja sredstvima PC-98 i PC-77. Također određen je TOC, pH, električna provodnost, mutnoća i obojenje TOV-a i permeata, te FTIR analiza koja se koristila za utvrđivanje nastalih interakcija između membrane i TOV-a.

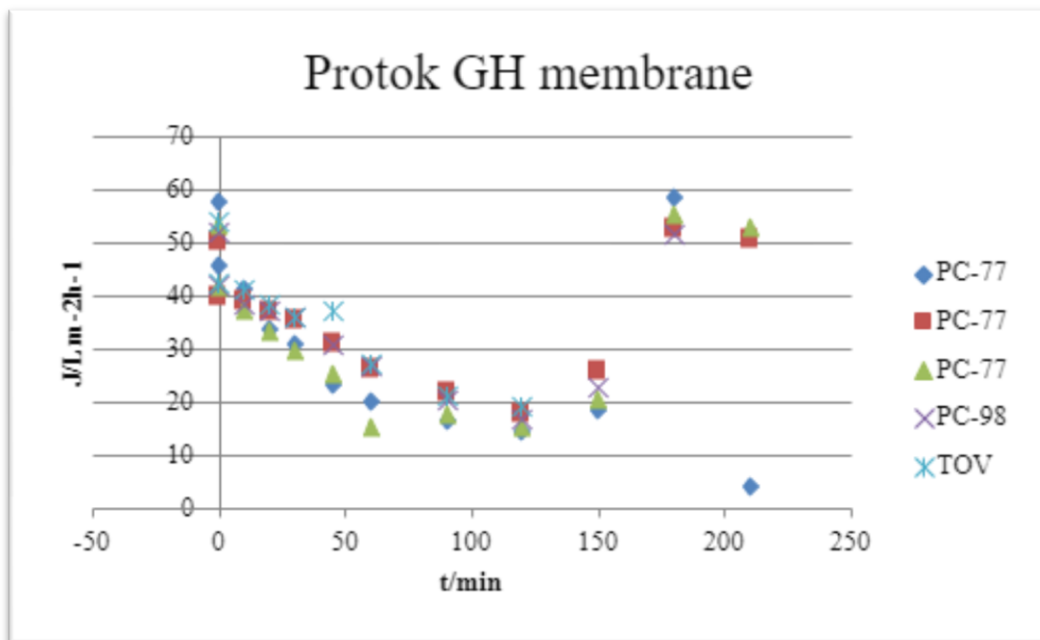
4.1. Karakterizacija membranskih obrada

Za svaku membranu praćen je protok tijekom pretpranja demineraliziranom vodom (što je u stvari bila stabilizacija sustava), tijekom same membranske obrade TOV-a, tijekom pranja sustava također demineraliziranom vodom, te tijekom čišćenja sredstvima PC-98 i PC-97. Rezultati su prikazani na slici 5. Na svim grafovima vidljiv je pad početnog protoka tijekom membranske obrade TOV-a u odnosu na pretpranje demineraliziranom vodom. Također primijećuje se da uglavnom s povećanjem MWCO-a dolazi do izraženijeg pada protoka TOV-a u usporedbi s demineraliziranog vodom. Razlog trenutnog pada protoka je blokiranje membrana suspendiranim česticama, koloidima te otopljenim tvarima u TOV-u. Povećan pad početnog protoka je kod membrana s većim MWCO-om jer veći MWCO znači veće pore, tj. uz taloženje na površini membrane lakše je i prodiranje navedenih komponenata iz TOV-a u pore membrana.

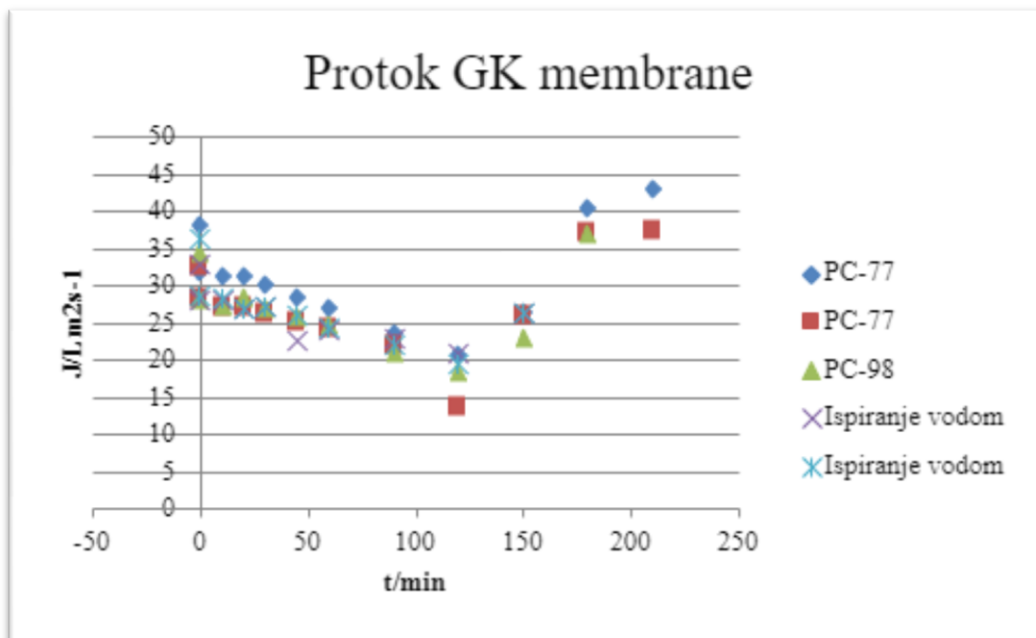
Nakon početnog pada protoka uslijedio je dodatan kontinuiran pad protoka TOV-a za sve ispitivane membrane. Međutim, vidljivo je da je taj pad različit za GH i GK membrane u odnosu na ostale ispitivane membrane. GH i GK membrane su membrane s najmanjim MWCO od svih ispitivanih membrana (2000 i 3000 Da) te su dizajnirane za obradu otpadnih voda. Za te membrane vidljiv je linearan pad dok je za sve ostale membrane eksponencijalni pad. Linearan pad govori da je uzrokovan koncentracijskom polarizacijom, dok je kod svih ostalih uzrokovan nekom vrstom blokiranja (začepljenje pora, adsorpcija, itd.) što je povezano s lakšom dostupnosti pora za tvari koje se nalaze u TOV-u.

Tijekom ispiranja membrana demineraliziranom vodom vidljivo je blago povećanje protoka (otprilike $5 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ za GH i GK membrane, 10 za PT i PU $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ membrane i $15 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ za MW membranu) a nakon čišćenja s PC-77 i PC-98 protok se vratio na početne vrijednosti. S

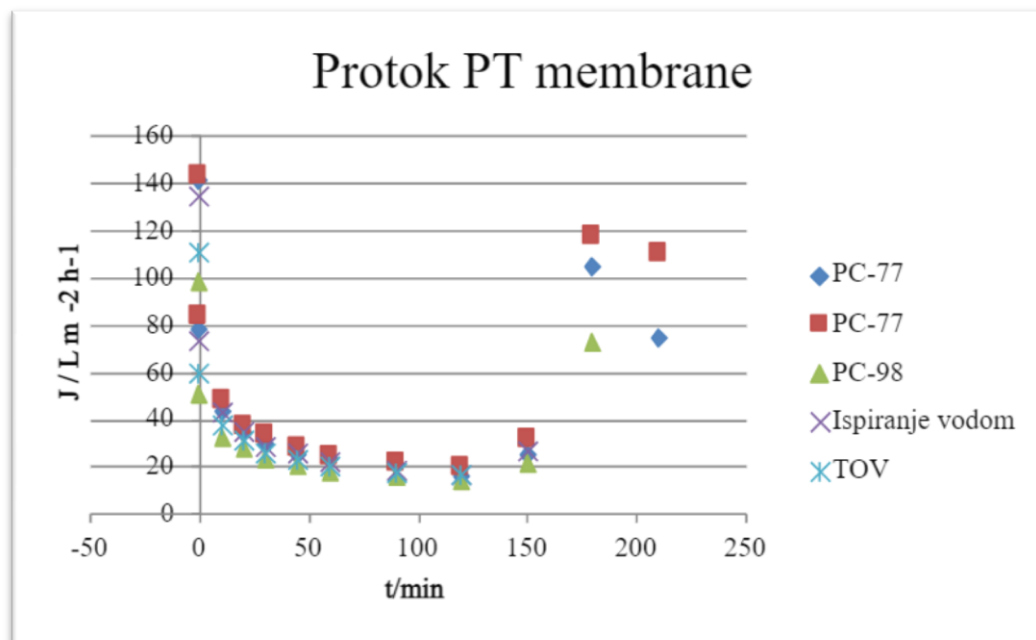
obzirom da UF membrane separiraju makromolekule, a PC-77 se koristi za uklanjanje soli i željeza, nije došlo do značajnog povećanja protoka nakon čišćenja s PC-77 u odnosu na čišćenje s PC-98 [8]. Jedan od glavnih parametara procjene uspješnosti čišćenja membrana je oporavak protoka. Iz slika 5 može se vidjeti da je oporavak protoka postignut za sve membrane iz čega se može zaključiti da je čišćenje membrana bilo uspješno [20].



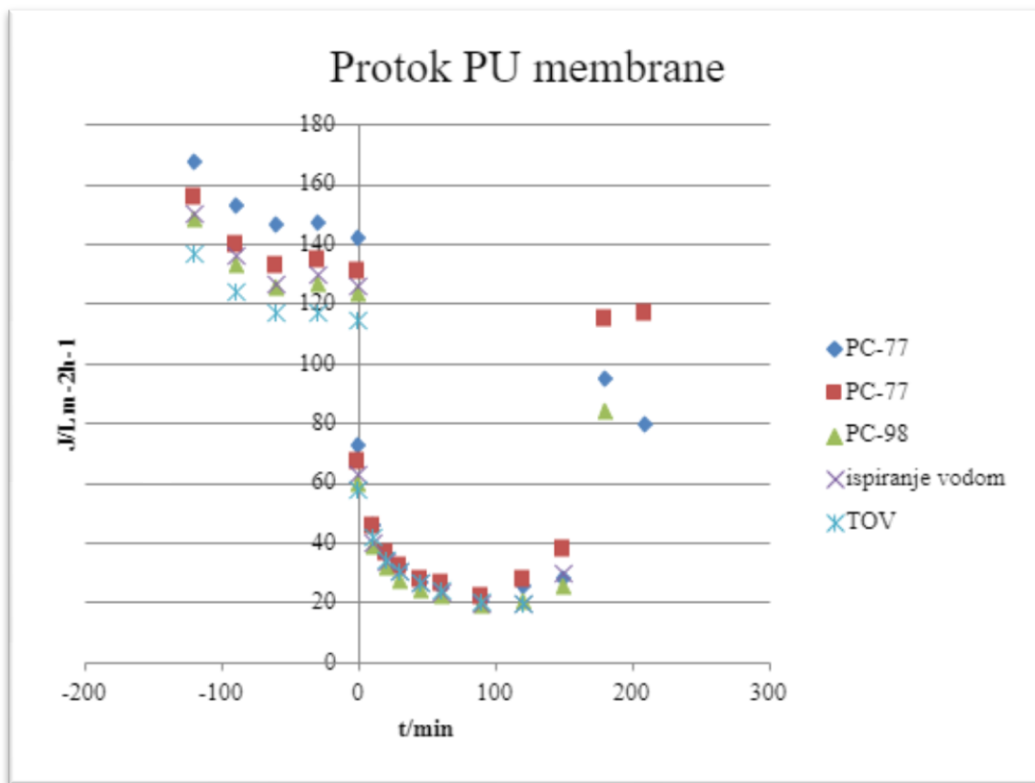
Slika 5.a Protok GH membrane tijekom pretpranja sustava, membranske obrade, ispiranja vodom i pranja sustava s PC-98 i PC-77



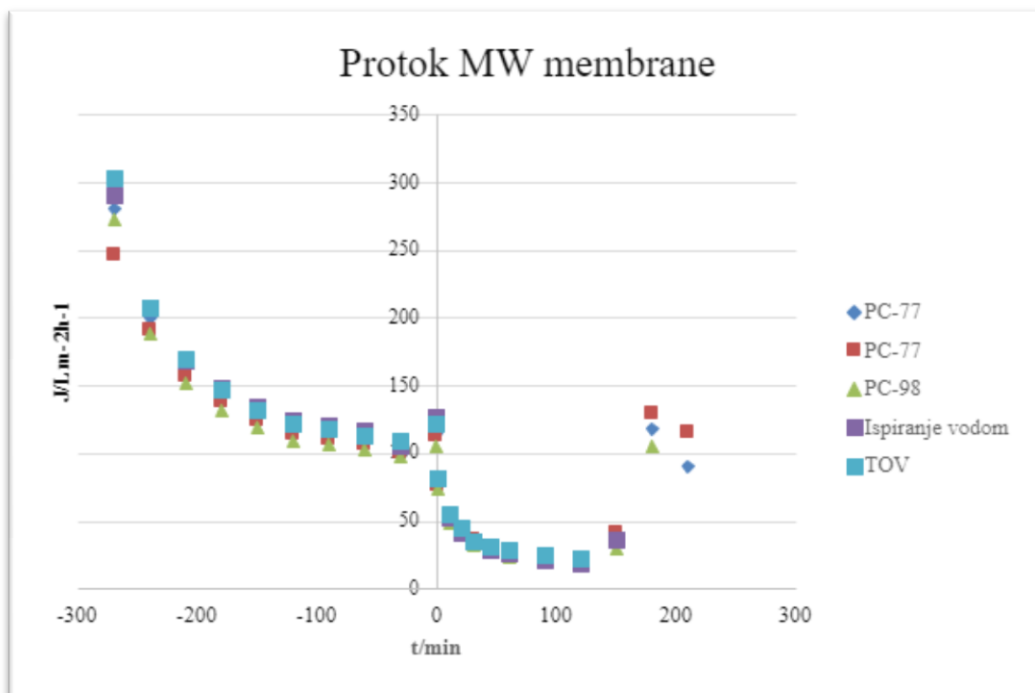
Slika 5.b Protok GK membrane tijekom pretpranja sustava, membranske obrade, ispiranja vodom i pranja sustava s PC-98 i PC-77



Slika 5.c Protok PT membrane tijekom pretpranja sustava, membranske obrade, ispiranja vodom i pranja sustava s PC-98 i PC-77



Slika 5.d Protok PU membrane tijekom pretpranja sustava, membranske obrade, ispiranja vodom i pranja sustava s PC-98 i PC-77



Slika 5.e Protok MW membrane tijekom pretpranja sustava, membranske obrade, ispiranja vodom i pranja sustava s PC-98 i PC-77

4.2. Karakterizacija ulazne i izlazne vode (permeata) u procesima membranske obrade

U Tablici 5 prikazani su mjereni parametri na ulazu i izlazu svih procesa membranske obrade, kao i faktor zadržavanja membrane za svaki parametar, po čemu se vidi učinkovitost obrade (ovaj se faktor ne može primijeniti za pH-vrijednost). Iz Tablice 5 vidljivo je da su parametri za obje ulazne vode gotovo isti, što je očekivano s obzirom na to da se radi o istom uzorku TOV-a. Posebno se ističe visoka mutnoća vode i povišena vrijednost parametra κ , što sugerira prisutnost značajne količine različitih iona. pH-vrijednost je neutralna, što je očekivano jer je dio procesa obrade tekstila i uključuje neutralizaciju. Prema rezultatima analize permeata i TOV-a, odnosno uspoređujući faktore zadržavanja membrana, vidljivo je da faktor zadržavanja uglavnom pada od GH membrane prema MW što je i bilo za očekivati s obzirom da MWCO raste od GH prema MW membrani. Najveće razlike u faktoru zadržavanja između membrana vidljiv je kod κ i kod TOC-a, dok je faktor zadržavanja za mutnoću kod svih membrana preko 99 % (u slučaju PU membrane došlo je do eksperimentalne pogreške zbog mjehurića zraka prisutnih u uzorku). Faktor zadržavanja za spektralni apsorpcijski koeficijent (SAC) i ukupnu absorbanciju je kod svih membrana veći od 87%. Ovakav rezultat je bio očekivan s obzirom da UF membrane zadržavaju koloidne i suspendirane čestice 99 % [8].

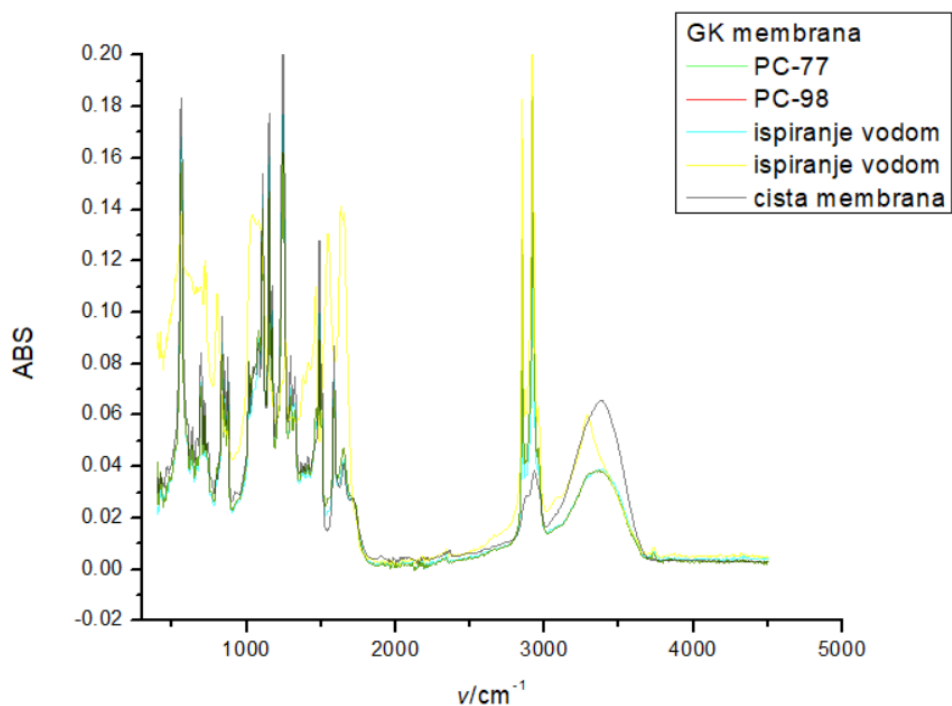
Tablica 5. Rezultati analiza ulazne i izlazne vode u procesima ultrafiltracije

	GH membrana		GK membrana		PT membrana		PU membrana		MW membrana	
	Ulaz	Izlaz	Ulaz	Izlaz	Ulaz	Izlaz	Ulaz	Izlaz	Ulaz	Izlaz
Mutnoća/ NTU	72,0	0,29	62,5	0,24	60,5	0,46	59,1	3,68	67,5	0,17
R, %	99,6		99,6		99,2		92,9		99,8	
SAC pri 436 nm	0,255	0,020	0,226	0,017	0,219	0,015	0,209	0,026	0,239	0,030
R, %	92,2		92,5		93,2		87,6		87,5	
SAC pri 525 nm	0,130	0,008	0,140	0,008	0,136	0,007	0,133	0,011	0,147	0,010
R, %	93,9		94,3		94,9		91,7		93,2	
SAC pri 620 nm	0,089	0,005	0,095	0,005	0,092	0,004	0,090	0,007	0,099	0,007
R, %	94,4		94,7		95,7		92,2		92,9	
Ukupna absorbancija	0,474	0,032	0,461	0,031	0,448	0,026	0,433	0,045	0,485	0,047
R, %	93,3		93,3		94,2		89,6		90,3	
κ, $\mu\text{S}/\text{cm}$	2850	2200	2780	2340	2770	2390	2790	2520	2800	2620
R, %	22,8		15,8		13,7		9,7		6,4	
TC, mg/L	503,2	318,8	454,3	335,4	474,6	335,7	508,6	392,3	471,5	399,7
R, %	36,7		26,2		29,3		22,9		15,2	
IC, mg/L	360,1	293,1	335,4	303,7	335,7	301,7	336,8	310,0	340,9	331,5
R, %	18,6		9,5		10,1		8,0		2,8	
TOC, mg/L	143,1	25,7	118,9	37,1	138,9	44,0	171,8	82,3	130,6	68,0
R, %	82,0		68,8		68,3		52,1		47,9	
pH	7,88	8,94	8,28	8,89	8,43	8,83	8,52	8,82	8,08	8,90

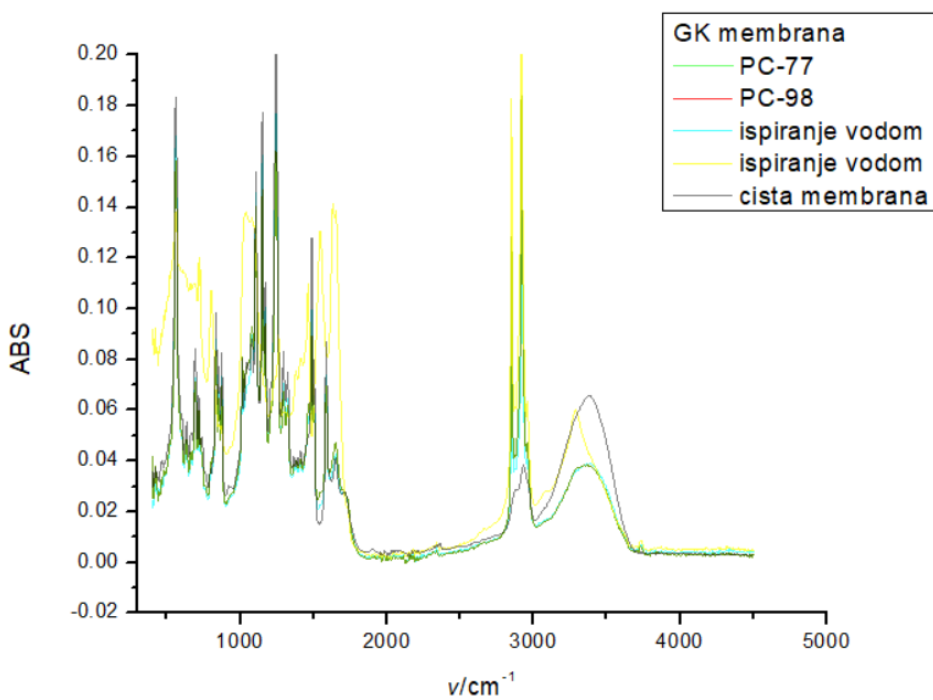
4.3. Karakterizacija membranske strukture

FTIR je tehnika vibracijske spektroskopije koja se koristila za karakterizaciju i ispitivanje površina membrana. FTIR spektar membrana prikazan je na Slici 6. Kod GH i GK membrana, pikovi na 833 i 1104 cm^{-1} karakteristični su za istezanje C-N veza, dok pikovi na 1045 cm^{-1} odgovaraju istezanju C-O veza. Također, pikovi na 1482 i 1589 cm^{-1} ukazuju na savijanje N-H veza. Nadalje, pik na 1661 cm^{-1} , karakterističan je za istezanje C=O veza u sekundarnim amidima, a pik na 2931 cm^{-1} predstavlja istezanje C-H aromatskih vez. Točke na 3396 cm^{-1} za GH membrane, odnosno 3382 cm^{-1} za GK membrane, predstavljaju istezanje O-H veza [24]. PT i PU membrane, u usporedbi s GH i GK, pokazuju izraženije i različite pikove koji su karakteristični za sulfone. Na primjer, pik na 1143 cm^{-1} označava istezanje O-S-O veza, pik na 1245 cm^{-1} predstavlja istezanje O-C-O veza, a pik na 1485 cm^{-1} odgovara C-C aromatskim vezama. Također, pik na 840 i 1005 cm^{-1} ukazuju na istezanje aromatskih prstena polisulfona, što se podudara s nalazima Singh i sur. [25]. Spektar poliakrilonitrilne MW membrane pokazuje karakteristične pikove nitrila na 2244 cm^{-1} , estera na 1735 cm^{-1} , amida I na 1658 cm^{-1} , amid II na 1532 cm^{-1} , i C-N skupina 1236 cm^{-1} [26]. Nakon obrade TOV-a na FTIR spektrima, primijećene su određene promjene koje uključuju stvaranje novih pikova, sužavanje područja postojećih pikova ili potpuno nestajanje tih pikova. U slučaju GH i GK membrana, došlo je do pojave novih pikova na 1464 i 1549 cm^{-1} , što je povezano s deformacijom H-C-H veze i sekundarnog amina. Također, vidljivo je nestajanje pika na 1145 cm^{-1} , dok se piku na 1651 cm^{-1} pojačao odziv, a odziv pika karakterističnog za istezanje O-H veze na 3298 cm^{-1} , odnosno 3382 cm^{-1} se smanjio. Nakon čišćenja GH i GK membrane došlo je do nestajanja novonastalih pikova na 1464 i 1549 cm^{-1} , piku na 1651 cm^{-1} se odziv vratio na početnu vrijednost, a odziv na piku 3298 cm^{-1} , odnosno 3382 cm^{-1} se još više smanjio. FTIR spektri PT i PU membrana nakon obrade TOV-a pokazuju nestanak pika na 3090 cm^{-1} , koji je povezan s istezanjem C-H veza, te veće rastezanje u području od 3100 do 3700 cm^{-1} , što je karakteristično za O-H, N-H i $-\text{COOH}$ skupine, također je smanjen intenzitet pikova u području od 500 do 1600 cm^{-1} [24]. Nakon čišćenja smanjeno je rastezanje u području od 3100 do 3700 cm^{-1} , ali intenzitet pikova u području od 500 do 1600 cm^{-1} nije vraćen na početne vrijednosti. Kod MW membrane nakon obrade TOV-a zabilježen je jedan novi pik na 2845 cm^{-1} i odsustvo dva pri 1735 i 2244 cm^{-1} . Nakon čišćenja novonastali pikovi nisu nestali, ali im se smanjio intenzitet. Nestali pikovi nisu vidljivi ni nakon čišćenja. Ove promjene u spektrima sugeriraju prisutnost većeg broja O-H i N-H skupina na površini ovih membrana.

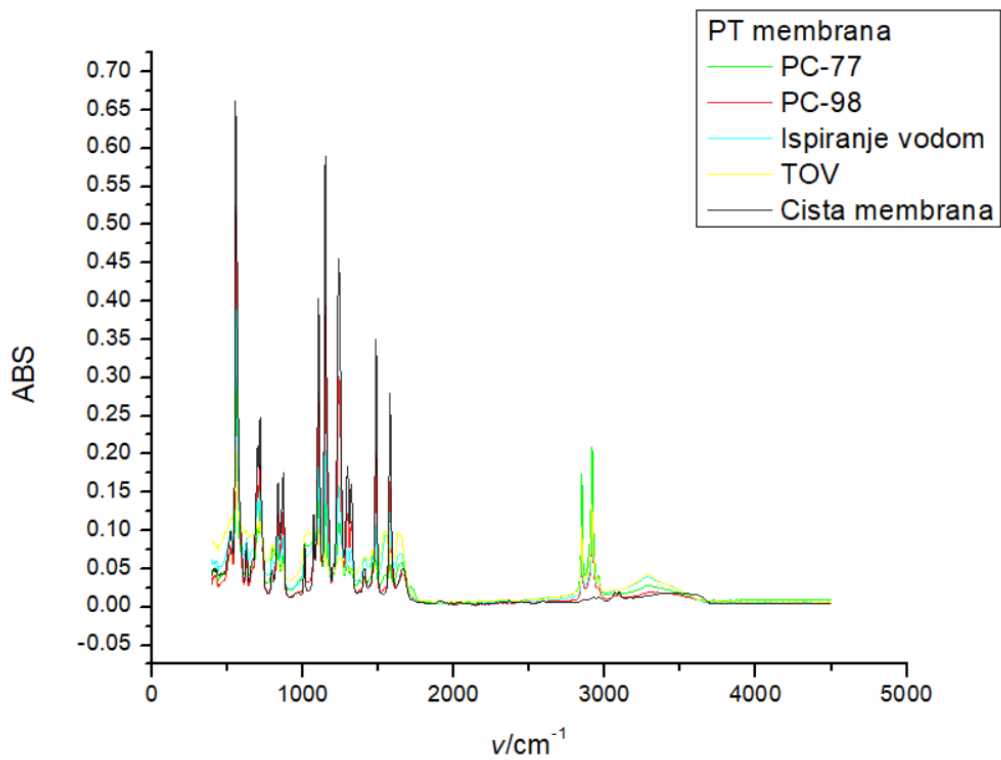
Razlike u FTIR spektru prije i nakon TOV-a ukazuju na prisutnost štetnih bojila i koloida iz TOV-a [25].



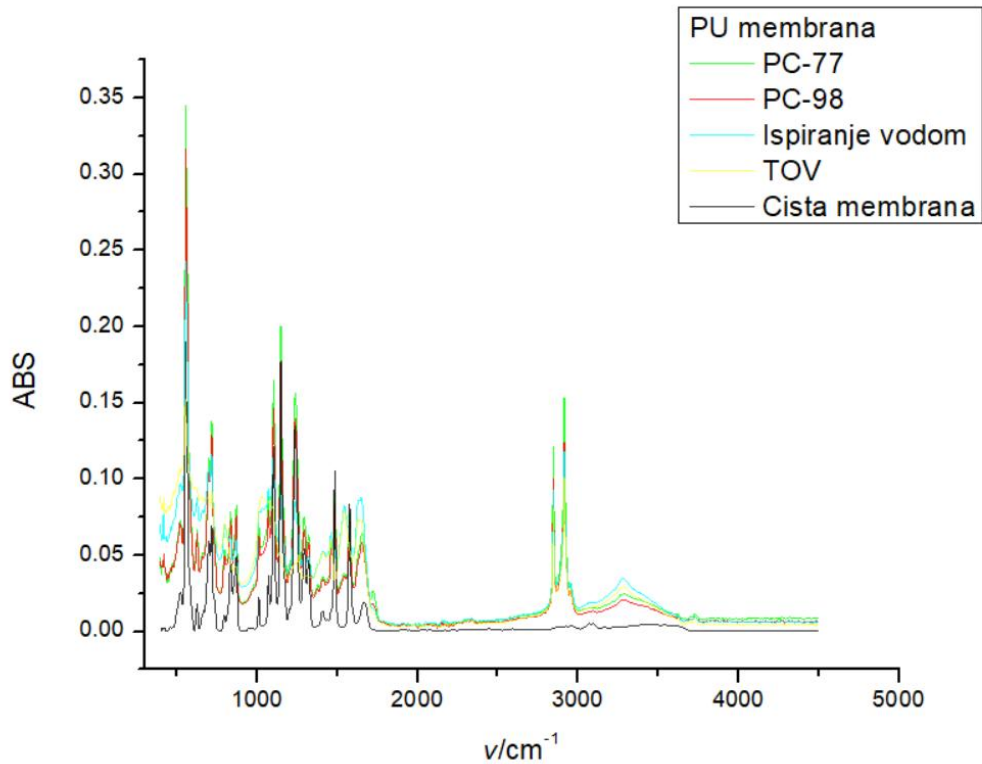
Slika 6a. FTIR spektri za GK membrane prije i nakon obrade TOV, te nakon čišćenja



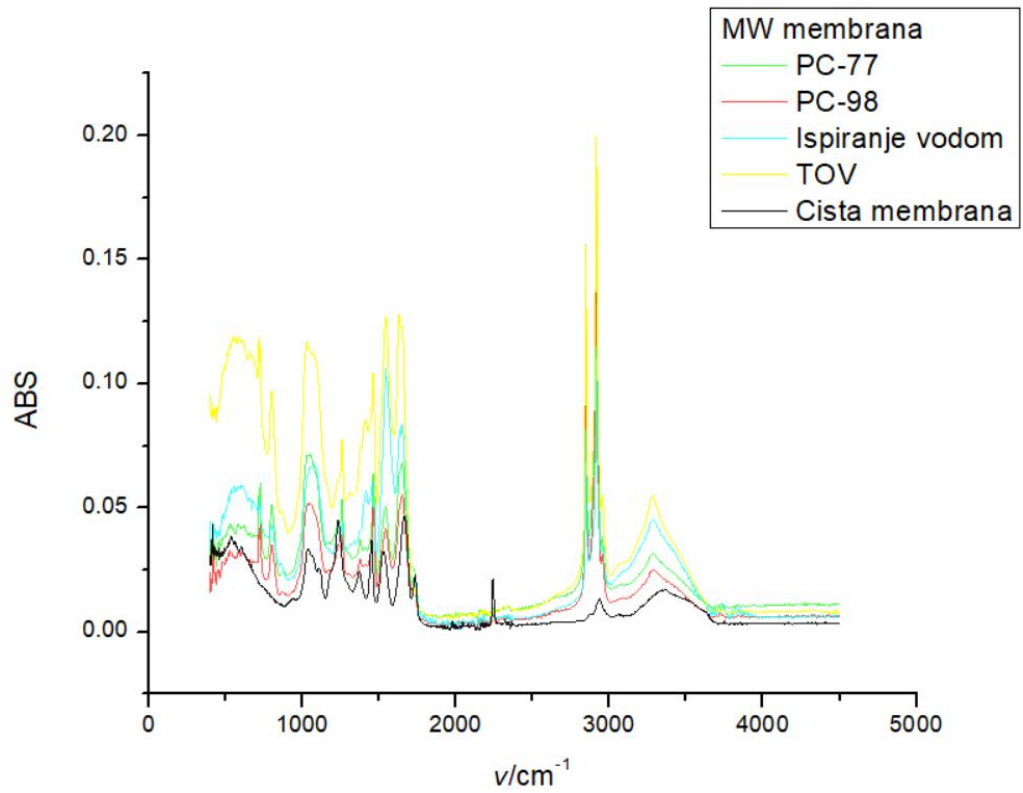
Slika 6b. FTIR spektri za GK membrane prije i nakon obrade TOV, te nakon čišćenja



Slika 6c. FTIR spektri za PT membrane prije i nakon obrade TOV, te nakon čišćenja



Slika 6d. FTIR spektri za PU membrane prije i nakon obrade TOV, te nakon čišćenja



Slika 6e. FTIR spektri za MW membrane prije i nakon obrade TOV, te nakon čišćenja

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitana je učinkovitost čišćenja UF membrana (GH, GK, PT, PU i MW) sa sredstvima PC-98 i PC-97 nakon obrade TOV-a. Iz eksperimentalno dobivenih vrijednosti može se zaključiti sljedeće:

- Čišćenje kemijskim sredstvom PC-98 rezultiralo je vraćanjem protoka na početne vrijednosti.
- Za sve ispitivane UF membrane zabilježena je gotovo potpuno smanjenje mutnoće ($R > 99\%$), dok je u slučaju provodnosti uočena korelacija između MWCO vrijednosti ispitivanih membrana i smanjenja provodnosti.
- Usporedbom rezultata dobivenih FTIR analizom čiste membrane, nakon obrade TOV-a i nakon svake faze čišćenja vidljivo je da čišćenje membrana vodom nije desorbiralo onečišćenja s membrane, te se protok permeata nije značajno promijenio. Čišćenje membrane s sredstvima PC-98 i PC-77 nije uklonilo sva onečišćenja s membrane te pikovi nisu vraćeni u potpunosti na početne vrijednosti, ali vrijednosti protok su vraćene na početne stoga se čišćenje membrana može smatrati uspješnim.

6. LITERATURA

1. Singh, R. P., Singh, P. K., Gupta, R., & Singh, R. L. *Treatment and Recycling of Wastewater from Textile Industry* (2019) 225–266
2. Saratale RG, Saratale GD, Chang JS et al Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review. *J Taiwan Inst Chem Eng* (2011) 42:138–157
3. Singh RP, Singh PK, Singh RL Present status of biodegradation of textile dyes. *Curr Trends Biomed Eng Biosci* (2017) 3(4):555618
4. Uddin, F., *Textile Manufacturing Processes*, IntechOpen, Karachi, (2019), str. 1-14.
5. Ćurić, I., Dolar, D., Bošnjak, J., Reuse of Textile Wastewater for Dyeing Cotton Knitted Fabric with Hybrid Treatment: Coagulation/Sand Filtration/UF/NF-RO, *Journal of Environmental Management*, 295 (2021) 113133.
6. Tang, C., Chen, V., Nanofiltration of textile wastewater for water reuse, *Desalination*, 143 (2002) 11-20.
7. Wu, J.N., Eiteman, M.A., Law, S.E., Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive dye wastewater, *Journal of Environmental Engineering*, 124 (1998) 272-277.
8. Košutić, K., *Membranske tehnologije obrade voda*, Zbirka nastavnih tekstova, (2014)
9. Domiter, M., *Membranski procesi u obradi voda*, završni rad, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2015.
10. Šetinc, J. *Blokiranje nanofiltracijskih membrana - testiranje modela*, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb (2017)
11. Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996., str. 280-307.
12. H. Iveković, B. Kunst, S. Ivić *Desalinacija*, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb, 1995
13. Dolar, D., *Utjecaj poroznosti i ostalih karakteristika NF/RO membrana na njihovu separacijsku djelotvornost pri obradi voda*, Doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb (2009)

14. Hoek, E.M.V., Tarabara, V.V., Bernstein, R., Kaufman, Y. and Freger, V. Membrane Characterization. *In Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, (2013)
15. Oatley-Radcliffe, D.L., ALjohani, N., Williams, P.M., Hilal, N., Electrokinetic Phenomena for Membrane Change, u: Hilal, N., Ismail, A.F., Matsuura, T., Oatley-Radcliffe, D., Membrane Characterization, Elsevier, Oxford, 2017., str. 408.
16. Koros, W.J., Ma, Y. H., Shimizu, T., Terminology for membranes and membrane processes -IUPAC recommendations 1996, *J. Membr. Sci.*, 120 (1996) 149-159.
17. Baker, R.W., Membrane Technology and applications, *John Wiley & Sons Ltd, Chichester*, 2004., str. 4.-5.,209., 215.-216., 238.-239., 241.-242., 392.
18. Field, R., Fundamentals of Fouling, u: Peinemann, K.-V., Pereira Nunes, S., Membrane Technology: Membranes for Water Treatment, Weinheim, *Wiley-VCH*, 4 (2010) 11-15
19. A. Al-Amoudi, R. W. Lovitt Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency, *J. Memb. Sci.* 303 (2007) 4–28
20. Lin, J. C.-T., Lee, D.-J., & Huang, C. Membrane Fouling Mitigation: Membrane Cleaning. *Separation Science and Technology*, (2010), 45(7), 858–872.
21. Psoch, C.; Schiewer, S. Resistance analysis for enhanced wastewater membrane filtration. *J. Membr. Sci.*, (2006) ,280: 284–297.
22. Kimura, K.; Yamamura, H.; Watanabe, Y. Irreversible membrane fouling in microfiltration membranes filtering coagulated surface water. *J. Membr. Sci.*, (2008), 320: 356–362.
23. Traġga°rdh, G. Membrane cleaning. *Desalination*, (1989), 71: 325–335.
24. Singh, K., Devi, S., Bajaj, H. C., Ingole, P. G., Chaudhari, J., Harshad, B., Optical Resolution of Racemic Mixtures of Amino Acids through Nanofiltration Membrane Process, *Separation Science and Technology* (2014) 11.
25. <https://www.chem.ucla.edu/~bacher/spectroscopy/IR1.html> (pristup 15.9.2023.)
26. Racar, M., Dolar, D., & Košutić, K. Chemical cleaning of flat sheet ultrafiltration

membranes fouled by effluent organic matter. *Separation and Purification Technology*, (2017) 188, 140–146.

7. POPIS KRATICA I SIMBOLA

A - Površina membrane (cm²)

AFM - Atomski mikroskop

BPK - Biološka potrošnja kisika

ESR/NMR - Elektronska spin rezonanca/Nuklearna magnetska rezonanca

FTIR - Fourierova transformacija infracrvene spektrofotometrije

IC – Ukupni anorganski ugljik, eng. *inorganic carbon*

κ - Električna provodnost ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

KPK - Kemijska potrošnja kisika

MF - Mikrofiltracija

MWCO - Granična molekulska masa komponente, eng. *molecular weight cut-off*

NF - Nanofiltracija

PC-77 - Sredstvo za čišćenje membrana (Nalco PermaClean PC-77)

PC-98 - Sredstvo za čišćenje membrana (Nalco PermaClean PC-98)

RO - Reverzna osmoza

SEM - Elektronski pretražni mikroskop visoke energije zračenja

TEM - Transmisijska elektronska mikroskopija

TOC - Ukupni organski ugljik, eng. *total organic carbon*

TOV - Tekstilna otpadna voda

TC - Ukupni ugljik, eng. *total carbon*

UF - Ultrafiltracija

XPS (ESCA) - X-žarkovska fotoelektronska spektroskopija (Spektroskopija za analizu površina)

Δc - Koncentracijska razlika

ΔE - Razlika električnog potencijala

Δp - Razlika tlaka

ΔT - Razlika temperature

ζ - Zeta potencijal

VRP - Veličinska raspodjela pora

R - Faktor zadržavanja (%)

SAC - Spektralni apsorpcijski koeficijent

8. ŽIVOTOPIS

Dora Povodnik ██████ ■ ██████ ██████ ■ ██████ Svoje osnovnoškolsko obrazovanje završila je u Osnovnoj školi Julije Klovića na zagrebačkoj Trešnjevci. Daljnje školovanje nastavila je u X. gimnaziji Ivan Supek, te je 2014. godine upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Ekoinženjerstva. Stručnu praksu odradila je u laboratoriju za ispitivanje tekstila i zaštitne opreme Mirta kontrol.