

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Petra Ivanković, Ines Pehar

**Oporaba tekstilne otpadne vode za procese bojanja, pranja i
bijeljenja MBR-UF hibridnim postupkom**

Zagreb, 2021.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za fizikalnu kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Davora Dolara i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2020./2021.

POPIS SIMBOLA I KRATICA:

BAT – najbolje dostupne tehnike, engl. *Best Available Techniques*

BPK₅ – biološka potrošnja kisika unutar 5 dana, mg O₂/L

d – debljina kivete, mm

DFZ – spektralni koeficijent apsorpcije DFZ, njem. *DurchsichtsFarbZahl*, 1/m

E(λ) - apsorbancija na valnoj duljini λ

EU – Europska unija

HRT – vrijeme zadržavanja, engl. *Hydraulic retention time*, h

IC – anorganski ugljik, engl. *Inorganic carbon*, mg C/L

KPK – kemijska potrošnja kisika, mg O₂/L

MBR – membranski bioreaktor

MF – mikrofiltracija

MLSS – koncentracija mulja, engl. *Mixed liquor suspended solids*, g/L

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

NF – nanofiltracija

NTU – nefelometrijska turbidimetrijska jedinica za mutnoću

PBi – uzorak izbijeljen koristeći permeat

PBo – uzorak obojan koristeći permeat

PP – uzorak opran koristeći permeat

PVDF – poli(viniliden-fluorid)

R – faktor zadržavanja, %

RO – reverzna osmoza

SBi – uzorak izbijeljen koristeći vodovodnu vodu (standard)

SBo – uzorak obojan koristeći vodovodnu vodu (standard)

SP – uzorak opran koristeći vodovodnu vodu (standard)

SS – suspendirane tvari, engl. *Suspended solids*, mg/L

TC – ukupni ugljik, engl. *Total carbon*, mg C/L

TN_b – ukupni dušik, engl. *Total nitrogen bound*, mg N/L

TOC – ukupni organski ugljik, engl. *Total organic carbon*, mg C/L

TOV – tekstilna otpadna voda

UF – ultrafiltracija

UPOV – uređaj za pročišćavanje otpadnih voda

Δa – razlika aktiviteta

Δa^* – razlika crveno/zeleno

Δb^* – razlika plavo/žuto

ΔC – razlika zasićenja boje

ΔE – razlika električnih potencijala

ΔE_{ab} – Euklidska (kolorimetrijska) razlika boje

ΔH – razlika tona boje

ΔL – razlika svjetline boje

Δp – razlika tlakova

ΔT – razlika temperatura

κ – električna provodnost, $\mu\text{S}/\text{cm}$

λ – valna duljina, nm

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA	2
2.1. Opći ciljevi rada.....	2
2.2. Specifični ciljevi rada	7
3. MATERIJALI I METODE	11
3.1. MBR uređaj za obradu TOV-e	11
3.2. UF uređaj za obradu TOV-e	13
3.3. Fizikalno-kemijske analize	15
3.4. Proces pranja uzorka pletiva.....	16
3.5. Proces bojanja uzorka pletiva	17
3.6. Proces bijeljenja uzorka pletiva	18
4. REZULTATI I RASPRAVA	20
4.1. Fizikalno-kemijske karakteristike.....	20
4.2. Primjena oporabljene TOV-e u procesima bojanja, pranja i bijeljenja	24
4.2.1. Analiza kvalitete pletiva nakon procesa bojanja.....	25
4.2.2. Analiza kvalitete pletiva nakon procesa pranja.....	28
4.2.3. Analiza kvalitete pletiva nakon procesa bijeljenja.....	30
5. ZAKLJUČCI	33
6. ZAHVALE	35
7. POPIS LITERATURE	36
8. SAŽETAK.....	43
9. SUMMARY	44
10. ŽIVOTOPISI.....	45

1. UVOD

Voda je prirodni resurs koji je jedinstven i nezamjenjiv, a njezine su količine ograničene. Važnost vode jasna je iz činjenice da je neophodna za održanje života na Zemlji te važan faktor gospodarskog razvoja.¹ Veliki gospodarski rast i urbanizacija u zadnjih nekoliko desetljeća doveli su do povećane potražnje za vodom dok se istovremeno ugrožavaju vodeni resursi i vodeni okoliš. Na taj način voda postaje ograničavajući čimbenik razvoja te u konačnici prijetnja održivosti prirodnih resursa i ljudskom zdravlju.² Na globalnoj razini voda se najviše troši na poljoprivredu, industriju te u domaćinstvima. Kakvu ćemo vodu piti u budućnosti ovisi o razini ekološke svijesti svakog pojedinca (racionalnoj potrošnji), primjeni novih tehnologija, obradi i pročišćavanju otpadnih voda, te ponašanju u skladu s ciljem očuvanja i zaštite voda.³ Zbog svega navedenog javlja se potreba za oporabom industrijske otpadne vode što se pokazalo primjenjivom i učinkovitom opcijom, posebno u nekim industrijama koje karakteriziraju velika potrošnja vode i izuzetno zagađena otpadna voda kao što je tekstilna industrija.⁴

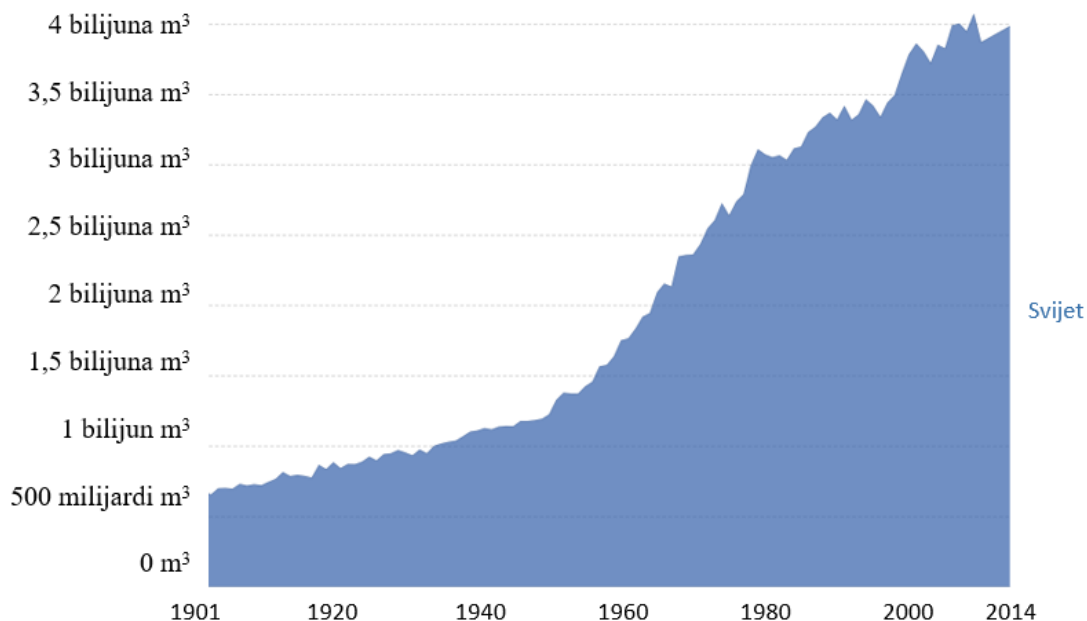
Jedna od metoda obrada otpadnih voda koja je u posljednje vrijeme posebno zanimljiva jest obrada membranskim bioreaktorom (MBR). Visoka učinkovitost i kvaliteta MBR efluenta je postignuta zahvaljujući kombinaciji biološke obrade i membranske separacije koje su objedinjene u ovoj metodi.⁵ Kombinacijom MBR-a i drugih membranskih postupaka kao što je ultrafiltracija (UF) u vidu hibridnog sustava moguće je postići dodatno poboljšanje kvalitete efluenta koji bi se, ukoliko fizikalno-kemijska analiza pokaže da je prihvatljiv, mogao koristiti u nekim procesima tekstilne industrije kao što su bojanje, pranje i bijeljenje.

2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

2.1. Opći ciljevi rada

Potrošnja prirodnih resursa dramatično je porasla u posljednjih 40 godina, posebno u zemljama koje se brzo industrijaliziraju.⁶ Jedan od tih resursa je voda. Ona je ograničen i, istovremeno, strateški najvažniji resurs na Zemlji koji je neophodan za potrebe kućanstva, industrije i poljoprivrede. S vodom se osigurava opskrba hranom, gospodarski razvoj i održivost ekosustava. Također, voda ima ključnu ulogu u poboljšanju zdravlja, dobrobiti i produktivnosti čovječanstva.^{7,5} Uz sve veće gradsko stanovništvo i gospodarske aktivnosti, potražnja i potrošnja vode kontinuirano se povećavaju.⁸

Voda pokriva 70 % našeg planeta i jednostavno je pomisliti da će je uvijek biti u izobilju. Međutim, slatka voda iznimno je rijetka i za ljudsku upotrebu je dostupno manje od 1 %.⁹ Ostala voda je slana voda koja se nalazi u oceanima i morima te slatka voda smrznuta u polarnim ledenjacima ili nepristupačna za praktičnu upotrebu. Trenutna opskrba pitkom vodom dolazi iz izvora koji se koriste već tisućama godina - voda iz površinskih i podzemnih izvora te padalina - i prijeti im prekomjerno crpljenje, zagađenje i globalno zatopljenje. Korištenje slatke vode, tj. korištenje za poljoprivredu, industriju i kućanstva, povećalo se gotovo šest puta od 1900-te godine gdje je nagli porast bio 1950-ih godina, a usporavanje istog 2000-e godine (Slika 1).¹⁰ Kao rezultat navedenog, oko 1,1 milijardi ljudi ima smanjen pristup vodi¹¹, a preko 1,7 milijardi već živi u područjima u kojima je potrošnja vode veća od prirodnog obnavljanja vode iz prirodnih izvora.¹² Zbog naglog porasta broja stanovnika i potrošnje vode po stanovniku u mnogim područjima svijeta, oko jedne trećine svjetske populacije trenutno živi u fizičkoj oskudici vode.^{13,14}



Slika 1. Grafički prikaz porasta svjetske potrošnje vode od 1901. do 2014. godine.

Očekuje se da će se potražnja za vodom povećati tijekom sljedećih 30 godina.¹⁵ Ta povećana potražnja uzrokovana je prvenstveno naglim rastom broja stanovništva. U posljednjih 50 godina ljudska se populacija više nego udvostručila.¹¹ Uz takav rast dolaze i ekonomski razvoj, urbanizacija i industrijalizacija. Porast kvalitete života, promjena prehrane i obrazaca potrošnje te intenziviranje navodnjavanja u poljoprivredi također utječu na sve veću potražnju pitke vode. Malo je vjerojatno da će prirodne zalihe biti dovoljne da zadovolje tu potražnju, pogotovo jer je i opskrba vodom svakim danom sve manja. Klimatske promjene povezane su s povećanom učestalošću suša koje mogu uvelike umanjiti zalihe slatke vode u određenim dijelovima svijeta. Također, sve veće nekontrolirano crpljenje podzemnih voda, često na opasno neodrživim razinama, može dovesti do potpunog isušavanja podzemnih vodonosnika. Zajedno s povećanim nedostatkom vode, kvaliteta vode opada na većem dijelu planeta. U 2014. godini, 1,8 milijardi ljudi i dalje se koristilo zagađenom vodom, a dodatnih 1,1 milijarde konzumiralo je vodu s umjerenim rizikom od zagađenja.¹² Gubitak kvalitete vode rezultat je nekoliko čimbenika: a) površinskog otjecanja voda s akumuliranim pesticidima i umjetnim gnojivima s površina koje tlo ne može upiti, b) industrijskog otpada i kanalizacije kao i njihovog nekontroliranog ispuštanja i c) zakiseljavanja voda kao posljedica kiselih kiša. U prosjeku se 80,0 % svih industrijskih i komunalnih otpadnih voda širom svijeta ispušta u rijeke bez ikakvog pročišćavanja.¹²

S obzirom na veliku potražnju i sve manju opskrbu vodom, postoji i problematika vezana za povećanje troškova vode. Pod tim pojmom se misli na davanje određene cijene vodi

kao jedna od mjera koja se koristi za kontrolu ili smanjenje potražnje za vodom od strane različitih korisnika. Među tim korisnicima je svakako i industrija na koju, kao velikog potrošača vode, uvelike utječu povećanje cijena vodoopskrbe i troškova obrade vode.¹⁶ Posljedično, zbog troškova vode te obveze poštivanja pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda u okoliš, industrije sve više razmatraju obradu i uporabu (ponovna primjena) otpadnih voda kao atraktivnu opcijom.^{17,18}

Uz očuvanje vode, uporaba vode jedina je značajna dostupna praksa s kojom se mogu ispuniti svakodnevno rastući kućanski, industrijski i okolišni zahtjevi za vodom.¹⁹ Mnoge industrije postavile su uporabu otpadne vode glavnim prioritetom zbog mnogih prednosti koje nudi u pogledu vremena, novca, resursa i zaštite okoliša. Oporaba otpadnih voda osigurava isplativu opskrbu koja smanjuje zahtjeve i manjak vode iz prirodnih izvora. To je osobito važno u područjima koja su pogođena nestašicom vode i sušom.²⁰ Obrada vode može smanjiti upotrebljavanje slatke vode iz ekosustava čiji opstanak ovisi o pitkoj vodi. Biljke, divlje životinje i ribe ovise o dovoljnoj količini vode do njihovih staništa koja je nužna za život i razmnožavanje. Nedostatak odgovarajuće pitke vode, kao rezultat preusmjerenja u poljoprivredne, urbane i industrijske svrhe, može uzrokovati pogoršanje kvalitete vode i zdravlja ekosustava. Međutim, navedeni korisnici vode mogu nadoknaditi svoje zahtjeve korištenjem oporabljene vode, čime se povećava znatna količina pitke vode za okoliš i protok iste u ekosustave.¹⁹ Pozitivan učinak na okoliš smanjenjem onečišćenja glavna je prednost uporabe otpadnih voda. Uz to, provedbom strategija uporabe otpadnih voda izbjegavaju se skupe naknade povezane s nepoštivanjem strogih propisa o ispuštanju otpadnih voda²⁰ te se ostvaruje općenito smanjenje troškova, primjerice, uštedom energije. Oporaba vode na istom mjestu ili u blizini, smanjuje energiju potrebnu za transport vode na veće udaljenosti ili pumpanje vode iz dubine vodonosnika. Iako je potrebna dodatna energija za postupke uporabe, količina energije koja je potrebna za obradu i/ili transport drugih izvora vode uglavnom je mnogo veća. Oporaba vode može zadovoljiti većinu zahtjeva za vodom, ukoliko se obradi na odgovarajući način, a svrha joj je osigurati zadovoljavajuću kvalitetu vode primjerenu upotrebi.²¹ Posebice se to očituje u industrijama koje za svoje procese zahtijevaju veliku potrošnju vode poput tekstilne industrije.

Industrija tekstila jedna je od najstarijih i tehnološki najsloženijih od svih industrija.²² U navedenoj industriji, voda se upotrebljava za uzgoj pamuka, procese proizvodnje poput bojanja, bijeljenja, pranja i oplemenjivanja. Procjenjuje se da je ukupna potrošnja vode u proizvodnji tekstila u rasponu od 200 do 400 L vode po kg gotovog proizvoda.^{6,18} Osim vode, potrebna je i

velika količina kemikalija koje zajedno stvaraju značajnu količinu tekstilne otpadne vode (TOV) i čvrstog otpada kao što su ostaci vlakana, pletiva, tkanine, spremnika bojila i kemikalija.^{6,23} Ovisno o vrsti vlakana korištenim u procesima proizvodnje, jedno postrojenje koje proizvodi 2 – 16 t proizvoda dnevno može generirati od 150 do 2700 m³/d otpadne vode.²⁴

Proizvodnja tekstila obično zahtijeva nekoliko faza mehaničke obrade poput pređenja, tkanja, pletenja i proizvodnje odjeće. Mehanički procesi zahtijevaju manju količinu vode u usporedbi s mokrim procesima, otprilike 12,0 % ukupne količine vode potrošene u proizvodnji.²⁵ Ti su postupci odvojeni od mokrih procesa obrade koji se koriste u preradi tekstila, poput predobrade, bojanja, tiskanja i dorade.²⁶ U tim procesima, voda se koristi uglavnom u dvije svrhe. Prvo, kao otapalo za kemikalije i bojila, i drugo, kao sredstvo za pranje i ispiranje.²⁷ Mokri procesi, poput pranja, bijeljenja i bojanja troše velike količine vode, otprilike 62,0 – 86,0 %^{25,28} od ukupne količine upotrijebljene vode u procesu proizvodnje. Stoga se javlja potreba za ispitivanjem uporabe TOV-e za korištenje u navedenim procesima što je u skladu s konceptom čistije proizvodnje/održivosti i brige za okoliš.²⁹

S obzirom na količinu i sastav otpadnih voda, tekstilna industrija je ocijenjena kao najonečišćujuća među svim industrijskim sektorima.¹⁷ Tekstilne otpadne vode karakteriziraju povišene vrijednosti fizikalno-kemijskih i bioloških parametara kao što su: pH vrijednost, mutnoća, kemijska potrošnja kisika (KPK), biološka potrošnja kisika (BPK₅), suspendirane tvari (engl. *Suspended solids*, SS), ukupni organski ugljik (engl. *Total organic carbon*, TOC) i električna provodnost (κ). Sastav otpadnih voda tekstilne industrije varira od postrojenja do postrojenja i od zemlje do zemlje, ovisno o procesu, opremi koja se koristi u tvornici, vrsti proizvedenog tekstila i primijenjenim kemikalijama.³⁰ Čak i za stalnu vrstu proizvoda, niti jedna tvornica tekstila ne koristi potpuno iste procese proizvodnje. Stoga su i vrijednosti parametara varijabilni i specifični za svako postrojenje. Pregledom literature prikazane su vrijednosti navedenih parametara karakterističnih za TOV-u (Tablica 1).

Velik dio BPK₅ i KPK potječe iz masti, voskova i vlakana koji su dodani u procesu pređenja te isprani prilikom procesa pranja, bijeljenja i bojanja. Visoke koncentracije SS nastaju zbog odvajanja vlakana tijekom prethodno spomenutih procesa, dok se povišene koncentracije TOC-a pripisuju prisutnosti i mogućnosti stvaranja razgradnih produkata bojila. Visoka električna provodnost u uzorcima TOV-a uglavnom je povezana s dodatkom Glauberove soli, bezvodnog Na₂CO₃ i tvrde vode koja se koristi u proizvodnji.²⁹ Ispuštanje neobrađene TOV-e u prirodne vodonosnike dovodi do ozbiljnih zagađenja. Procijenjeno je da tijekom bojanja 10,0 - 15,0 % bojila odlazi u otpadnu vodu i vidljiva su u vodi pri koncentracijama > 1 mg/L^{31,32}.

Karakteristično je za otopljena bojila da su vidljiva u vodi i otporna su na djelovanje svjetlosti, detergenata i drugih kemikalija.³¹ Bojila u neobrađenoj vodi negativno utječu na fotosintetsku funkciju u biljkama. Također njihova prisutnost uzrokuje odbijanja i slab prodor svjetlosti u dublje slojeve vode i onemogućuju normalno funkcioniranje vodenog sustava.³³

Tablica 1. Tipične karakteristike TOV-a.

Parametar	<i>Tezcanli - Guyer</i> i sur. (2016)³⁴	<i>Almazán- Sánchez</i> i sur. (2016)³⁵	<i>Amar</i> i sur. (2009)¹⁸	<i>Bes-Piá</i> i sur. (2002)³⁶
Mutnoća / NTU		104,67	9,2	15,6
KPK / mg/L	185,6	344,0	184,0	3640
pH	8,8	6,84	7,7 – 8,2	7,5
BPK₅ / mg/L	*	91,91	32	*
SS / mg/L	4	*	41	82,6
TOC / mg/L	49,05	84,92	*	*
κ / μS/cm	568,0	471,3	7600	2060

*- nije ispitano

Različiti istraživači i organizacije su pokušali definirati zahtjeve kvalitete za uporabu otpadne vode u tekstilnoj industriji³⁷⁻³⁹, međutim, još uvijek nema definiranih propisa za procese bojanja, pranja i bijeljenja. Ovisno o vrsti tekstilne industrije i njenim proizvodnim procesima, zahtjevi parametara vode koja se koristi u tehnološkom procesu su individualni.⁴⁰

Sve više tekstilnih industrija širom svijeta shvaća problematiku s kojom se u budućnosti može suočiti, a to je problematika opskrbe pitkom vodom koja je neophodna za rad same industrije. Pronalaskom novih tehnologija za obradu otpadne vode i uporabu iste, minimalizirat će se štetan utjecaj na okoliš.

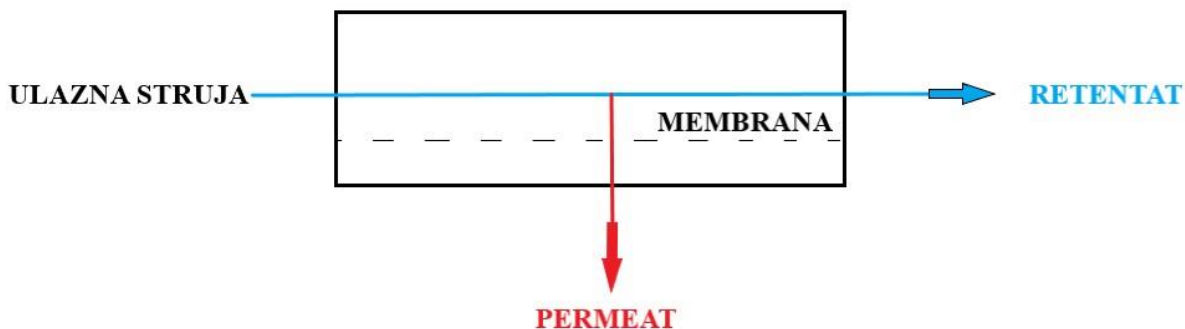
2.2. Specifični ciljevi rada

Otpadne vode iz tekstilne industrije mogu se obrađivati različitim procesima koji uključuju fizikalne, kemijske i biološke metode, ali i njihove kombinacije.⁴¹ Fizikalno-kemijske metode poput ozoniranja⁴² i elektrolize⁴³ su skupe, dok koagulacija–flokulacija⁴⁴ i razgradnja s aktivnim muljem⁴⁵ često zahtijevaju upotrebu kemikalija koje se dodaju otpadnim vodama i uzrokuju nastanak mulja. Takav mulj je potrebno ekološki zbrinuti čime se stvaraju dodatni troškovi zbrinjavanja, ali i trošak korištenih kemikalija.⁴⁶

Filtracija, biološka obrada (najčešće uređaj za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) s aktivnim muljem), kemijska koagulacija i elektrokemijska oksidacija spadaju pod klasične metode obrade TOV-a.⁴⁷ Mikroorganizmi iz aktivnog mulja razgrađuju organske spojeve iz supstrata, a SS se odvajaju sekundarnim pročišćavanjem. Najčešći nedostaci takvog procesa su: nastajanje velike količine mulja, problemi s taloženjem istog i velika potrošnja energije dok se bojila zbog niske biorazgradivosti slabo razgrađuju i adsorbiraju na biomasu. Tekstilna otpadna voda obrađena fizikalno-kemijskim i biološkim metodama zadovoljava standarde ispuštanja, no bez daljnje obrade nije moguća uporaba.^{47,48} Ukoliko je cilj uporaba, neophodne su napredne tehnologije obrade otpadnih voda koje mogu postići potpuno uklanjanje onečišćivala kao što su bojila, soli, tenzidi, fenoli.⁴⁹

Primjer takve tehnologije su membranski procesi. Membranski procesi su napredni separacijski procesi koji separiraju otopine na principu lakšeg prijenosa jedne komponente pojne smjese kroz membranu od drugih zbog razlika u fizičkim i/ili kemijskim svojstvima između membrane i permeabilnih komponenata. Membranski procesi klasificiraju se prema pokretačkoj sili procesa. Pokretačka sila procesa može biti razlika tlakova (Δp), aktiviteta (Δa), temperatura (ΔT) ili električnog potencijala (ΔE).⁵⁰

Membrana je tanki film, odnosno međufaza koja dijeli dvije faze, djeluje kao aktivna ili pasivna tanka fizikalna pregrada prijenosu tvari između dvije faze. Ulazna struja se pomoću membrane dijeli na dvije struje: permeat i retentat (Slika 2.). Permeat je obrađena struja koja je prošla kroz membranu, a retentat koncentrirana struja koju je membrana zadržala.⁵⁰



Slika 2. Shematski prikaz membranskog procesa.

Najčešće primjenjivani membranski procesi u industriji su tlačni membranski procesi čija je pokretačka sila gradijent tlaka. Tlak kao pokretačka sila uzrokuje prolazak otopine (vode) kroz membranu, dok su druge čestice (otopljene tvari) zadržane do određenog stupnja. Efikasnost zadržavanja otopljenih tvari najviše ovisi o veličini pora membrane i razlikujemo mikrofiltraciju (MF), UF, nanofiltraciju (NF) i reverznu osmozu (RO). Veličina pora smanjuje se od MF do RO uzrokujući povećanje hidrodinamičkog otpora i time se smanjuje veličina čestica koja može proći kroz membranu. Zbog povećanja hidrodinamičkog otpora potreban je veći radni tlak kako bi se zadržao isti protok. Veličina pora UF membrana je između 1 i 100 nm te im je glavna uloga uklanjanje makromolekula i koloida iz otopina mehanizmom koji se temelji na razlici u veličini čestica i veličini pora prisutnih u membrani (efekt prosijavanja, engl. *Sieve effect*).⁵¹ Membranski procesi jedni su od preporučenih obrada TOV-a prema EU direktivama o BAT (najboljim dostupnim tehnikama, engl. *Best available techniques*). Obradena voda dobivena membranskim procesima zbog brojnih tehničkih i ekonomskih unaprjeđenja posljednjih nekoliko godina ima niže vrijednosti parametara koji su karakteristični za TOV (Tablica 1.) u odnosu na vodu dobivenu fizikalno-kemijskim i biološkim metodama uz znatno manja postrojenja, uštedu energije i smanjenje kapitalnih troškova.⁵²

Mikrofiltracija uspješno uklanja koloidne bojila iz TOV-a nastalih bojanjem tekstila, dok UF iz TOV-a uklanja čestice i makromolekule.⁵³ Ultrafiltracija je djelotvorna za uporabu TOV-a u jednom koraku za proces pranja tekstila.²⁹ Nanofiltracija omogućuje uklanjanje organskih bojila i soli niske molekulske mase, učinkovitost uklanjanja soli je iznad 90,0 % i permeat je obično bezbojan. NF postupak separacije i njegove karakteristike izvedbe nalaze se između RO i UF.⁵⁴ *Barredo-Damas i sur.* (2010)⁵⁵ testirali su tri UF membrane s graničnim molekulskim masama (MWCO) 30, 50 i 150 kDa. Time je u TOV-i smanjena mutnoća više od 99,0 % za sve

tri membrane, KPK između 62,0 i 79,0 %, a obojenje između 82,0 i 98,0 %. *Ćurić i sur. (2020)*³¹ obrađivali su TOV-u sa šest komercijalnih UF membrana (GH, GK, PT, PU, PW, MW). Pokazali su da MWCO ima velik utjecaj na efikasnost obrade TOV-a i najbolji rezultati dobiveni su za GH membranu s najmanjim MWCO (2 kDa). Navedena membrana imala je najveće smanjenje obojenja (97,0 %) i intenziteta obojenja (97,9 %), te je jedino njezin permeat bio obezbojen.

Membranski bioreaktor također spada u tlačne membranske procese i ima sve veću ulogu u obradi komunalnih i industrijskih otpadnih voda te postaje sve popularniji u obradi TOV-a. Taj proces kombinira aktivni mulj s MF ili UF membranama s ciljem što većeg iskorištenja biorazgradivosti organskih tvari i postizanja visoke kvalitete obrađene TOV-e. Mulj razgrađuje onečišćivala, a membrana odvaja permeat od mulja.⁵⁶ Membranski bioreaktor može biti s uronjenim ili s eksternim membranskim modulom.⁵⁷ U prvoj verziji, membranski modul i aktivni mulj se nalaze u istom spremniku, dok je u drugoj, membranski modul u zasebnoj tlačnoj posudi. Prva generacija MBR-a sastojala se od membrana koje su ugrađene izvan spremnika s aktivnim muljem s principom ukriženog toka. Taj princip je korišten kako bi se spriječilo stvaranje sloja kolača (engl. *Cake layer*) na površini membrane, zahtijevao je visoke tlakove i velike količine energije. Uranjanjem membrane u bioreaktor je svojevremeno bio veliki iskorak gdje se na taj način smanjila potrošnja energije, sniženi su tlakovi, te nije potrebna recirkulacijska pumpa.⁵⁸ Prednosti MBR-a u usporedbi s UPOV su manja proizvodnja mulja, stalna kvaliteta permeata neovisno o svojstvima mulja u bioreaktoru, potpuno uklanjanje SS i mutnoće, vrlo visok stupanj uklanjanja boje, također i veće uklanjanje organskih i hranjivih tvari, te trajnih organskih onečišćivala. Sve to rezultira vrlo niskim vrijednostima karakterističnih parametara efluenta kao i ekonomski povoljnijom obradom.^{59,60} Zbog navedenih nedostataka klasičnih obrada otpadnih voda, MBR je jedna od najprikladnijih tehnologija za obradu TOV-a.⁶¹

*Lorena i sur. (2011)*⁶² navode da je MBR učinkovitiji i stabilniji od UPOV-a. Smanjenje KPK MBR-om iznosilo je 89,0 – 92,0 %, a korištenjem UPOV-a 54,0 – 70,0 %. MBR-om je uklonjena boja 70 %, s MF i UF membranama 72,0 – 73,0 %, dok je UPOV boju uklonio tek za 28,0 %. *Luong i sur. (2016)*⁶³ koristili su MBR pilot postrojenje s dvije UF membrane za obradu modelnih TOV-a, koje su tijekom 70 dana testirane u istom spremniku s aktivnim muljem. Smanjenje KPK u oba membranska modula ukazuje na biorazgradivost iznad 95,0 %, međutim uklanjanje boje je iznosilo 20,0 do 60,0 % što ukazuje da bojila nisu biorazgradiva. *Spagni i sur. (2012)*⁶⁴ pokazali su da MBR u anaerobnim uvjetima može postići visoko

obezbojenje TOV-a koje sadrže azo bojila, čak iznad 99,0 %. *Yang i sur. (2020)*⁴⁷ usporedili su konvencionalni UPOV i MBR u obradi TOV-a. Prema rezultatima, MBR je efikasnija tehnologija sa smanjenjem KPK od 91,0 %, SS od 99,4 % i obojenja od 80,0 %.

MBR efluent može se primijeniti kao tehnološka voda u tekstilnoj industriji. Međutim, ukoliko je potreban kvalitetniji efluent, odnosno permeat, mogu se primijeniti hibridni membranski procesi koji uključuju MBR kao predobradu UF, NF i RO.⁶⁵ Prema *Zahraa i Gzar (2019)*⁶⁶, hibridni postupak MBR-RO učinkovit je za oporabu TOV-a, što dokazuje smanjenje KPK i obojenja veće od 93,0 %. *Brik i sur. (2006)*⁶⁷ zaključili su da je MBR efluentima potrebna naknadna obrada ukoliko je cilj oporaba TOV-a. Utvrdili su da smanjenje KPK varira između 60,0 % i 95,0 %, a učinkovitost uklanjanja obojenja između 30,0 % i 99,5 %. *Cinperi i sur. (2019)*⁴⁹ proveli su pročišćavanje TOV-a s MBR, NF i RO pilot postrojenjima. MBR-om je smanjena mutnoća 99,0 %, SS 86,0 %, KPK 70,0 %, BPK₅ 74,0 % i obojenje 62,0 %. Hibridnim postupkom MBR-NF i MBR-RO permeat je dodatno obrađen te su utvrdili da obrađena TOV nije negativno utjecala na kvalitetu vunjenih tkanina. Čak je pokazano da je jakost boje povećana u nekim nijansama s efluentom MBR-a vjerojatno zbog zaostalih soli.

Dosad objavljeni radovi uglavnom su istraživali oporabu TOV-a hibridnim postupkom MBR-NF ili MBR-RO, no oporaba TOV-a MBR-UF hibridnim postupkom dosada je neistražena. UF membranski postupak zahtjeva niže tlakove od NF i RO i to je ono što ga čini prihvatljivijim za industriju jer niži tlakovi znače manje operativne troškove.

Stoga, specifični ciljevi ovog rada bili su:

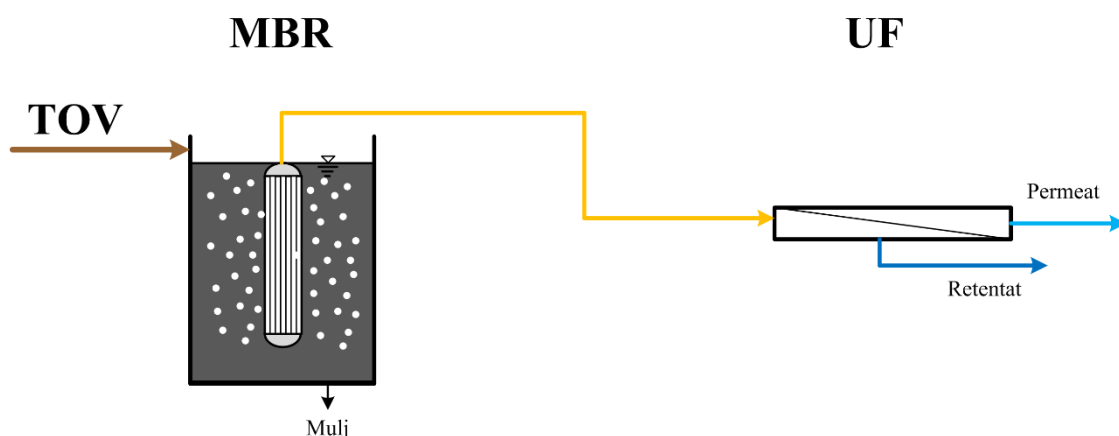
- i) obrada TOV-e hibridnim MBR-UF procesom i
- ii) oporaba TOV-e za mokre procese tekstilne industrije odnosno pranje, bojanje i bijeljenje.

S obzirom da ne postoje regulative o parametrima za oporabu TOV-a, permeati su testirani u postupcima pranja, bojanja i bijeljenja pletiva, a pletivo je analizirano prema ISO standardima za ispitivanje tekstila. Također, u ovom radu će se prikupiti novi i konkretniji podaci koji će pomoći u daljnjem razvijanju tehnologija obrade TOV-a i njenom uporabom u procesima proizvodnje tekstilne industrije kao što su pranje, bojanje i bijeljenje.

3. MATERIJALI I METODE

Tekstilna otpadna voda korištena u ovom radu je realan uzorak otpadne vode iz tekstilne industrije Galeb d.d., Omiš uzorkovana u egalizacijskom bazenu. Galeb d.d. proizvodi trikotažne odjevne predmete uglavnom bazirane na prirodnim (pamučnim) vlaknima. Voda se čuvala u plastičnim kanistrima, na hladnom mjestu (do 10 °C), te je uzorak prije obrade homogeniziran.

Tekstilna otpadna voda je u eksperimentalnom dijelu rada obrađena hibridnim postupkom koji čine MBR i UF membrana te je finalni permeat korišten u postupcima pranja, bojanja, i bijeljenja pletiva. Praćeni su fizikalno-kemijski parametri TOV-e (ulazna otopina), MBR efluenta i UF permeata te je ispitana kvaliteta pletiva nakon navedenih postupaka. Shema hibridnog postupka prikazan je na Slici 3.

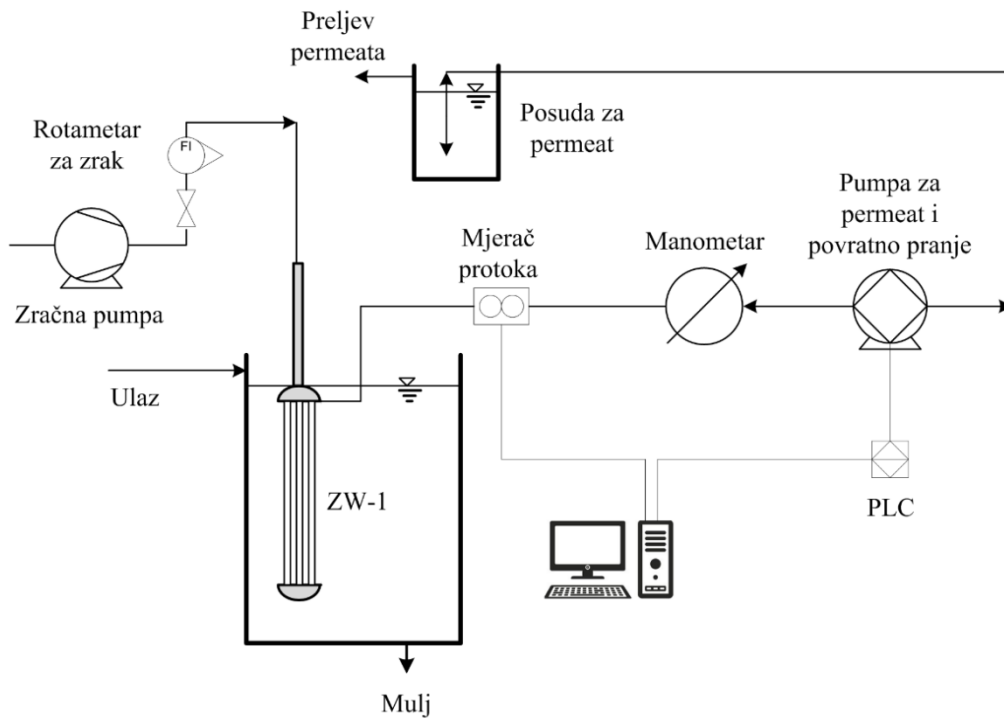


Slika 3. Shematski prikaz MBR-UF hibridnog postupka.

3.1. MBR uređaj za obradu TOV-e

Prva faza obrade TOV-e bila je prilagodba aktivnog mulja na TOV koja je trajala 2 tjedna s obzirom da je mulj dopremljen iz UPOV-a Čakovec. Slijedila je kontinuirana obrada TOV-e u laboratorijskom MBR uređaju prikazanom na Slici 4. i uvjeti rada (transmembranski tlak, fluks, vrijeme zadržavanja (engl. *hydraulic retention time*, HRT), koncentracija mulja (engl. *concentration of suspended solids in mixed liquor*, MLSS) i brzina upuhivanja zraka prikazani su u Tablici 2. Uređaj je opremljen sensorima za protok, temperaturu i razinu vode u reaktoru zbog održavanja konstantnog volumena reaktora od 5 L. Alpha Programming

(SW0D5-ALVLS-EU) sustavom (Mitsubishi Electric Corporation, Japan) prikupljani su podatci i nadziran je rad MBR-a.



Slika 4. Shematski prikaz laboratorijskog MBR-a.

MBR s uronjenim membranskim modulom, koristio je ZeeWeed 1 (ZW-1) membranu u obliku šupljih vlakana od proizvođača GE Water & Process Technologies (Mađarska). Nazivne karakteristike membrane definirane od strane proizvođača navedene su u Tablici 3. Praćenje efikasnosti obrade MBR-om provodilo se 4 tjedna te su svakodnevno određivani fizikalno-kemijski parametri ulazne vode i MBR permeata: pH, κ , mutnoća, SS, KPK, TOC, ukupni dušik (TN_b), obojenje izraženo spektralnim koeficijentom apsorpcije DFZ (njem. *DurchsichtsfarbZahl*) pri valnim duljinama od 436, 525, 620 nm te koncentracije Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} iona.

Tablica 2. Eksperimentalni uvjeti rada MBR-a.

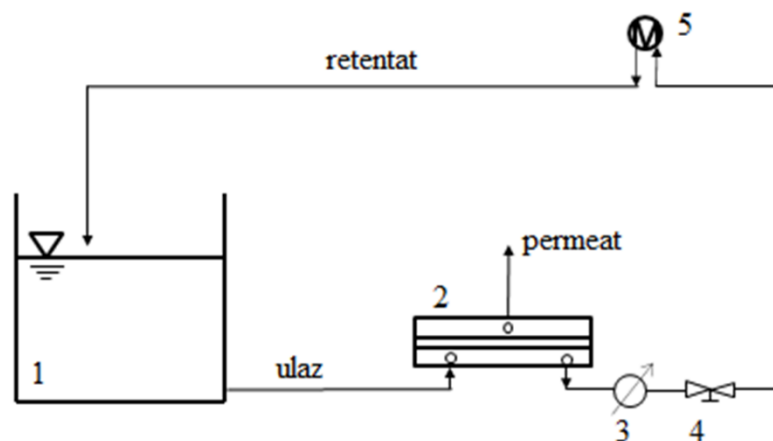
Transmembranski tlak, bar	-0,02
Fluks permeata, L/(m² h)	12,12 ± 3,51
HRT, h	7-12
MLSS, g/L	12,92 ± 1,57 g/L
Brzina upuhivanja zraka, L/min	20

Tablica 3. Nazivne karakteristike ZW-1 membrane od proizvođača.

Radni tlak, kPa	10-50
Maksimalna radna i temperatura čišćenja, °C	40
Dozvoljena pH vrijednost	5-9
Nazivna veličina pora, μm	0,02
Dozvoljena pH vrijednost prilikom čišćenja	2,0-10,5
Maksimum izloženosti OCl₂, mg/L	1000
Dozvoljen fluks, m³/dan	55-110
Materijal	Poli(viniliden-fluorid) (PVDF)
MWCO, Da	200 000
Ukupna površina, m²	0,046

3.2. UF uređaj za obradu TOV-e

UF laboratorijski uređaj za obradu TOV-e prikazan je na Slici 5. Sustav se sastoji od Sepa CF II ćelije (Sterlitech Corporation, SAD) s ukriženim tokom, Hydracell DO3SASGSSSCA (Wanner Engineering Inc., Minneapolis, MN, USA) dobavne pumpe i Danfoss XG10 izmjenjivača topline. Površina membrane iznosila je 138 cm².



- 1 – spremnik ulazne otopine, 2 – membranska ćelija
 3 – manometar, 4 – regulator tlaka
 5 – izmjenjivač topline

Slika 5. Shematski prikaz UF laboratorijskog uređaja za obradu TOV-e.

MBR efluent obrađen je na UF laboratorijskom uređaju s membranom u obliku ravne plahte (GH), proizvođača GE Water & Process Technologies (Nizozemska). Brzina cirkulacije MBR efluenta kroz membransku ćeliju iznosila je 3 L/min odnosno brzina strujanja je bila 0,75 m/s. Tijekom obrade, retentat se vraćao u spremnik ulazne otopine, a permeat se skupljao tako dugo dok se nije skupila dovoljna količina (3,5 L) koja se koristila za bojanje, bijeljenje i pranje pletiva. Nazivne karakteristike GH membrane definirane od strane proizvođača navedene su u Tablici 4.

Tablica 4. Nazivne karakteristike GH membrane.

Materijal	Poliamid
MWCO, Da	2000
Maksimalni radni tlak, bar	27
Dopuštena pH vrijednost	1-11
Tipičan fluks / tlak, L/(m² h) / bar	34,0/10

Prije obrade MBR efluenta, membrana je isprana s 3 L demineralizirane vode u svrhu uklanjanja konzervansa. Slijedila je stabilizacija protoka pri radnom tlaku od 10 bar tijekom 30 min. Obrada MBR efluenta provodila se pri tlaku od 10 bar, u trajanju od 4 do 4,5 h. Završni korak je pranje membrane demineraliziranom vodom u trajanju od 30 min. Protok se pratio

pomoću tehničke vage KERN 440-35A (Njemačka), dok je kompjuter bilježio masu svakih 10 sekundi.

3.3. Fizikalno-kemijske analize

Uzorci TOV-e, aktivnog mulja, MBR efluenta i UF permeata analizirani su u skladu sa standardnim metodama ispitivanja vode.⁶⁸ Turbidimetrom Turb 430 IR/Set (WTW, Njemačka) se određivala mutnoća, dok se multimetrom HandyLab 680 (SI Analytics, Njemačka) određivala električna provodnost, κ , ($\mu\text{S}/\text{cm}$) i pH vrijednost. Spektrofotometrom Hach Lange DR3900 (Njemačka) određivana je vrijednost KPK ($\text{mg O}_2/\text{L}$) i TN_b (mg/L). KPK se određivao na sljedeći način: u termostatu HT 200S (Hach Lange, Njemačka) provodila se digestija pri 170 °C tijekom 15 min u začepjenim kivetama, u kivete s otopinom namijenjenom za digestiju dodana su 2 mL uzorka. Na istom spektrofotometru se određivalo obojenje vode DFZ (m^{-1}) na temelju apsorbancija svjetlosti valnih duljina 436, 525, 620 nm. U skladu sa standardom DIN-38404/1 DFZ se računao prema jednadžbi (1):

$$DFZ = \frac{100 \cdot E(\lambda)}{2d}, (1/\text{m}) \quad (1)$$

gdje je $E(\lambda)$ je apsorbancija na određenoj valnoj duljini λ , a d debljina kivete (mm).⁶⁹

TN_b se također određivao na sličan način kao KPK, stavljajući uzorak s testnim otopinama u kivete, grijanjem na 170 °C te očitavanjem koncentracije na spektrofotometru nakon hlađenja. TOC-Vws (Shimadzu, Japan) je korišten za određivanje masene koncentracije ukupnog ugljika TC-a ($\text{mg C}/\text{L}$), ukupnog anorganskog ugljika IC-a ($\text{mg C}/\text{L}$) i TOC-a ($\text{mg C}/\text{L}$). Vrijednost TOC-a je izračunata kao razlika koncentracija TC i IC. Kontinuirano se određivala i masena koncentracija mulja i suspendiranih čestica. Provedena je vakuumska filtracija 20 mL uzorka aktivnog mulja, 10 mL TOV-e te 100 mL MBR efluenta. Filter papir Pall Corporation A/C Glass, 47 mm, korišten je za filtraciju aktivnog mulja i TOV-e, dok je za filtraciju suspendiranih čestica MBR efluenta korišten GH Polypro, 47 mm, 0,45 μm . Filter papir se prije filtracije pohranjivao u eksikatoru 1 h, nakon filtracije se sušio na 105 °C 1 h i na kraju se ponovno pohranjivao u eksikator također 1 h. Na ionskom kromatografu DIONEX ICS-3000 (ThermoFischerScientific, SAD) određivana je koncentracija kationa (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) te aniona (Cl^- i SO_4^{2-}). Tvrdoća vode izračunata je prema formuli (2) te je u Tablici 5 prikazana klasifikacija vode prema tvrdoći.⁷⁰

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

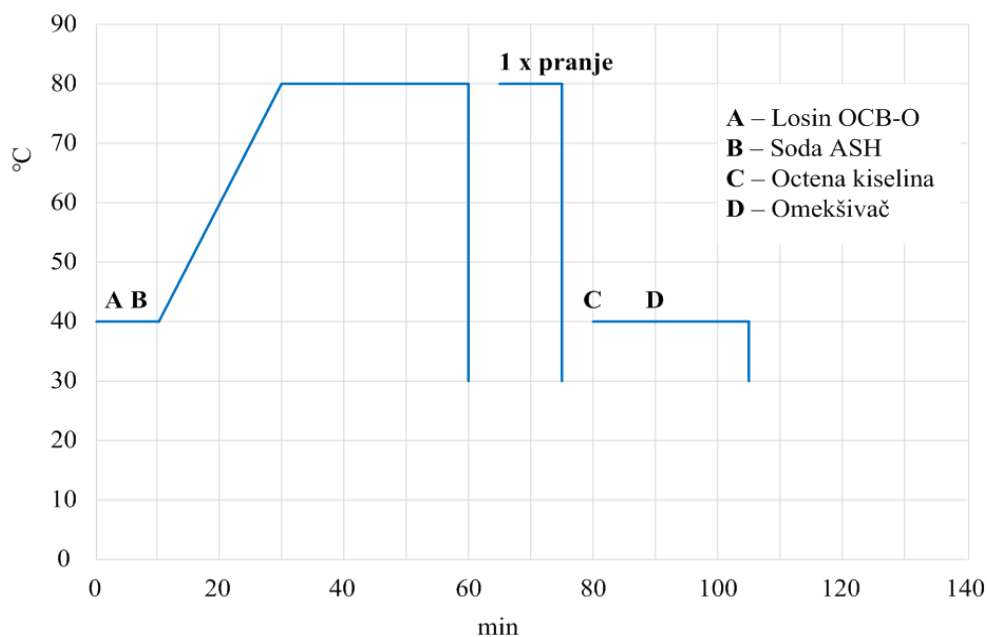
Tablica 5. Klasifikacija vode prema tvrdoći.⁷⁰

Tvrdoća, mg CaCO₃/L	Indikacija
0 - 60	Meka voda
60 - 120	Umjereno tvrda voda
120 - 180	Tvrda voda
> 180	Jako tvrda voda

3.4. Proces pranja uzorka pletiva

Za proces pranja korištena su dva uzorka pletiva. Prvi uzorak je opran vodovodnom vodom kao standardom (Uzorak SP) (voda korištena u postrojenju u mokrim procesima) i drugi uzorak je opran UF permeatom (Uzorak PP). Oprani uzorci su uspoređeni kako bi se odredila kvaliteta pletiva opranog permeatom. Uzorci pletiva kao i receptura za pranje bila je ista za vodovodnu vodu i za permeat. Postupak pranja je shematski prikazan na Slici 6., a uključivao je sljedeće korake:

- Svaki uzorak od 100 g pripremljen je i opran u isto vrijeme, a omjer pletiva i vode je bio 1:10.
- Pletivo i 2 g/L pomoćnog sredstva LOSIN OCB-O (Textilcolor AG), koji je korišten kao patentirani detergent, sredstvo za čišćenje i uklanjanje mrlja, stavljeni su u vodu i permeat prethodno zagrijanih na 40 °C. Pletivo je cirkuliralo u kupelji 5 min, a zatim je dodan 1 g/L SODA ASH (Velekem) u istu kupku. Cirkuliranje je nastavljeno 5 min, nakon čega je uslijedio porast temperature na 80 °C te još 30 min cirkulacije. Nakon ove faze, otopina za pranje je bačena i ulila se nova voda.
- Pletivo se pralo 10 min na 80 °C bez dodavanja pomoćnih sredstava nakon čega je opet slijedilo bacanje otopine.
- Nakon pranja slijedila je neutralizacija zagrijavanjem kupelji na 40 °C uz dodatak octene kiseline i cirkuliranje 10 min. Nakon podešavanja pH na 5,5-6, omekšivač (4 % od ukupne količine pletiva) je dodan u istu kupelj i cirkulacija je nastavljena 10 min.
- Oba uzorka su zatim sušena na temperaturi od 150 °C u sušioniku i kalandrirani u kalandreru na temperaturi od 100 °C.



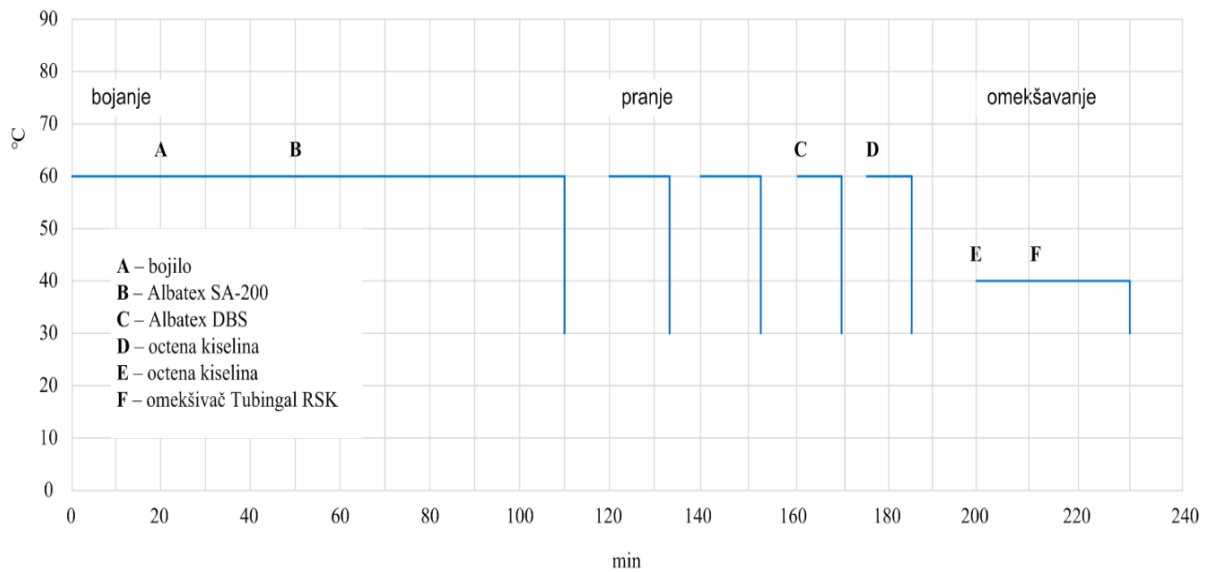
Slika 6. Shema procesa pranja pletiva vodovodnom vodom i UF permeatom.

3.5. Proces bojanja uzorka pletiva

Slično kao i kod procesa pranja, korištena su dva jednaka uzorka pletiva koja su obojana korištenjem vodovodne vode (standard) (Uzorak SBo) i UF permeata (Uzorak PBo) kako bi se mogli usporediti. Shema procesa bojanja prikazana je na Slici 7. Prateći isti postupak za oba uzorka pletiva, bojanje se provodilo na sljedeći način:

- Pripremljeni su uzorci pletiva od 43,86 g, a omjer prema vodi je bio 1:10.
- Potrebno je bilo zagrijati vodu s uzorkom na 60 °C, te je nakon 20 min dodano bojilo (1,41 % AVITERA *reactive yellow* (Huntsmann) i 3,3 % AVITERA *reactive red* (Huntsmann)). Uzorak je cirkulirao 30 min te je dodano 6,5 g/L pomoćne tvari ALBATEX SA-200 (Huntsmann). U takvoj kupelji je uzorak cirkulirao 1 h nakon čega je otopina za bojanje bačena.
- Uslijedilo je ispiranje vodom iste temperature (60 °C) bez pomoćnih tvari 12 min te izbacivanje otopine. Taj postupak je ponovljen dva puta.
- Ponovo je dodana voda zagrijana na 60 °C uz dodatak 1,5 g/L pomoćne tvari ALBATEX DBS (Huntsman) te je nakon 10 min cirkulacije otopina izbačena. Sličan postupak je ponovljen, ali uz dodatak 1 mL/L octene kiseline za neutralizaciju.
- Zadnja faza je uključivala mekšanje pletiva; voda zagrijana na 40 °C zajedno s octenom kiselinom je dodana u kupelj te je uzorak pletiva cirkulirao 10 min. Nakon toga je dodan

omekšivač TUBINGAL RSK (CHT), 4 % od količine pletiva, pa je voda nakon 20 min bačena, a uzorci su osušeni u sušioniku na 150 °C te kalandrirani.

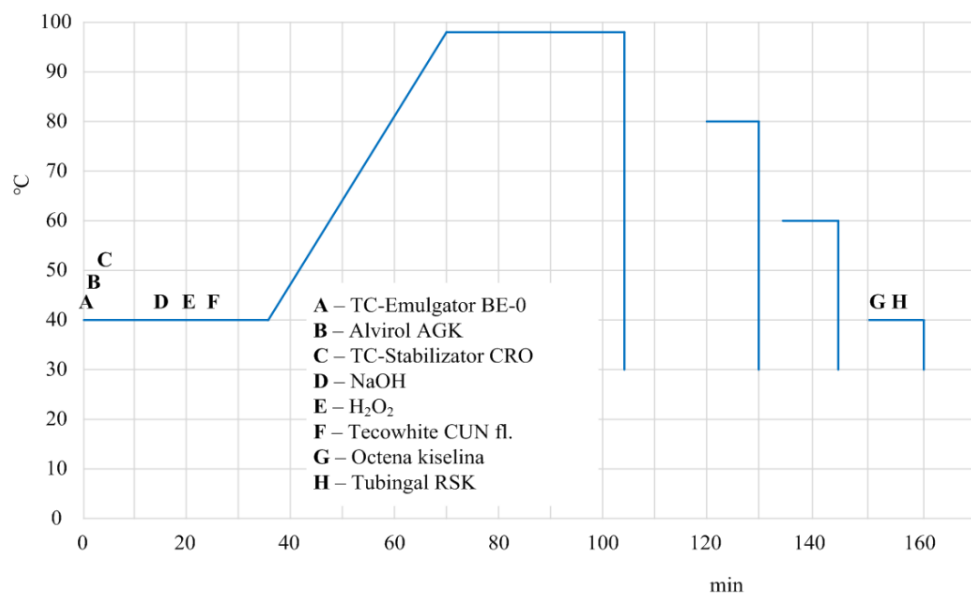


Slika 7. Shema procesa bojanja pletiva vodovodnom vodom i UF permeatom.

3.6. Proces bijeljenja uzorka pletiva

Za proces bijeljenja ponovno su uzeta dva jednaka uzorka pletiva iste mase i bijeljeni na isti način koristeći vodovodnu vodu (Uzorak SBi) i UF permeat (Uzorak PBi). Shema procesa je prikazana na Slici 8. Postupak je proveden na sljedeći način:

- Masa pletiva od 40 g dodana je u vodu u omjeru 1:10.
- Zagrijavanjem vode na 40 °C, dodane su sljedeće pomoćne tvari: 0,5 g/L TC-Emulgator BE-O, 0,5g/L ALVIROL AGK i 2 g/L TC-Stabilizatora CRO (Textilcolor) te su nakon 10 min dodane tvari za bijeljenje: 3,5 g/L natrijeve lužine (50 %), 10 mL/L vodikova peroksida (50 %) i 0,6 g/L TECOWHITE CUN fl (Textilcolor). Nakon toga je krenulo zagrijavanje kupelji do 98 °C gdje je uzorak cirkulirao 33 min te je otopina za bijeljenje bačena.
- Nadalje, dodana je voda temperature 80 °C kako bi se uzorak isprao te je bačena nakon 10 min. Postupak je ponovljen s vodom temperature 60 °C.
- Kao zadnji korak provedena je neutralizacija dodatkom 0,5 mL/L octene kiseline s vodom temperature 40 °C te 4 % od ukupne količine pletiva omekšivača TUBINGAL RSK (CHT). Nakon 10 min otopina je bačena, a uzorci osušeni na isti način kao prethodno te kalandrirani.



Slika 8. Shema procesa bijeljenja pletiva vodovodnom vodom i UF permeatom.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Fizikalno-kemijske karakteristike

U Tablici 6. navedeni su parametri sirove TOV-e kao srednje vrijednosti i standardne devijacije s obzirom da su navedeni parametri praćeni svakodnevno tijekom perioda od 4 tjedna. Vrijednosti parametara TOV-e nalaze se unutar raspona tipičnih vrijednosti navedenih u Tablici 1., uz odstupanje određenih parametara kao što su mutnoća, TOC i SS. To samo potvrđuje koliko su procesi tekstilne industrije specifični i varijabilni pa je prema tome vrlo teško dati općenitu karakterizaciju TOV-e. pH vrijednost vode (7,80) je uglavnom slična i konstantna. Vidljivo je da je u TOV-i prisutna značajna količina organske tvari na što ukazuju KPK (1690 ± 183 mg/L) i TOC ($593,4 \pm 80,38$ mg/L) što je i očekivano zbog korištenja raznih kemikalija i pomoćnih sredstava u procesima proizvodnje kao što su bojila, masti, voskovi i octena kiselina. Takve su vrijednosti primjećene kod *Lorena i sur.* (2011)⁶² i to kod TOV-e koja je okarakterizirana kao efluent bez slabo biorazgrađujućih produkata, što upućuje da bi se većina organske tvari mogla ukloniti/razgraditi u MBR-u. Također se može primijetiti i velika mutnoća vode (509 ± 163 NTU) što je direktna posljedica vrlo visoke koncentracije SS (256 ± 56 mg/L) čiji su uzrok netopljive čestice iz pletiva i vlakana ispranih u procesu pranja te otopljene organske i anorganske tvari. Slične vrijednosti SS-a (200-250 mg/L) zabilježene su i kod *Zahraa i sur.* (2011)⁶⁶, dok je u istom radu kao i kod mnogih drugih zabilježena mutnoća do 100 NTU, što su relativno male vrijednosti u odnosu na TOV-u u ovom radu s izmjerenih 509 NTU. Kod svih navedenih vrijednosti primjećuju se velike fluktuacije, a to može biti posljedica nedovoljne homogenizacije uzoraka za obradu te promjene samog sastava uzorka tijekom vremena stajanja. Velika električna provodnost, kao kod *Cinperi i sur.* (2019)⁴⁹ (prosječno 3,4 mS/cm), i velika tvrdoća vode (171 ± 13 mg CaCO₃/L) uzrokovane su korištenjem već navedenih anorganskih tvari kao što su Na₂CO₃ i Glauberova sol te korištenje tvrde vodovodne vode u procesima proizvodnje. Na prisutnost bojila u TOV-i ukazuje i prisutnost obojenja na svim valnim duljinama (436 nm 111 ± 19 ; 525 nm 85 ± 17 ; 620 nm 68 ± 15) te koncentracija TN_b ($46,78 \pm 5,75$ mg/L).

U svrhu uporabe TOV-e za procese pranja, bojanja i bijeljenja prvi korak obrade bio je MBR te su parametri MBR efluenta i faktori zadržavanja prikazani u Tablici 6. Obrada realne TOV-e s MBR-om pokazala se uspješnom prije svega u pogledu uklanjanja suspendiranih i organskih tvari te smanjenja mutnoće i obojenja. Suspendirane čestice su potpuno uklonjene (100 %), što je svakako utjecalo i na mutnoću, čije je uklanjanje također gotovo potpuno

(99,7±0,2 %). Glavnu ulogu u uklanjanju SS-a i smanjenju mutnoće imala je upravo UF membrana u MBR-u čime se potvrdila njezina glavna uloga, a to je uklanjanje koloida i SS-a. Nadalje, KPK (87,4 ± 4,2 %), TOC (81,7 ± 3,4 %) i TN_b (71,4 ± 13,0 %) su u velikom dijelu smanjeni zahvaljujući mikroorganizmima prisutnim u aktivnom mulju i visokoj koncentraciji mulja (12,92 ± 1,57 g/L) što su također potvrdili i *Deowan i sur. (2019)*⁵⁶ značajnim smanjenjem KPK (do 90,0 %). Bojila su također uklonjena što se vidi po obojenju MBR efluenta na trima valnim duljinama, odnosno, po uklanjanju od prosječno 94 %.

Tablica 6. Fizikalno-kemijski parametri TOV-e i MBR efluenta te faktori zadržavanja (*R*).

Parametar		TOV	MBR efluent	<i>R</i> /%
pH		7,80 ± 0,17	8,47 ± 0,06	-
κ , mS/cm		3,18 ± 0,15	3,21 ± 0,13	-1,0 ± 2,4
Mutnoća, NTU		509 ± 163	1,19 ± 0,50	99,7 ± 0,2
KPK, mg O ₂ /L		1690 ± 183	212 ± 71,7	87,4 ± 4,2
TOC, mg C/L		593,4 ± 80,38	107,51 ± 17,95	81,7 ± 3,4
DFZ, 1/m	436 nm	111 ± 19	6 ± 2	93,9 ± 3,5
	525 nm	85 ± 17	4 ± 1	94,9 ± 4,4
	620 nm	68 ± 15	3 ± 1	94,4 ± 5,1
SS, mg/L		265 ± 56,1	0,00 ± 0,00	100 ± 0,0
TN _b , mg N/L		46,8 ± 5,8	13,2 ± 5,8	71,4 ± 13,0
Cl ⁻ , mg/L		95 ± 61	95 ± 67	1,7 ± 11,9
SO ₄ ²⁻ , mg/L		909 ± 145	1078 ± 108	-21,5 ± 21,4
Na ⁺ , mg/L		175 ± 9	180 ± 8	-2,5 ± 2,5
K ⁺ , mg/L		123 ± 9	123 ± 9	0,1 ± 5,2
Mg ²⁺ , mg/L		14 ± 2	9 ± 2	33,3 ± 10,0
Ca ²⁺ , mg/L		46 ± 2	44 ± 2	5,3 ± 5,3
Tvrdoća vode, mg CaCO ₃ /L		171 ± 13	146 ± 9	14,2 ± 4,6

Veliko smanjenje obojenja primijećeno je kod *Albahnasawi i sur. (2020)*⁶⁰ (85,0 %) i kod *Yang i sur. (2020)*⁴⁷ (80,0 %). Električna provodnost MBR efluenta je čak blago povećana (-1,0 ± 2,4 %), što se može i zaključiti po vrlo malom uklanjanju iona Mg²⁺ (33,3 ± 10,0 %), Ca²⁺ (5,3 ± 5,3 %), Cl⁻ (1,7 ± 11,9 %), K⁺ (0,1 ± 5,2 %) te čak povećanjem koncentracije iona SO₄²⁻ (-

$21,5 \pm 21,4$ %) i Na^+ ($-2,5 \pm 2,5$ %). Ovakvi podaci za električnu provodnost i uklanjanje iona te malo smanjenje tvrdoće vode ($14,2 \pm 4,6$ %) očekivani su s obzirom da je prvi korak obrade bio MBR. Kao što je prije navedeno, MBR je kombinacija aktivnog mulja i UF membrane te se s tim postupcima ne može očekivati uklanjanje istih. Razlog je nemogućnost biološke razgradnje iona koji stvaraju visoku električnu provodnost te njihova mala veličina i nemogućnost zadržavanja UF membranom što su također dokazali i *Cinperi i sur. (2019)*⁴⁹. pH vrijednost je također blago povećana na $8,47 \pm 0,06$. Visoko uklanjanje SS pokazali su i *Yang i sur. (2020)*⁴⁷ ($> 99,0$ %), a vrlo dobri rezultati uklanjanja mutnoće dobiveni su kod *Zahraa i sur. (2011)*⁶⁶ ($97,0$ %) što čini MBR atraktivnom metodom zbog potpunog zadržavanja suspendiranih tvari i koloida. U oba eksperimenta korištene su UF membrane u obliku šupljih vlakana (ZW-1) sličnih karakteristika.

U Tablici 6 navedene su standardne devijacije TOV-e i MBR efluenta s obzirom da je rađeno kontinuirano kroz 4 tjedna. Kao što je prethodno navedeno, primijećene su velike fluktuacije TOV-e no međutim kod MBR efluenta fluktuacije su puno manje što pokazuje konstantnost kvalitete efluenta bez obzira na sastav ulazne otopine.

Ukoliko se obrađena TOV-a želi oporabiti za procese pranja, bojanja i bijeljenja MBR efluent je potrebno dodatno obraditi u svrhu zadovoljavanja kvalitete permeata za uporabu. Prije svega, to su svi parametri povezani s električnom provodnošću. Zbog navedenog je sljedeći korak obrade MBR efluenta UF membrana s MWCO 2 kDa (GH). GH membrana je odabrana zbog relativno niske MWCO vrijednosti te ju proizvođač deklarira kao membranu koja se koristi za smanjenje obojenja i TOC-a.

GH membranom obrađivan je MBR efluent, analiziran prije i nakon obrade. Iako se kao ulazna otopina za GH membranu koristio MBR efluent isti se ponovno analizirao zbog mogućih promjena sastava uzoraka tijekom kratke pohrane. Fizikalno-kemijski parametri tri ulaza (MBR efluenta) i tri UF permeata korištena u procesima bojanja, pranja i bijeljenja prikazani su u Tablici 7.

Tablica 7. Fizikalno-kemijski parametri ulaza (MBR efluent) i UF permeata korištenog za bojanje, pranje i bijeljenje.

Parametar	GH bojanje			GH pranje			GH bijeljenje			
	Ulaz	Permeat	R/%	Ulaz	Permeat	R/%	Ulaz	Permeat	R/%	
pH	8,64	8,78	-	8,76	8,92	-	8,65	8,65	-	
κ , mS/cm	3,19	1,79	43,9	3,22	1,835	43,0	3,18	1,843	42,0	
Mutnoća, NTU	2,30	0,58	74,8	2,81	0,57	79,7	1,38	0,59	57,3	
KPK, mg O ₂ /L	199	44,8	77,5	262	40,8	84,4	138	31,2	77,4	
TOC, mg C/L	98,0	22,4	77,1	119,8	66,3	44,7	101	47,3	53,4	
DFZ, 1/m	436 nm	4,9	2,3	53,1	5,9	0,5	91,5	7,6	2,2	71,1
	525 nm	3,1	1,5	51,6	3,6	0,3	91,7	4,5	1,2	73,3
	620 nm	2,9	1,0	65,5	3,0	0,2	93,3	3,6	0,8	77,8
TN _b , mg N/L	10,9	4,9	55,1	10,7	5,5	48,8	13,7	7,3	46,9	
Cl ⁻ , mg/L	68	62	8,8	66	51	22,7	68	53	22,1	
SO ₄ ²⁻ , mg/L	623	233	62,6	966	254	73,7	960	249	74,1	
Na ⁺ , mg/L	132	102	22,7	181	108	40,3	179	107	40,2	
K ⁺ , mg/L	94	72	23,4	128	73	43,0	127	71	44,1	
Mg ²⁺ , mg/L	10	5	50,0	10	6	40,0	10	5	50	
Ca ²⁺ , mg/L	46	14	70,0	47	13	72,3	47	14	70,2	
Tvrdoća vode, mg CaCO ₃ /L	153	56	63,4	157	56	64,3	157	55	65,0	

Iz rezultata je vidljivo da se dodatnom UF obradom kvaliteta permeata poboljšala u pogledu svih praćenih fizikalno-kemijskih parametara, osim pH vrijednosti koja se ne mijenja značajno. U prethodno navedenom, MBR-om je mutnoća uklonjena $99,7 \pm 0,2$ %, a s obzirom na vrijednosti mutnoće UF permeata, može se vidjeti da je GH membranom smanjena na 0,58 NTU. Iako se MBR pokazao uspješnim i kod smanjenja KPK, TOC-a i TN_b-a, dodatnom

obradom postignute su značajno niže vrijednosti što dokazuju vrijednosti uklanjanja kod permeata za bojanje, pranje i bijeljenje što su pokazali i *Buscio i sur. (2016)*⁷¹ postizanjem značajne vrijednosti uklanjanja KPK oko 90,0 % i uklanjanje bojila oko 96,0 %. Kod *Srivastava i sur. (2011)*⁷² je također primijećeno visoko smanjenje KPK (84,6 – 96,9 %) i obojenja (70,0 – 97,0 %) modificiranim PVDF UF membranama. Za razliku od MBR-a, GH membrana je smanjila vodljivost oko 43,0 % za sva tri ispitivana slučaja. Razlog tomu je MWCO GH membrane koja iznosi 2 kDa. Iz prikazanih rezultata u Tablici 7 primjećuje se da je najbolje uklanjanje (40 – 74 %) dvovalentnih iona (SO_4^{2-} , Mg^{2+} i Ca^{2+}) dok je za monovalentne ione (Cl^- , Na^+ , K^+) u rasponu od 8 % do 44 %. Prema *Guo i sur. (2001)*⁷³ monovalentni ioni se ne zadržavaju s UF membranom, za razliku od dvovalentnih iona. Razlog tomu su ili veće interakcije dvovalentnih iona s membranom, s obzirom na negativan naboj UF membrane, ili su dvovalentni ioni povezani s makromolekulama koloida te lakše uklonjeni. Dobiveni rezultati povezani s karakteristikama ispitivane membrane i matrice otopine pokazuju da su vrlo vjerojatno elektrostatsko odbijanje i efekt prosijavanja bili glavni mehanizmi.

Oscilacije se javljaju kod vrijednosti obojenja na trima valnim duljinama. Kod permeata za bojanje postignuto je smanjenje između 51,6 % i 65,5 %, permeata za pranje između 91,5 % i 93,3 %, a kod permeata za bijeljenje između 71,1 % i 77,8 %. Takve oscilacije u rezultatima su vjerojatno posljedica različitih vrijednosti ulaznih otopina s obzirom da koncentracija utječe na zadržavanje. Međutim, ukoliko se pogledaju vrijednosti obojenja pri ispitivanim valnim duljinama može se primijetiti da su praktički identične za permeat korišten za bojanje i bijeljenje, dok apsorbancije za permeat korišten za pranje pokazuju niže vrijednosti. Bez obzira na oscilacije i male razlike u obojenju može se zaključiti da je GH membrana uklonila obojenje na zadovoljavajućoj razini s obzirom da su svi permeati bili bezbojni. S obzirom na tvrdoću vode TOV-e i MBR efluenta (Tablica 6) klasificirani su kao tvrda voda dok je permeat GH membrane (Tablica 7) klasificiran kao meka voda. Razlog je uklanjanje Mg^{2+} (40 – 50 %) i Ca^{2+} (70 – 72 %) s GH membranom.

4.2. Primjena oporabljene TOV-e u procesima bojanja, pranja i bijeljenja









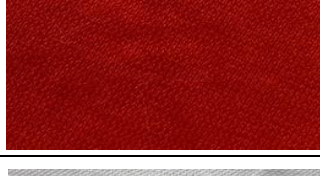





Dobiveni permeati GH membrane korišteni su za procese bojanja, pranja i bijeljenja pletiva. Nakon tih procesa provedena je analiza kvalitete pletiva koji su uspoređeni s kvalitetom pletiva nakon bojanja, pranja i bijeljenja vodovodnom vodom kao standardom. Vodovodna voda je korištena kao standard jer se ona koristi u tvornici Galeb d.d. Analiza je uključivala

ocjenjivanje postojanosti obojenja te spektrofotometrijsku analizu pletiva. Postojanost obojenja odnosi se na stupanj blijeđenja obojenog pletiva pod utjecajem vanjskih čimbenika (mehanički utjecaji, voda, visoke temperature, znojenje, itd) tijekom upotrebe.⁷⁴ Ocjenjivanje se provodilo na način da su uzorci testirani na znoj alkalni i kiseli, suho i mokro trljanje, pranje na 60 °C te peglanje na 150 °C, a postojanost obojenja se nakon navedenih testova ocjenjivala s ocjenama 1-5. Spektrofotometrijskom analizom određeni su parametri ΔE_{ab} – ukupna razlika između boje koja se mjeri i referentne (standardne) boje odnosno euklidska (kolorimetrijska) razlika, ΔL – razlika svjetline, ΔC – razlika zasićenja i ΔH – razlika tona, koji izražavaju dubinu boje pletiva. Vrijednosti ΔE_{ab} se mogu pojaviti u intervalu 0-100, ali granična vrijednost prihvatljivosti za tekstil je 1. U intervalu ΔE_{ab} od 0 do 1 promjena boje nije vidljiva ljudskim okom, dok vrijednosti 1-2 pokazuju da je promjena vidljiva pomnim promatranjem promatrača.⁷⁵ Određivani su i parametri Δa^* - (pozitivna vrijednost – uzorak je crveniji od standarda, negativna – uzorak je zeleniji od standarda) i Δb^* - (pozitivna vrijednost – uzorak je plaviji, negativna – uzorak je žući od standarda).⁷⁶

4.2.1. Analiza kvalitete pletiva nakon procesa bojanja

Nakon provedenog ispitivanja kvalitete pletiva, prikazana je usporedba uzoraka SBo i PBo u Tablici 8. Vizualni prikaz pokazuje da su uzorci isti/slični što je i potvrđeno ocjenama postojanosti obojenja u Tablici 9. Postojanost obojenja pletiva obojanog koristeći UF permeat pokazalo je zadovoljavajuće rezultate u usporedbi sa standardom. Kod ispitivanja mokrog trljanja uzorak PBo je čak pokazao bolju postojanost te je ocijenjen s pola ocjene više. Isti je slučaj u ispitivanju na suho peglanje gdje je također ocijenjen s 4-5 u odnosu na uzorak SBo s ocjenom 4. Iz ovih rezultata može se zaključiti da je dobiveni GH permeat prihvatljiv za korištenje u procesu bojanja u pogledu postojanosti obojenja. U Tablici 10 navedeni su rezultati spektrofotometrijske analize, a u Tablici 11 su prikazane izračunate ukupne razlike parametara koje ukazuju na razlike između uzoraka. Pozitivna vrijednost ΔL ukazuje na blago povećanu svjetlinu boje uzorka PBo u odnosu na SBo. Vrijednosti ΔH i ΔC označavaju male razlike u zasićenju odnosno tonu boje uzoraka. Negativna vrijednost Δa^* označava da je uzorak PBo blago zeleniji od SBo, dok pozitivna vrijednost Δb^* znači da je uzorak PBo plaviji od SBo. Prema svim razlikama čije se vrijednosti nalaze u intervalu 0-2 te prema ukupnoj razlici ΔE_{ab} vrijednosti 1,48 može se zaključiti da su razlike u prihvatljivim okvirima te je uzorak koji je obojan koristeći UF permeat zadovoljavajući.

Tablica 8. Postojanost obojenja pletiva nakon procesa bojanja.

Ispitivani parametri	Rezultati	
	Uzorak SBo	Uzorak PBo
Peglanje vlažno 110 °C		
Peglanje mokro 110 °C		
Znoj kiseli		
Znoj alkalni		
Pranje na 60 °C		
Suho trljanje		
Mokro trljanje		

Tablica 9. Ocjene postojanosti obojenja nakon procesa bojanja.

Ispitivani parametri	Rezultati	
	Uzorak SBo	Uzorak PBo
Znoj alkalni	4-5/4-5/4-5	4-5/4-5/4-5
Znoj kiseli	4-5/4-5/4-5	4-5/4-5/4-5
Suho trljanje	širina: 4-5 dužina: 4-5	širina: 4-5 dužina: 4-5
Mokro trljanje	širina: 4 dužina: 3-4	širina: 4 dužina: 4
Pranje na 60 °C	4-5/4-5/4-5	4-5/4-5/4-5
Peglanje 150 °C	suho: 4/4-5 vlažno: 4/4-5/4-5 mokro: 4/4-5/4-5	suho: 4-5/4-5 vlažno: 4/4-5/4-5 mokro: 4/4-5/4-5

Tablica 10. Rezultati spektrofotometrijske analize pletiva nakon procesa bojanja.

Naziv	L^*	a^*	b^*	C^*	H^*
Uzorak SBo	41,40	52,46	43,69	68,27	39,79
Uzorak PBo	41,95	51,68	44,82	68,41	40,94

Tablica 11. Ukupne razlike spektrofotometrijskih parametara nakon procesa bojanja.

ΔL	0,55
ΔC	0,14
ΔH	0,15
ΔE_{ab}	1,48
Δa^*	-0,78
Δb^*	1,13









4.2.2. Analiza kvalitete pletiva nakon procesa pranja

U Tablici 13 vizualno je prikazana postojanost obojenja uzoraka SP i PP. Može se zaključiti da nema razlike između uzoraka SP i PP na što ukazuju i ocjene prikazane u Tablici 12. Rezultati pokazuju da je uzorak PP pokazao istu postojanost kao SP kod testova trljanja, međutim ocijenjen je s pola ocjene manje kod ispitivanja znojenja i pranja na 60 °C. Također su primjetne varijacije u ocjenama kod peglanja – kod suhog peglanja uzorak PP se pokazao boljim, dok kod vlažnog i mokrog lošiji. U Tablici 14 prikazane su ukupne razlike spektrofotometrijskih parametara navedenih u Tablici 15. Iz prikazanog se vidi da je, kao i kod uzoraka iz procesa bojanja, uzorak PP blago svjetliji u odnosu na SP, te da su prisutne razlike u zasićenju i tonu boje. Negativne vrijednosti Δa^* i Δb^* pokazuju da je uzorak PP zeleniji i žući od standarda. Ukupna razlika obojenja ΔE_{ab} iznosi 1,26 što se nalazi unutar granica prihvatljivosti. Na osnovu toga može se zaključiti da se i uzorak koji je opran UF permeatom pokazao zadovoljavajućim.

Tablica 12. Rezultati postojanosti obojenja nakon procesa pranja.

Ispitivani parametri	Rezultati	
	Uzorak SP	Uzorak PP
Znoj alkalni	5/5/5	4-5/4-5/4-5
Znoj kiseli	5/5/5	4-5/4-5/4-5
Suho trljanje	širina: 5 dužina: 5	širina: 5 dužina: 5
Mokro trljanje	širina: 4-5 dužina: 4-5	širina: 4-5 dužina: 4-5
Pranje na 60 °C	5/5/5	4-5/4-5/4-5
Peglanje 150 °C	suho: 4/4-5 vlažno: 4-5/4-5/4-5 mokro: 4-5/4-5/4-5	suho: 4-5/4-5 vlažno: 4/4-5/4-5 mokro: 4/4-5/4-5

Tablica 13. Postojanost obojenja pletiva nakon procesa pranja.

Ispitivani parametri	Rezultati	
	Uzorak SP	Uzorak PP
Peglanje vlažno 110 °C		
Peglanje mokro 110 °C		
Znoj kiseli		
Znoj alkalni		
Pranje na 60 °C		
Suho trljanje		
Mokro trljanje		

Tablica 14. Rezultati spektrofotometrijske analize pletiva nakon procesa pranja.

Naziv	L^*	a^*	b^*	C^*	H^*
Uzorak SP	55,81	-0,37	-0,50	0,50	174,30
Uzorak PP	57,06	-0,25	0,39	0,46	173,79














Tablica 15. Ukupne razlike spektrofotometrijskih parametara nakon procesa pranja.

ΔL	1,25
ΔC	-0,04
ΔH	-0,51
ΔE_{ab}	1,26
Δa^*	-0,12
Δb^*	-0,11

4.2.3. Analiza kvalitete pletiva nakon procesa bijeljenja

U Tablici 16 prikazana je usporedba uzoraka SBi i PBi iz koje se vidi da su uzorci isti/slični. Ocjene postojanosti obojenja pletiva nakon procesa bijeljenja prikazani su u Tablici 17. Vidljivo je da uzorci SBi i PBi ne pokazuju nikakvo odstupanje u ocjenama, odnosno nema razlike u postojanosti obojenja između uzorka izbijeljenog koristeći vodovodnu vodu i uzorka izbijeljenog koristeći UF permeat. U Tablici 18 navedeni su rezultati spektrofotometrijske analize te izračunate ukupne razlike parametara u Tablici 19. Vidljivo je da je prisutna vrlo mala razlika u bjelini između SBi i PBi. To zaključujemo prema razlikama kod parametara ΔC i ΔH koje ukazuju na razliku zasićenja odnosno tona boje. Također se vidi da je uzorak PBi svjetliji (ΔL), a negativne vrijednosti Δa^* i Δb^* pokazuju da je uzorak PBi blago zeleniji te žući od SBi. Vrijednost ΔE_{ab} ukazuje na ukupnu razliku boje između SBi i PBi, a njena vrijednost iznosi 1,23. S obzirom da su prihvatljive razlike obojenja vrijednosti ispod 2, može se, kao i u prethodnim procesima, zaključiti da je uzorak izbijeljen UF permeatom zadovoljavajuće kvalitete.

Tablica 16. Postojanost obojenja pletiva nakon procesa bijeljenja.

Ispitivani parametri	Rezultati	
	Uzorak SBi	Uzorak PBi
Peglanje vlažno 110 °C		
Peglanje mokro 110 °C		
Znoj kiseli		
Znoj alkalni		
Pranje na 60 °C		
Suho trljanje		
Mokro trljanje		

*Uzorci slikani pod prirodnim svjetlom (postoje razlike u slikama)

Tablica 17. Rezultati postojanosti obojenja nakon procesa bijeljenja.

Ispitivani parametri	Rezultati	
	Uzorak SBi	Uzorak PBi
Znoj alkalni	5/5/5	5/5/5
Znoj kiseli	5/5/5	5/5/5
Suho trljanje	širina: 5 dužina: 5	širina: 5 dužina: 5
Mokro trljanje	širina: 5 dužina: 5	širina: 5 dužina: 5
Pranje na 60 °C	5/5/5	5/5/5
Peglanje 150 °C	suho: 4-5/5 vlažno: 4-5/5/5 mokro: 4-5/5/5	suho: 4-5/5 vlažno: 4-5/5/5 mokro: 4-5/5/5

Tablica 18. Rezultati spektrofotometrijske analize pletiva nakon procesa bijeljenja.

Naziv	L^*	a^*	b^*	C^*	H^*
Uzorak SBi	90,76	-0,77	-6,46	6,50	263,23
Uzorak PBi	91,89	-0,78	-6,95	7,00	263,61

Tablica 19. Ukupne razlike spektrofotometrijskih parametara nakon procesa bijeljenja.

ΔL	1,13
ΔC	0,50
ΔH	0,38
ΔE_{ab}	1,23
Δa^*	-0,01
Δb^*	-0,49

5. ZAKLJUČCI

U svrhu izrade ovoga rada provodila se uporaba tekstilne otpadne vode MBR-UF hibridnim postupkom za procese bojanja, pranja i bijeljenja.

Obrada realne tekstilne otpadne vode MBR-om pokazala se uspješnom što dokazuju i sljedeći rezultati: potpuno uklanjanje SS-a (100 %), uklanjanje mutnoće (99,7 %), KPK (87,4 %), TOC (81,7 %) i TN_b (71,4 %), pri valnoj duljini od 435 nm uklanjanje obojenja je od 111 1/m do 6 1/m, pri 525 nm od 85 1/m do 4 1/m i pri 620 nm od 68 1/m do 3 1/m. Međutim, MBR nije pogodan za uklanjanje iona što dokazuje blago povećana električna provodnost MBR efluenta (-1,0 %) i vrlo malo uklanjanje iona Mg²⁺ (33,3 %), Ca²⁺ (5,3 %), Cl⁻ (1,7 %), K⁺ (0,1 %) te čak povećanje koncentracije iona SO₄²⁻ (-21,5 %) i Na⁺ (-2,5 %).

MBR efluent dodatno je obrađen GH membranom što je dovelo do dodatnog snižavanja praćenih fizikalno-kemijskih parametara permeata. Mutnoća je smanjena 74,8 % kod permeata za bojanje, 79,7 % kod permeata za pranje i 57,3 % kod permeata za bijeljenje. Za razliku od MBR-a, GH membrana je znatno smanjila električnu provodnost za sva tri slučaja. Najuspješnija uklanjanja postignuta su za SO₄²⁻ (62,6 %, 73,7 % i 74,1 %) i Ca²⁺ ione (70,0 %, 72,3 % i 70,2 %), dok je za Cl⁻ ione ostvareno najlošije uklanjanje u sva tri permeata (8,8 %, 22,7 % i 22,1 %). Uklanjanje Mg²⁺ iona iz permeata za bojanje, pranje i bijeljenje je redom 50,0 %, 40,0 % i 50,0 %. Nešto lošija uklanjanja postignuta su za katione Na⁺ (22,7 %, 40,3 % i 40,2 %) i K⁺ (23,4 %, 43,0 % i 44,1 %). Znatno je smanjena i tvrdoća vode 63,4 %, 64,3 % i 65,0 %. GH membranom postignuto je smanjenje obojenja testiranom absorbancijom pri trima valnim duljinama (436 nm, 525 nm i 620 nm), kod permeata za bojanje uklonjeno je obojenje od 4,9 1/m do 2,3 1/m, od 3,1 1/m do 1,5 1/m i od 2,9 1/m do 1,0 1/m, kod permeata za pranje od 5,9 1/m do 0,5 1/m, od 3,6 1/m do 0,3 1/m i od 3,0 1/m do 0,2 1/m, a kod permeata za bijeljenje od 7,6 1/m do 2,2 1/m, od 4,5 1/m do 1,2 1/m i od 3,6 1/m do 0,8 1/m. Dodatno su smanjene i vrijednosti KPK (77,5 %, 84,4 % i 77,4 %), TOC (77,1 %, 44,7 % i 53,4 %) i TN_b (55,1 %, 48,8 % i 46,9 %). Iz navedenih rezultata može se zaključiti da je GH membrana pogodna za obradu MBR efluenta.

Analiza postojanosti obojenja pletiva nakon procesa bojanja pokazala je istu/bolju kvalitetu pletiva u usporedbi sa standardom te je spektrofotometrijskom analizom utvrđeno da su uzorci zadovoljavajući. Analiza postojanosti obojenja pletiva nakon procesa pranja pokazala je istu/lošiju (samo za pola ocjene) kvalitetu pletiva u usporedbi sa standardom te je spektrofotometrijskom analizom također utvrđeno da su uzorci zadovoljavajući. Analiza

postojanosti obojenja pletiva nakon procesa bijeljenja pokazala je istu kvalitetu pletiva u usporedbi sa standardom te je spektrofotometrijskom analizom utvrđeno da su uzorci zadovoljavajući. Na kraju, slijedom svega navedenog, može se zaključiti da je hibridni postupak MBR-UF pogodan za oporabu vode u procesima bojanja, pranja i bijeljenja tekstilne industrije.

6. ZAHVALE

Veliko hvala našem mentoru izv. prof. dr. sc. Davoru Dolaru na pruženoj prilici za rad i ukazanom povjerenju. Hvala asistentici Ivi Ćurić, mag. ing. cheming. na velikoj pomoći pri izradi ovog rada. Hvala oboma na neizmjerljivoj podršci, strpljenju, vrijednim savjetima i prenesenom znanju koje su nam nesebično pružali kroz cijeli naš rad. Hvala na ugodnoj radnoj atmosferi i na motivaciji u svakom segmentu izrade ovog rada.

Hvala Galeb d.d. na suradnji i uzorcima koji su analizirani u ovom radu.

Hvala Mirta-kontrol d.o.o. na analizama pletiva.

7. POPIS LITERATURE

1. Strunje, O. (2019). 'Voda kao prirodni resurs', Specijalistički diplomski stručni, Sveučilište u Zagrebu, Ekonomski fakultet
2. Narodne novine 91/2008 (6.8.2008.), Strategija upravljanja vodama, Zagreb
3. <https://www.svijet-kvalitete.com/index.php/okolis/3755-znacaj-vode-i-vodnih-resursa-za-opstanak-planet-e-zemlje> (pristup 6. lipnja 2021.)
4. Ellouze, E., Tahri, N., & Amar, R. B. (2012). Enhancement of textile wastewater treatment process using nanofiltration. *Desalination*, 286, 16-23.
5. Čavarović, N., & Karadakić, K., Oporaba komunalne otpadne vode za navodnjavanje MBR-NF/RO hibridnim postupkom, Rektorova nagrada 2018./2019.
6. Karthik, T., & Gopalakrishnan, D. (2014). Environmental analysis of textile value chain: an overview. *Roadmap to sustainable textiles and clothing*, 153-188.
7. Winkler, I. (2014). *The human right to water: Significance, legal status and implications for water allocation*. Bloomsbury Publishing.
8. Lu, X., Liu, L., Liu, R., & Chen, J. (2010). Textile wastewater reuse as an alternative water source for dyeing and finishing processes: A case study. *Desalination*, 258(1-3), 229-232.
9. <https://www.epa.gov/watersense/how-we-use-water> (pristup 26. travnja 2021.)
10. <https://ourworldindata.org/water-use-stress> (pristup 6. travnja 2021.)
11. <https://www.worldwildlife.org/threats/water-scarcity> (pristup 15. travnja 2021.)
12. United Nations Development Programme. 2018. *Nature for Water, Nature for Life: Nature-based solutions for achieving the Global Goals*. New York, USA: UNDP.
13. <https://www.masterclass.com/articles/water-conservation-explained#why-is-water-conservation-important> (pristup 6. travnja 2021.)
14. Kumm, M., Ward, P. J., de Moel, H., & Varis, O. (2010). Is physical water scarcity a new phenomenon? Global assessment of water shortage over the last two millennia. *Environmental Research Letters*, 5(3), 034006.

15. <https://www.futuredirections.org.au/publication/global-water-supply-and-demand-trends-point-towards-rising-water-insecurity/> (pristup 15. travnja 2021.)
16. <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/water-prices> (pristup 9. travnja 2021.)
17. Shertate, R. S., & Thorat, P. (2014). Biotransformation of textile dyes: a bioremedial aspect of marine environment. *American Journal of Environmental Sciences*, 10(5), 489-499.
18. Amar, N. B., Kechaou, N., Palmeri, J., Deratani, A., & Sghaier, A. (2009). Comparison of tertiary treatment by nanofiltration and reverse osmosis for water reuse in denim textile industry. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 111-117.
19. <https://www.lacsd.org/waterreuse/benefits.asp> (pristup 15. travnja 2021.)
20. <https://www.micronicsinc.com/filtration-news/advantages-of-recycling-wastewater/> (pristup 15. travnja 2021.)
21. <https://19january2017snapshot.epa.gov/www3/region9/water/recycling/> (pristup 15. travnja 2021.)
22. Khan, S., & Malik, A. (2014). Environmental and health effects of textile industry wastewater. In *Environmental deterioration and human health* (pp. 55-71). Springer, Dordrecht.
23. Barås, M. (2015). Assessing the environmental sustainability of an apparel supply chain: the development of a conceptual model based on a comparative study of preferred tools and actual practices, Magistarski rad, Royal Institute of Technology, Stockholm.
24. Sarayu, K., & Sandhya, S. (2012). Current technologies for biological treatment of textile wastewater—a review. *Applied biochemistry and biotechnology*, 167(3), 645-661.
25. Uddin, F. (2019). Introductory chapter: textile manufacturing processes. *Textile Manufacturing Processes*, 3.
26. Pang, Y. L., & Abdullah, A. Z. (2013). Current status of textile industry wastewater management and research progress in Malaysia: a review. *Clean–Soil, Air, Water*, 41(8), 751-764.
27. Shaikh, M. A. (2009). Water conservation in textile industry. *Pakistan Textile Journal*, 58(11), 48-51.

28. <https://textilelearner.net/water-consumption-in-textile-processing-industry/> (pristup 26. travnja 2021.)
29. Ćurić, I., Dolar, D., & Karadakić, K. (2021). Textile wastewater reusability in knitted fabric washing process using UF membrane technology. *Journal of Cleaner Production*, 126899.
30. Yaseen, D. A., & Scholz, M. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International journal of environmental science and technology*, 16(2), 1193-1226.
31. Ćurić, I., Dolar, D., & Karadakić, K. (2020). Uklanjanje bojila iz tekstilne otpadne vode ultrafiltracijskim membranama. *Kemija u industriji*, 69(13), 39-46.
32. Marcucci, M., Ciabatti, I., Matteucci, A., & Vernaglione, G. (2003). Membrane technologies applied to textile wastewater treatment. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 984(1), 53-64.
33. Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., & Pandit, A. B. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. *Journal of environmental management*, 182, 351-366.
34. Güyer, G. T., Nadeem, K., & Dizge, N. (2016). Recycling of pad-batch washing textile wastewater through advanced oxidation processes and its reusability assessment for Turkish textile industry. *Journal of Cleaner Production*, 139, 488-494.
35. Almazán-Sánchez, P. T., Linares-Hernández, I., Solache-Ríos, M. J., & Martínez-Miranda, V. (2016). Textile wastewater treatment using iron-modified clay and copper-modified carbon in batch and column systems. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(4), 100.
36. Bes-Piá, A., Mendoza-Roca, J. A., Alcaina-Miranda, M. I., Iborra-Clar, A., & Iborra-Clar, M. I. (2002). Reuse of wastewater of the textile industry after its treatment with a combination of physico-chemical treatment and membrane technologies. *Desalination*, 149(1-3), 169-174.
37. Alcaina-Miranda, M. I., Barredo-Damas, S., Bes-Piá, A., Iborra-Clar, M. I., Iborra-Clar, A., & Mendoza-Roca, J. A. (2009). Nanofiltration as a final step towards textile wastewater reclamation. *Desalination*, 240(1-3), 290-297.
38. De Florio, L., Giordano, A., & Mattioli, D. (2005). Nanofiltration of low-contaminated textile rinsing effluents for on-site treatment and reuse. *Desalination*, 181(1-3), 283-292.

39. Van der Bruggen, B., Boussu, K., De Vreese, I., Van Baelen, G., Willemse, F., Goedeme, D., & Colen, W. (2005). Industrial process water recycling: principles and examples. *Environmental progress*, 24(4), 417-425.
40. Ciardelli, G., & Ranieri, N. (2001). The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. *Water research*, 35(2), 567-572.
41. Siddique, K., Rizwan, M., Shahid, M. J., Ali, S., Ahmad, R., & Rizvi, H. (2017). Textile wastewater treatment options: a critical review. *Enhancing cleanup of environmental pollutants*, 183-207.
42. Tehrani-Bagha, A. R., Mahmoodi, N. M., & Menger, F. M. (2010). Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation. *Desalination*, 260(1-3), 34-38.
43. Vlyssides, A. G., Loizidou, M., Karlis, P. K., Zorpas, A. A., & Papaioannou, D. (1999). Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 70(1-2), 41-52.
44. Verma, A. K., Dash, R. R., & Bhunia, P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of environmental management*, 93(1), 154-168.
45. Muda, K., Aris, A., Salim, M. R., Ibrahim, Z., Yahya, A., van Loosdrecht, M. C., Ahmed, A., Nawahwi, M. Z. (2010). Development of granular sludge for textile wastewater treatment. *Water research*, 44(15), 4341-4350.
46. Hassan, M. A., Li, T. P., & Noor, Z. Z. (2009). Coagulation and flocculation treatment of wastewater in textile industry using chitosan. *Journal of chemical and natural Resources Engineering*, 4(1), 43-53.
47. Yang, X., López-Grimau, V., Vilaseca, M., & Crespi, M. (2020). Treatment of Textile Wastewater by CAS, MBR, and MBBR: A Comparative Study from Technical, Economic, and Environmental Perspectives. *Water*, 12(5), 1306.
48. Alinsafi, A., Da Motta, M., Le Bonté, S., Pons, M. N., & Benhammou, A. (2006). Effect of variability on the treatment of textile dyeing wastewater by activated sludge. *Dyes and Pigments*, 69(1-2), 31-39.

49. Cinperi, N. C., Ozturk, E., Yigit, N. O., & Kitis, M. (2019). Treatment of woolen textile wastewater using membrane bioreactor, nanofiltration and reverse osmosis for reuse in production processes. *Journal of cleaner production*, 223, 837-848.
50. Košutić, K., *Membranske tehnologije obrade vode, zbirka nastavnih tekstova*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, str. 18–19, 66–67.
51. Petrinić, I., & Hélix-Nielsen, C. (2014). Nove membranske tehnologije za obradu tekstilnih otpadnih voda i njihovu ponovnu uporabu. *Tekstil: Journal of Textile & Clothing Technology*, 63.
52. Koyuncu, I., & Güney, K. (2013). Membrane-Based Treatment of Textile Industry Wastewaters. *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, 1-12.
53. Debik, E., Kaykioglu, G., Coban, A., & Koyuncu, I. (2010). Reuse of anaerobically and aerobically pre-treated textile wastewater by UF and NF membranes. *Desalination*, 256(1-3), 174-180.
54. Fersi, C., Gzara, L., & Dhahbi, M. (2009). Flux decline study for textile wastewater treatment by membrane processes. *Desalination*, 244(1-3), 321-332.
55. Barredo-Damas, S., Alcaina-Miranda, M. I., Bes-Piá, A., Iborra-Clar, M. I., Iborra-Clar, A., & Mendoza-Roca, J. A. (2010). Ceramic membrane behavior in textile wastewater ultrafiltration. *Desalination*, 250(2), 623-628.
56. Deowan, S. A., Korejba, W., Hoinkis, J., Figoli, A., Drioli, E., Islam, R., & Jamal, L. (2019). Design and testing of a pilot-scale submerged membrane bioreactor (MBR) for textile wastewater treatment. *Applied Water Science*, 9(3), 1-7.
57. Bouhadjar, S. I., Deowan, S. A., Galiano, F., Figoli, A., Hoinkis, J., & Djennad, M. H. (2016). Performance of commercial membranes in a side-stream and submerged membrane bioreactor for model textile wastewater treatment. *Desalination and water treatment*, 57(12), 5275-5285.
58. Van der Roest, H. F., Lawrence, D. P., & Van Bentem, A. G. N. (2002). *Membrane bioreactors for municipal wastewater treatment*. IWA Publishing.
59. Erkan, H. S., Çağlak, A., Soysaloglu, A., Takatas, B., & Engin, G. O. (2020). Performance evaluation of conventional membrane bioreactor and moving bed membrane bioreactor for synthetic textile wastewater treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101631.

60. Albahnasawi, A., Yüksel, E., Eyvaz, M., Gürbulak, E., Polat, E., & Arslan, S. (2020). Performances of anoxic-aerobic membrane bioreactors for the treatment of real textile wastewater. *Global Nest Journal*, 22(1), 22-27.
61. Badani, Z., Ait-Amar, H., Si-Salah, A., Brik, M., & Fuchs, W. (2005). Treatment of textile waste water by membrane bioreactor and reuse. *Desalination*, 185(1-3), 411-417.
62. Lorena, S., Marti, C., & Roberto, S. (2011). Comparative study between activated sludge versus membrane bioreactor for textile wastewater. *Desalination and Water treatment*, 35(1-3), 101-109.
63. Luong, T. V., Schmidt, S., Deowan, S. A., Hoinkis, J., Figoli, A., & Galiano, F. (2016). Membrane bioreactor and promising application for textile industry in Vietnam. *Procedia CIRP*, 40, 419-424.
64. Spagni, A., Casu, S., & Grilli, S. (2012). Decolourisation of textile wastewater in a submerged anaerobic membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, 117, 180-185.
65. Hoinkis, J., Deowan, S. A., Panten, V., Figoli, A., Huang, R. R., & Drioli, E. (2012). Membrane bioreactor (MBR) technology—a promising approach for industrial water reuse. *Procedia Engineering*, 33, 234-241.
66. Zahraa, S. H., & Gzar, H. A. (2019, August). Evaluation of the performance of MBR-RO technology for treatment of textile wastewater and reuse. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 584, No. 1, p. 012049). IOP Publishing.
67. Brik, M., Schoeberl, P., Chamam, B., Braun, R., & Fuchs, W. (2006). Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor. *Process Biochemistry*, 41(8), 1751-1757.
68. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, 1995.
69. Żyła, R., Sójka-Ledakowicz, J., Stelmach, E., & Ledakowicz, S. (2006). Coupling of membrane filtration with biological methods for textile wastewater treatment. *Desalination*, 198(1-3), 316-325.
70. <https://www.lenntech.com/ro/water-hardness.htm> (pristup 30. svibnja 2021.)

71. Buscio, V., Crespi, M., & Gutiérrez-Bouzán, C. (2016). Application of PVDF ultrafiltration membranes to treat and reuse textile wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 57(18), 8090-8096.
72. Srivastava, H. P., Arthanareeswaran, G., Anantharaman, N., & Starov, V. M. (2011). Performance of modified poly (vinylidene fluoride) membrane for textile wastewater ultrafiltration. *Desalination*, 282, 87-94.
73. Guo, L., Hunt, B. J., & Santschi, P. H. (2001). Ultrafiltration behavior of major ions (Na, Ca, Mg, F, Cl, and SO₄) in natural waters. *Water Research*, 35(6), 1500-1508.
74. <https://www.testertextile.com/standards-and-testing-for-colour-fastness-of-textiles/> (pristup 30. svibnja 2021.)
75. Nadeem, K., Guyer, G. T., Keskinler, B., & Dizge, N. (2019). Investigation of segregated wastewater streams reusability with membrane process for textile industry. *Journal of Cleaner Production*, 228, 1437-1445.
76. <https://support.hunterlab.com/hc/en-us/articles/203023559-Brief-Explanation-of-delta-E-or-delta-E-> (pristup 30. svibnja 2021.)

8. SAŽETAK

Autori: Petra Ivanković, Ines Pehar

Naslov rada: Oporaba tekstilne otpadne vode za procese bojanja, pranja i bijeljenja MBR-UF hibridnim postupkom

Voda je prirodni resurs koji je ograničen, a potražnja za njom iz dana u dan raste. Veliki potrošači vode kao što je tekstilna industrija nastoje umanjiti svoj utjecaj na okoliš u pogledu minimiziranja crpljenja čiste vode iz prirodnih izvora te smanjenja zagađenja okoliša tekstilnom otpadnom vodom (TOV). Oporaba TOV-e se pokazala kao atraktivna opcija kojom bi se ti ciljevi mogli postići. Provedba iste hibridnim postupkom membranskim bioreaktorom (MBR) te ultrafiltracijom (UF) u cilju daljnjeg korištenja u procesima tekstilne industrije opisana je u ovom radu.

MBR - UF hibridni postupak se pokazao vrlo uspješnim u pročišćavanju TOV-e. Membranski bioreaktor je u zadovoljavajućoj mjeri uklonio prisutne organske tvari na što ukazuju visoko uklanjanje kemijske potrošnje kisika, ukupnog organskog ugljika i ukupnog dušika te suspendiranih tvari i mutnoće. Daljnja obrada UF GH membranom je dodatno poboljšala kvalitetu permeata smanjivši vodljivost i obojenje te je na kraju dobiveni permeat bio bezbojan te je klasificiran kao meka voda.

Permeat je dalje korišten u procesima bojanja, pranja i bijeljenja pletiva te su usporedno s istim provedeni isti procesi s vodovodnom vodom kao standardom kako bi se kvaliteta pletiva mogla usporediti s obzirom da ne postoje kriteriji kvalitete oporabljene vode u tekstilnoj industriji koje bi permeat trebao zadovoljiti. Analizirana je postojanost obojenja pletiva te su određeni spektrofotometrijski parametri. Prema dobivenim rezultatima i ocjenama zaključeno je da je pletivo nakon procesa u kojima je korišten GH permeat imao zadovoljavajuću kvalitetu te da je uporaba vode hibridnim postupkom MBR - UF bila uspješna za daljnju primjenu u procesima bojanja, pranja i bijeljenja.

Ključne riječi: tekstilna otpadna voda, uporaba, membranski bioreaktor, ultrafiltracija

9. SUMMARY

Authors: Petra Ivanković, Ines Pehar

Title: Textile wastewater reuse for washing, dyeing, and bleaching processes using the hybrid MBR-UF treatment

Water is a limited natural resource and the demand for clean water is growing daily. Large water users such as the textile industry are trying to reduce their impact on the environment in a way that minimizes the extraction of clean water from natural sources and reduces pollution from textile wastewater (TWW). Reuse of TWW has proven to be an attractive option to achieve these goals. The implementation of a hybrid membrane bioreactor (MBR) and ultrafiltration (UF) treatment with the aim of reusing TWW in textile industry processes is described in this study.

The MBR-UF proved to be very successful in the treatment of TWW. The MBR removed organic compounds to a satisfactory extent as evidenced by high values of chemical oxygen demand, total organic carbon, total nitrogen, suspended solids, and turbidity removal. Further treatment with UF GH membrane additionally improved the permeate quality by reducing conductivity and color. At the end of the treatment, the permeate was completely colorless and was classified as soft water.

The permeate was further used for dyeing, washing, and bleaching of knitted fabrics, while in parallel the same processes were carried out using tap water as a standard of comparison, since there are no criteria for reused water in the textile industry that the permeate should meet. The color fastness of the knitted fabric was analyzed and spectrophotometric parameters were determined. According to the results and scores obtained, the conclusion was that the quality of the knitted fabric after the GH permeate utilization processes was satisfactory and the water reuse by the hybrid MBR-UF treatment for further use in dyeing, washing, and bleaching processes was successful.

Key words: textile wastewater, reuse, membrane bioreactor, ultrafiltration

10. ŽIVOTOPISI

Petra Ivanković je rođena u Mostaru u Bosni i Hercegovini 26. travnja 1999. godine. Osnovnu školu je završila u Čitluku 2013. godine, a potom je upisala opću gimnaziju u Srednjoj školi dr. fra Slavka Barbarića u Čitluku, koju je završila 2017. godine. Te godine upisuje prvu godinu na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo. Završava ga 2020. godine obranom završnog rada na temu „Proizvodni objekti u sustavu jamstva podrijetla električne energije u Hrvatskoj“ čime je stekla titulu sveučilišna prvostupnica inženjerka kemijskog inženjerstva. Iste godine upisuje diplomski studij Kemijsko inženjerstvo i odabire modul Kemijske tehnologije i proizvodi. Stručnu praksu je odradila u DugaTehni u Čitluku. Govori engleski jezik.

Ines Pehar rođena je u Coneglianu u Italiji 16. studenog 1998. godine. Osnovnu i glazbenu školu završila je u Čitluku u Bosni i Hercegovini 2013. Nakon toga upisuje opću gimnaziju u Srednjoj školi dr. fra Slavka Barbarića također u Čitluku, koju završava 2017. godine. Iste godine upisuje preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Hrvatska. Studij završava 2020. godine obranom završnog rada na temu „Podzemna skladišta prirodnog plina u jugoistočnoj Europi“ čime je stekla titulu sveučilišna prvostupnica inženjerka kemijskog inženjerstva. Te godine upisuje diplomski studij Kemijsko inženjerstvo i odabire modul Kemijsko inženjerstvo u zaštiti okoliša. Stručnu praksu je odradila u DugaTehni u Čitluku. Govori engleski i talijanski jezik.