

## Nove membranske tehnologije za obradu tekstilnih otpadnih voda i njihovu ponovnu uporabu

Doc.dr.sc. **Irena Petrinić**, dipl. ing.<sup>1</sup>

Prof.dr.sc. **Claus Hélix-Nielsen**, dipl. ing.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

Maribor, Slovenija

<sup>2</sup>Technical University of Denmark, Department of Environmental Engineering

Kgs. Lyngby, Danska

e-mail: irena.petrinic@um.si

Prispjelo 20.3.2014.

UDK 677:628.3/54:532.71

Pregled

*Tekstilne otpadne vode radi kompleksnog sastava i prisutnih reaktivnih komponenti predstavljaju izazov u obradi membranskom separacijom. U ovom radu su opisane tekstilne otpadne vode i mogućnosti povrata pri čemu je začepeljivanje membrana istaknuto kao ključni parametar. Prikazani su membranski bioreaktori (MBR) i membrane za osmozu (FO), koje su interesantne radi slabe sklonosti začepeljivanju, čime mogu biti dopuna postojećim metodama. Dodatno se ističe razvoj i perspektive biomimetičkih akvaporin membrana i osmotskih membranskih bioreaktora (OMBR).*

**Ključne riječi:** membrane, tekstilne otpadne vode, osmoza, biomimetika

### 1. Uvod

Obrade tekstila su kompleksne, npr. proces škrobljenja uključuje različite vrste vodotopljivih polimera, modifikirani škrob, polivinil alkohol (PVA), karboksimetil celulozu (CMC) i akrilate koji učvršćuju pređu prije procesa tkanja. Natrijev hidroksid se primjenjuje u procesima iskuhavanja, bijeljenja i mercerizacije pamuka (osigurava sjaj i čvrstoću). Kiselina se primjenjuje u procesu karbonizacije primjesa na vuni, bojadisanju i oplemenjivanju. Stoga, zagađivači otpadnih voda potječu od sirove tkanine i širokog spektra aditiva za finalne proizvode. U obradi tekstilnih otpadnih voda je stoga potrebno uzeti u obzir prisutnost zagađivača, brojne biološki nerazgradljive visoko postojane organske spojeve, poput organskih rekalcitranta, bojila, toksičnih i inhibirajućih tvari, tenzida, spojeva na bazi klora (AOX), pa i pesticide

koji se primijenjuju u specijalnim obradama protiv insekata [1].

Emisija organskih tvari opterećuje tekstilne otpadne vode za koje je potrebno primijeniti biološke procese obrade. Međutim, uvođenje učinkovitih i održivih tehnika recikliranja u ovaj sektor često sprečavaju zaostala bojila i rekalcitranti organskih spojeva. Tenzidi u pravilu sačinjavaju jednu od glavnih kemijskih frakcija koje opterećuju tekstilne otpadne vode [2]. Neionski tenzidi se često koriste u procesima predobrade, npr. iskuhavanje, pranje i mercerizacija u svrhu kvalitetnije pripreme tekstilnih materijala za proces bojadisanja. U ovim procesima se primjenjuju u visokim koncentracijama čime opterećuju sustav otpadnih voda čineći 30 % ukupnog KPK opterećenja. Tenzidi mogu imati štetan učinak na okoliš, posebice na organizme, uglavnom radi njihove

toksičnosti i povećanja topljivosti drugih organskih spojeva, npr. pesticida. Tenzidi u vodenim otopinama tvore micelle. Obzirom na slabu biološku razgradljivost, a ponekad čak i toksičnost komponenti tekstilnih otpadnih voda potrebno je primijeniti napredne procese. Ukoliko je cilj povrat obrađene vode onda je potrebno u potpunosti ukloniti organske tvari i postići potpuno obezbojenje. Voda ima dvostruku ulogu u procesu bojadisanja i tiska, primarno osigurava prijenos bojila na vlakno i sekundarno se koristi za uklanjanje suvišne količine bojila s obrađenih tekstilija.

Unutar ukupne količine svih bojadisanih/tiskanih tekstilnih materijala, celulozna vlakna se ističu kao najznačajnija, pri čemu se više od 50 % celuloznih vlakana bojadiše reaktivnim bojilima. Preko 80 tis. t reaktivnih bojila se proizvodi i primjenjuje

godišnje, temeljem čega je moguće procijeniti ukupno zagađenje od njihove primjene [3]. Ona se dobro apsorbiraju na celulozna vlakna, po mogućnosti na visokim temperaturama, ali hidrolizirano bojilo je potrebno isprati što zahtijeva veliku potrošnju vode. Na žalost, reaktivna bojila su nepovoljna s ekološkog stajališta, prvenstveno zbog jakog obojenja otpadnih voda i sadržaja visokih koncentracija soli, koji utječu na visoke KPK i BPK<sub>5</sub> vrijednosti [3].

Posebno problematična skupina su azo bojila koja sadrže -N=N- skupinu, čiji metaboliti mogu biti kancerogeni i mutageni [4-7]. Azo bojila koja se koriste u tekstilnoj industriji pripadaju skupinama reaktivnih, kiselih i direktnih bojila [8]. Ona su aromatski spojevi koja čine najveću i najrazličitiju skupinu sintetskih bojila u otpadnim vodama tekstilne, grafičke, prehrambene i kozmetičke industrije.

## 2. Problematika obrade tekstilnih otpadnih voda

Ključni faktori koji utječu na obradu tekstilnih otpadnih voda su ukupne suspendirane tvari (TSS), zamućenje, boja i nerazgradljive tvari. Stoga, napredni procesi obrade trebaju poboljšati kvalitetu obrađenih otpadnih voda prema kriterijima za ponovnu uporabu [9, 10]. Istraživane su mnoge metode i postupci obrade uključivši: 1) obradu primjenom vapna i stipse (ova metoda generira velike količine štetnog mulja i neučinkovita je u uklanjanju obojenja, TSS, BPK<sub>5</sub> i KPK; 2) biološka obrada s aeracijom s ciljem smanjivanja BPK<sub>5</sub> i KPK; 3) kloriranje, npr. pomoću natrijevog hipoklorita (NaOCl), koji učinkovito djeluje na amino skupine bojila i razara obojenje. Ova metoda snižava BPK<sub>5</sub> i KPK, ali generira organske kloride, koji su potencijalno kancerogeni i ekološki neprihvatljivi; 4) ozonizacija s ili bez UV zračenja i 5) sorpcija H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe(II) soli i kukurbituril. Ostale fizikalne i ke-

mijske metode uključuju adsorpciju (preko aktivnog ugljena, treseta, piljevine, pepela [11] i silika-gela), ionsku izmjenu (za kationska i anionska bojila), zračenje snopa elektrona (u kombinaciji s oksidacijom) i eletrokinetičku koagulaciju (pomoću dodanih spojeva željeza, željezovog sulfata ili klorida) [12].

Literaturni podaci pokazuju da membranski sustavi, unutar sustava za obradu-recikliranje, smanjuju troškove obrade voda kroz povrat i ponovnu uporabu kemikalija i vode [13]. Membranski procesi se kategoriziraju prema veličini pora, 'cut-off' vrijednosti u Da (Daltoni) i tlaku pri kojem membrane rade. Ove kategorije su u međusobnom ovisnom odnosu, npr. ako se veličina pora smanjuje ili se smanjuje molekularna 'cut-off', ukoliko se želi zadržati isti protok, tlak koji djeluje na membranu se povećava [14]. Membranski separacijski procesi, gdje je voda permeat, može se kategorizirati prema veličini pora u četiri skupine. Ove kategorije, slijedom od najmanjih do najvećih pora su reverzna osmoza (RO), nanofiltracija (NF), ultrafiltracija (UF) i mikrofiltracija (MF). Odabir membranske tehnologije za takve otpadne vode ovisi o troškovima izbalansiranim između protoka vode i zadržavanja otopljene tvari [15-19].

## 3. Membranska filtracija u obradi tekstilnih otpadnih voda

Membranski procesi omogućavaju separaciju hidroliziranih bojila i pomoćnih sredstava, što dovodi do smanjenja obojenosti. Posljednjih nekoliko godina, tehnička i ekonomska unaprjeđenja membranskih procesa su uvjetovala brojne prednosti ovih procesa u odnosu na konvencionalne procese [20-22]. Najznačajniji ishod membranske obrade je vrhunska kvaliteta pročišćene vode koja se postiže dodatkom nekolicine kemikalija. Dodatno, membranska postrojenja mogu biti znatno manja nego postrojenja za konven-

cionalnu obradu otpadnih voda, a uz to je još moguća eliminacija nekih procesa, npr. razbistravanje.

Ultrafiltracijske membrane su uspješno primjenjivane u brojnim industrijama. Unatoč toj činjenici, nisu prihvaćene za široku primjenu u tekstilnoj industriji jer ne mogu uspješno ukloniti bojila manjih veličina molekula. Poboljšanu primjenu UF membrana za uklanjanje bojila je mogući postići micelama [23-25] ali načelno raspon od 30 do 90 % odbijanja onemogućava direktnu primjenu UF membrana, a daljnja filtracija se nastavlja RO ili NF membranama. Problem začepljivanja RO membrana je rezultat slabog protoka uvjetovanog gustoćom polimerne membrane i slabe separacije. One postaju manje učinkovite kad osmotski tlak, uvjetovan visokim koncentracijama soli u otpadnoj vodi, postane previsok za dobivanje odgovarajućeg transmembranskog protoka permeata, bez primjene višeg transmembranskog hidrauličkog tlaka. U ovoj situaciji NF je moguća alternativa jer održava visoki stupanj odbijanja bojila iako je odbijanje elektrolita slabije.

NF membrane su korištene u povratu soli iz procesa bojadisanja [26-31], gdje elektrolit prolazi kroz membranu, a bojila se odbijaju. Ovo načelo zahtijeva uporabu dovoljno malih čestica elektrolita. Npr. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> koji se često koristi kao elektrolit se odbija, čime se ograničava primjenjivost NF membrana. Također je potrebno uzeti u obzir da standardni elektroliti, poput NaCl, nisu skupi produkti. NF procesi za obradu miješanih otpadnih tokova iz procesa bojadisanja reaktivnim bojilima se provode na način da se retentat dalje obrađuje u mokrom oksidacijskom procesu. Učinkovita desalinacija retentata pomoću NF membrane je poželjna radi smanjenja rizika od korozije u mokrim oksidacijskim procesima. Učinkovitost zadržavanja bojila od NF može se postići sve do 99 % uz protok 64 L/m<sup>2</sup>h [32].

RO membrane se također primjenjuju za tekstilne otpadne vode [33]. Jedan primjer je kombinacija RO membrana projektiranih za slankaste vode i desalinaciju morske vode [34]. Za slankaste vode RO membrane se koriste u prvom koraku i za morsku vodu se također koriste RO membrane u drugom koraku. Na ovaj način retentat se reciklira u drugoj fazi uz visok povrat vode, pri čemu je potrebno održavati visoku brzinu protoka radi smanjivanja tendencije začepljivanja. Primjenom ove dvije faze RO procesa postiže se povrat vode od 85 do 95 % uz prosječni protok permeata od 15 L/m<sup>2</sup>h.

U komparativnoj studiji [35] su provedene pilot probe obrade otpadne vode iz procesa pranja nakon procesa bojadisanja reaktivnim bojilima pomoću UF, NF i RO. UF membranska obrada je dala obojen permeat; NF membranska obrada je učinkovito obezbojila permeat s protokom od 70 L/m<sup>2</sup>h pri 10 bara. Obje RO membrane su obezbojile i desalinizirale otpadnu vodu. Zanimljivo je da je zadržavanje reaktivnih bojila bilo nešto manje nego u NF procesu unatoč primjeni finije RO membrane (većeg broja otvora po jedinici površine). Ozbiljan problem začepljivanja membrana je posljedica obrade kompleksnih otpadnih voda koje sadrže disperzna i reaktivna bojila.

#### 4. Tehnologija membranskog bioreaktora (MBR)

Bojila su radi svojih kompleksnih struktura otporna (postojana) na svjetlo, vodu i većinu kemikalija. Pri obezbojavanju voda kontaminiranih s organskim zagađivalima dolazi do redukcije -C=C- i -N=N- veza i heterocikličkih/aromatskih prstenova [36]. Azo (-N=N-) kao i sulfo (-SO<sub>3</sub>) skupine su elektron akceptori i stoga generiraju manjak elektrona unutar molekule spojeva, čineći ih manje osjetljivim prema oksidativnom katabolizmu pomoću aerobnih bakterija [8]. Ovo iziskuje razvoj no-

vih metoda u primjeni anaerobnih bakterija i membranskih tehnologija, pri čemu je koncept anaerobnih membranskih bioreaktora najzanimljiviji.

Tradicionalni aerobni/anaerobni procesi aktiviranja mulja ili aerobni procesi za biofilm se radi jednostavnosti i niske cijene koriste u cijelom svijetu. Nedostaci ovog procesa su sljedeći: 1) niska biorazgradljivost pod aerobnim uvjetima koji ograničavaju primjenu aerobnih bioloških procesa za obradu tekstilnih otpadnih voda i 2) dulje hidrauličko vrijeme zadržavanja ili potreba za većim aerobnim spremnicima. Aromatski amini, metaboliti su toksičniji nego bojila, stoga je potrebno provesti dvofazni biološki proces za obradu tekstilnih otpadnih voda budući da ona sadrži reaktivna bojila. Dvofazni biološki proces bi trebao imati anaerobni i aerobni reaktor u nizu za mineralizaciju ksenobiotičkih azo spojeva [5-8].

MBR tehnologija je metoda biološke obrade prirasta suspendiranog aktivnog mulja i filtracije preko porozne membrane, npr. mikrofiltracije (MF) ili ultrafiltracije (UF) za odvajanje krute faze od tekuće. Dva oblika MBR tehnologije se primjenjuju u obradi otpadnih voda: vanjski oblik pri čemu se odvajanje pomoću membrana odvija nakon MBR-a i unutarnji ili potopljeni oblik u kojem su membrane sastavni dio MBR-a.

Upotreba MBR tehnologije u obradi otpadnih voda u početku je bila primijenjena na način da se uklanjaju organske tvari (KPK), a kasnije MBR dizajn u načelu dovodi do stanja potpunog zadržavanja biomase i poboljšanja bioloških operacija u reaktoru [1-5]. MBR sustavi imaju potencijal razgradnje zaostale organske tvari i dobivanja visoke kvalitete vode, za povrat i dodatne faze pročišćavanja. Kombinacija jedinica aktivnog mulja i membranske filtracije za zadržavanje biomase rezultira visokom kvalitetom vode i kompaktnom konfiguracijom postrojenja [9, 14, 37-39]. MBR se u proteklom razdoblju

pokazala kao održiva tehnologija koja osigurava kvalitetan proizvod i jasnu analizu troškova [6]. Glavni nedostatak MBR tehnologije je visoki trošak u primjeni tih sustava. Troškovi membrane su smanjeni kroz minulo vrijeme radi komercijalizacije sustava s uronjenom membranom u 1990-im [15, 43], čime su smanjena kapitalna ulaganja, međutim energetske zahtjevi preventivne zaštite i otklanjanja začepljivanja membrane su postali glavni dionik ukupnih troškova u radu [43]. Tok permeata ne sadrži bakterije [44, 45], većina mikroorganizama zadržana je na membrani unutar bioreaktora. Vrijeme hidrauličkog zadržavanja (HRT) postaje potpuno neovisno o vremenu zadržavanja krutih tvari (SRT) [46] i tok permeata se može ponovno vratiti u proces, čime se industrijama koje generiraju otpadne vode pomaže u smanjenju potrošnje vode i količini vode koju ispuštaju [47-49]. U MBR-u vrijeme kontakta između aktivnog mulja i biološki nerazgradljivih zagađivala u otpadnim vodama se produljuje, čime se povećava učinak razgradnje bioreaktora i osiguravaju optimalni uvjeti za obradu tekstilnih otpadnih voda koje karakterizira visok stupanj obojenosti i nizak odnos BPK<sub>5</sub>/KPK [47].

Kao što je prethodno navedeno, ranija aerobna degradacija je manje učinkovita ukoliko se uklanjaju bojila. Međutim, anaerobni sustavi se primjenjuju za cijepanje azo veza u obradi tekstilnih otpadnih voda [50, 51], i većina bakterijskih skupina posjeduje enzime, npr. azo-reduktaze, koje mogu razoriti azo veze pod anaerobnim uvjetima [3]. Produkti anaerobne razgradnje su bezbojni aromatski amini koji su kancerogeni, ali ovi aromatski amini se mogu brzo razgraditi pomoću nespecifičnih enzima, hidroksilacijom i pucanjem prstena aromatskog spoja [52]. Mineralizacija azo bojila je potpuna kad su aromatski amini u potpunosti biološki razgrađeni u ugljikov dioksid (CO<sub>2</sub>), vodu (H<sub>2</sub>O) i amonijak (NH<sub>3</sub>) [52, 53]. Stoga je za potpunu

mineralizaciju azo bojila potrebna kombinacija reduktivne (anaerobna) i oksidativne (aerobna) faze [54-56].

Ključno pitanje, u bilo kojem obliku MBR tehnologije, je postići učinkovit membranski proces. Membrane imaju sklonost začepljivanju uslijed akumulacije neželjenih tvari na površini membrane, lebdećih tvari koje ponekad u potpunosti blokiraju transport. U svrhu pojašnjenja učinaka začepljivanja, mogu se analizirati sintetski otpadni tokovi koji oponašaju stvarne otpadne tokove [57]. Načelno, ovaj pristup bi trebao omogućiti povezivanje pada protoka permeata s određenim komponentama ili kombinacije komponenti koje su prisutne u otpadnom toku. Općenito tlakom potaknuti (vođeni) membranski procesi poput ultrafiltracije (UF), nanofiltracije (NF) i reverzne osmoze (RO) su skloni začepljivanju što je obično uzrokovano prisutnošću prirodne organske tvari (NOM) [58] i biološkim začepljivanjem [59]. Tekstilne otpadne vode su posebno značajne pa je stoga potrebno usmjeriti ove procese. To se može načiniti registriranjem ili popisom tvari koje imaju jaku sklonost začepljivanju. Druga općenitija strategija je razmotriti alternative ovim procesima u kojima je tlak pokretač.

Ovo je ubrzalo nove razvojne smjernice u primjeni anaerobnih bakterija i membranske tehnologije, pri čemu koncept anaerobnih membranskih bioreaktora (AnMBB) privlači posebnu pozornost [37].

## 5. Membrane za naprednu osmozu

Nasuprot tlakom vođenih procesa, napredna osmoza (engl. *forward osmosis*; FO) je proces manje sklon začepljivanju koji privlači veliko zanimanje u inženjerstvu obrade vode. Stoga se FO može upotrijebiti za obradu otpadnih voda (laboratorijski uređaj), za koncentrat procijednih voda pilot postrojenja ili industrijskih uređaja, i obradu tekuće hrane u

prehrambenoj industriji (laboratorijski uređaj). FO se također preporuča za povrat otpadne vode a sustav može biti i prenosiv u sustavima koji podržavaju životne potrebe (demonstracijski), za desalinaciju morske vode, za pročišćavanje vode u hitnim situacijama [60].

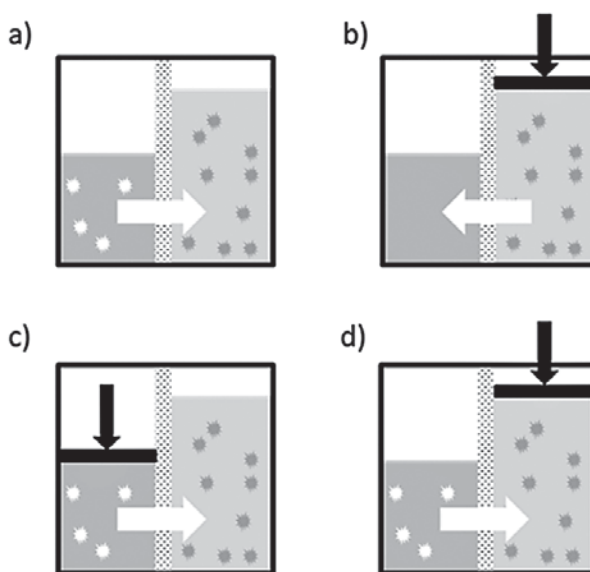
Napredna osmoza je membranski proces koji privlači pozornost kao nova tehnologija za obradu razno-likih tipova vodenih otopina [60-65] kao i energija generirana u tlakom usporenim procesima (*pressure retarded osmosis*; PRO) [66]. Prednost FO je u gradijentu osmotskog tlaka kroz polupropusnu membranu. Suprotan je hidrauličkom gradijentu koji je karakterističan za ekstrakciju čiste vode iz zagađene vode pomoću reverzne osmoze (RO) sl.1.

Operativni sustav FO se temelji na koncentraciji dotoka (*feed solution*; FS) i razrijeđenja visoko koncentrirane vodene otopine, povučena oto-

pina (*draw solution*; DS). Viši osmotski tlak DS u odnosu na FS čini pokretačku snagu za separacijske procese. Stoga, FO je osmotski koncentracijski proces koji se može odvijati pri nultom hidrostatskom tlaku koji osigurava ekološki održivo rješenje u obradi vode.

FO se ne primjenjuje u velikim sustavima (*large-scale*) radi nekoliko razloga, od kojih su tri glavne prepreke koje je potrebno uspješno savladati da bi FO postala tehnologija prihvaćena poput RO tehnologije.

Prvo, novi tip membrane trebao bi biti vrlo tanak kako bi se smanjila unutarnja koncentracijska polarizacija. Drugo, potrebne su dobre DS; trenutno su aktualne DS otopine amonijevog-bikarbonata [64] čija uporaba nameće nekoliko problema, uključujući nepovoljne interakcije s poznatim (uobičajenim) materijalima za membrane. Treće, novi sustav otopine: FO membrana ne može jednostavno zamijeniti



Sl.1. Proces osmoze. Protok ( $J$ ) u odnosu na hidraulički tlak ( $\Delta P$ ) u a) naprednoj osmozi (FO), b) povratnoj osmozi (RO), c) tlakom asistiranom osmozi (PAO), i d) tlakom usporenoj osmozi (PRO). Za NO, nema hidrauličkog tlaka kroz membranu. Za RO, primijenjeni hidraulički tlak mora prijeći osmotski tlak i konvektivni prelaz molekula vode od nižeg u viši kemijski potencijal vode. Za PAO hidraulički tlak koji se primijenjuje u istom smjeru kao tok vode. Za PRO, hidraulički tlak usporava FO proces ali efektivni hidraulički tlak je još niži od osmotskog tlaka. U svim slučajevima razlika osmotskog tlaka kroz membranu se može procijeniti kao razlika u osmotskom tlaku svake otopine. U idealnim rješenjima, osmotski tlak  $\pi$  može biti određen iz Morse-ove jednadžbe:  $\pi = iMRT$  gdje je  $i$  - van't Hoff faktor,  $M$  - molaritet,  $R$  - plinska konstanta i  $T$  je temperatura.

RO membranu u konvencionalnim membranskim modulima [65, 66]. Prve dvije prepreke moguće je prevladati, međutim nitko tko radi na rješenjima sustava ne uključuje se rado u posljednji izazov.

Jedan od načina povećavanja protoka vode kroz membranu, a da se pritom zadrži odbacivanje otopljenih tvari, je omogućiti olakšanu difuziju vode preko aktivnog sloja. Ova problematika je predmet brojnih studija tijekom nekoliko posljednjih godina pri čemu je uporaba prirodnih vlastitih selektivnih proteina imenovanih akvaporin - privukla posebno zanimanje [67] i opći biomimetički pristup u membranskoj tehnologiji [68]. Akvaporini sačinjavaju veliku skupinu membranskih prenosnih proteina [69-71].

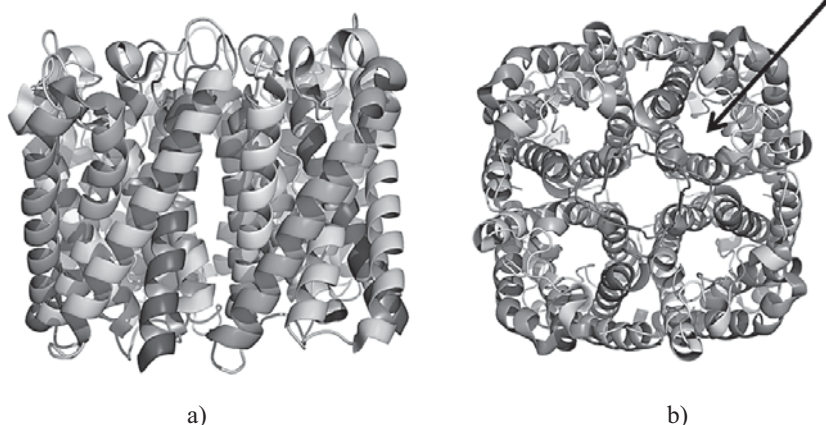
Koliko je poznato o ovoj klasi proteina za pročišćavanje crvenih krvnih staničnih membranskih proteina i naknadno heterologne ekspresije ovog proteina otkriva brzu difuziju vode uz osmotski gradijent, sl.2.

Primarni slijed akvaporina otkriva opću jediničnu strukturu u obliku dva tandema, koji se ponavljaju jedan iza drugoga, a svaki sadrži transmembranske prijenosne segmente.

Biokemijske analize i kasnije otkrivene kristalne sat-staklene strukture s pseudo dvostrukom simetrijom pri čemu šest transmembranskih segmenta okružuju središnju poru. Svaki tandem koji se ponavlja sadrži petlju između TM2 i TM3 s asparagin-prolin-alanin (NPA) potpisnim motivom. Svaka jedinična funkcija poput pora i pretežite jedinice u skupu biološke membrane je četvero jedinični razmještaj sl.2.

Jednostavnost predstavljene akvaporin strukture je samo prividna. Struktura je osnova za izuzetan transport molekula vode i istovremeno odbacivanje nabijenih čestica uključujući i protone. Simulacije molekularne dinamike (MD) koje se temelje na eksperimentalnoj strukturi sisavaca AQP1 pokazuju jednostavan transport molekula vode kroz pore dimenzija  $< 3 \text{ \AA}$  ( $< 0,3 \text{ nm}$ ) u kojima sterički i elektrostatski faktori sprečavaju prolaz elektrolita. Mehanizam nije u potpunosti razjašnjen, međutim jasno je da ravnoteža između vodikovih veza u hidrofilnim uskim porama u kombinaciji s elektrostatskim barijerama [72, 73] i spiralni dipolni momenti [74] rezultiraju učinkovitim i visoko selektivnim transportom vode (odbijanje ostalih

otopljenih tvari), iako su moguća i neka druga vodljiva stanja [75, 76]. Nedavno je razvijen novi dizajn u kojem su vrećice ugrađene u tanke ( $< 200 \text{ nm}$ ) filmove koji su deponirani na poroznoj podlozi [77]. Ukratko, mikroporozna polisulfonska podloga je bila natopljena s vodenom otopinom m-fenilen-diamina (MPD) koja je sadržavala akvaporin vrećice. Natopljeni supstrat je zatim izložen trimesoil kloridu (TMC) da bi nastao trodimenzionalni umreženi poliamidni sloj u kojem su ugrađene akvaporin vrećice. Nastale membrane su napravljene u listovima površine preko  $600 \text{ cm}^2$  koje su dovoljno stabilne za rukovanje i transport. Rezultirajući tanki kompozitni film membrane (TFC) je karakteriziran u poprečnom toku. U FO akvaporin membranama je  $> 90 \%$  odbijanje uree pomoću vode protoka  $10 \text{ L/m}^2\text{h}$  s  $2 \text{ M NaCl}$  kao DS otopinom. Ovo jasno pokazuje velik potencijal akvaporin TFC membrane za industrijske FO aplikacije i od 2014. danska tvrtka Aquaporin A/S ih je komercijalizirala kao akvaporin-unutarnje membrane - *Aquaporin Inside Membranes* (AIM™). Konfiguracija FO sustava može biti jednostavna jer je potreban samo minimalni hidraulički tlak u FO procesu da bi savladao otpor protoka u membranskom modulu. Primjena FO za vodu i obradu otpadne vode je provedena na laboratorijskim i pilot uređajima [60]. Potpuna primjena FO za industrijske uređaje za obradu procijednih voda je također objavljena [60]. Dodatno, FO ima potencijal za učinkovito uklanjanje širokog raspona zabrinjavajućih kontaminanata u tipičnoj vodi i aplikacijama za obradu otpadnih voda, iako ovaj program treba još u potpunosti obrazložiti [78, 79]. Takve FO membrane bi se trebale u načelu koristiti za koncentrirane otpadne vode koristeći morsku vodu kao nosivu (DS) otopinu ili prikladnu predobradu, koja bi se koristila za izravan koncentrat bojila. Možda se najinteresantnija perspektiva može ponuditi preko suvremenog koncepta



Sl.2 Akvaporin tetramer (AqpZ izoform, PDB koordinate 2ABM): a) poprečni presjek; b) pogled odozgo

Četiri identična monomera su predstavljena preko njihove amino kiselinske kralježaste strukture. Pogled odozgo ukazuje na četiri vodovodljive pore – pora na vrhu desnog monomera je prikazana strelicom. Vidljiva centralna pora nije stvarna jer je samo proteinska kralježasta struktura prikazana. U stvarnosti, vodovodljive pore formiraju vrlo uska ( $< 0,3 \text{ nm}$ ) područja koja dopuštaju samo transport jednostavnih molekula vode.

kombinirajući aktiviranu obradu taloga i separaciju FO membrane za obradu otpadnih voda koju trenutno istražuje nekoliko skupina istraživača [80-82]. Ovaj proces se često navodi kao osmotski membranski bioreaktor (OMBR), koji zadržava nerazdvojive prednosti MBR i FO. Visok kapacitet odbijanja FO separacijskog procesa može učinkovito zadržati male i otporne tragove organskih kontaminanata u biološkom reaktoru, na taj način značajno produljiti vrijeme zadržavanja u reaktoru i naknadno olakšati biorazgradljivost. Ograničenja i sumnje tri nedavno provedena kratkoročna istraživanja u laboratorijskim uvjetima [80-82], koja su trenutno dostupna, ukazuju da OMBR može ponuditi jednostavno i elegantno tehnološko rješenje za proizvodnju visoko kvalitetnih tokova vode za povrat ili za ispuštanje u ekološki osjetljiva područja. Iako je OMBR koncept još u povojima, nov razvoj u tehnologiji FO membrane nudi zanimljive mogućnosti za budućnost u području anaerobne OMBR obrade tekstilne otpadne vode.

## 6. Zaključak

Općenito otpadne vode predstavljaju izazov za obradu membranskom separacijom. Posebno, velika varijabilnost u sastavu i prisustvo potencijalno reaktivnih komponenti čine tekstilne otpadne vode teškim zadatkom za tehnološku sanaciju primjenom membrana. Membranska tehnologija za tekstilne otpadne vode, do danas se temelji na RO/NF/UF sustavima čiji je razvoj otežan zbog začepeljivanja membrana. Noviji tehnološki razvoj MBR i FO membrana otvorile su mogućnost primjene ove tehnologije u industrijskim procesima i obradi otpadne vode. Izuzetno niska sklonost FO membrane začepeljivanju čini ih intrigantnom dopunom postojećim metodama sanacije. Zato se FO membrane mogu u principu koristiti za koncentrat otpadne vode - čime se smanjuje

hidrauličko opterećenje na postrojenja za obradu otpadne vode - s razrijeđenom morskom vodom koja se ispušta s vodotokovima. FO je moguće koristiti za koncentrirane otopine bojila obzirom da su bojila najznačajniji dotok. Zaključno, FO membrane se mogu koristiti u anaerobnim OMBR koji je otvoren za potpunu obradu tekstilne otpadne vode.

*Napomena:* Dijelovi ovog članka će se prilagoditi za poglavlje u knjizi *Advances in membrane technologies for water treatment* urednika: Angelo Basile, Alfredo Cassano i Navin Rastogi koju će objaviti Woodhead Publishing.

## Literatura:

- [1] Sen S., G.N.: Demirer Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor, *Water Res.* 37 (2003) 1868-1878
- [2] Knudsen H.H., H. Wenzel: Environmentally friendly method in reactive dyeing of cotton, *Water Science and Technology* 33 (1996) 6 p.17-27
- [3] Allegre C. et al.: Treatment and reuse of reactive dyeing effluents, *J.Membr. Sci* 269 (2006) p.15-34
- [4] Pandey A., P. Singh, L. Lyengar: Bacterial decolourization and degradation of azo dyes, *International Biodeterioration and Biodegradation* (2007) 59, p.73-84
- [5] Žyžla R. et al.: Coupling of membrane filtration with biological methods for textile wastewater treatment, *Desalination* 198 (2006.) p. 316-325
- [6] Chang J.-S. et al.: Kinetic characteristics of bacterial azo-dye decolourization by *Pseudomonas luteola*, *Water Research* (2001) 35, p.2841-2850
- [7] Peternel I.; Biošić D.; Papić S.; Koprivanec N.; Lončarić Božić A.: Fotokatalitička razgradnja reaktivnog azo bojila (C.I. Reactive Red 45) u vodenjoj otopini, *Tekstil* 58 (2009.) 9, 433-442
- [8] You S.-J., J.-Y. Teng: Anaerobic decolourisation bacteria for the treatment of azo dye in a sequential anaerobic and aerobic membrane bioreactor, *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2009) 40, p.500-504
- [9] Feng F. et al.: Advanced treatment of dyeing wastewater towards re-use by the combined Fenton oxidation and membrane bioreactor process, *Journal of Environmental Sciences* (2010) 22, p.1657-1665

- [10] Đ. Parac-Osterman et al.: Pročišćavanje opadnih voda bojadisaonice fizikalno-kemijskom metodom i biosorpcijom – mogućnost recikliranja vode, *Tekstil* 59 (2010.) 7, 307-316
- [11] Mizdraković M. i sur.: The removal of base dyes from wastewater model by adsorption at waste ashes/ Uklanjanje baznog bojila iz modelnih otpadnih voda adsorpcijom na otpadnom pepelu, *Tekstil* 58 (2009.) 12, 591-599/600-609
- [12] Robinson T. et al.: Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour Technol* 77 (2001) 3, p. 247-55
- [13] ElDefrawy N.M.H., H.F. Shaalan: Integrated membrane solutions for green textile industries, *Desalination* 204 (2007) s 1-3, p. 241-254, doi:10.1016/j.desal.2006.03.542
- [14] Van der Roest H.F., D.P. Lawrence, A.G.N. Van Bentem: *Membrane bioreactors for municipal wastewater treatment* (2002) London: IWA Publishing
- [15] Judd S.: *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment* (2006) Amsterdam: Elsevier
- [16] Judd S.: *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment* (2011) Oxford: Butterworth-Heinemann
- [17] Van der Bruggen B, C. Vandecasteele, T. Van Gestel et al.: A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production, *Environmental Progress* 22 (2003) 1: p. 46-56
- [18] Van der Bruggen B., E. Curcio, E. Drioli: Process intensification in the textile industry: the role of membrane technology, *Journal of environmental management* 73 (2004) 3, p.267-274
- [19] Poberžnik M., Petrinić I.; Simonić M.; Šostar-Turk S.: The efficiency of NF versus flocculation for colour removal from wastewater after the dyeing of cellulose fabric / Usporedba učinkovitosti metoda nanofiltracije i flokulacije za obradu otpadne vode nakon bojadisanja celuloznih vlakana, *Tekstil* 58 (2009.) 12, 610-616/617-624
- [20] Rozzi A. et al.: Membrane treatment of secondary textile effluents for direct reuse, *Water Science and Technology* 40 (1999) p.409-416
- [21] Porter J.J.: Membrane filtration techniques used for recovery of dyes, chemicals and energy, *Textile Chemist and Colorist* 22 (1999) p.21-25

- [22] Sojka-Ledakowicz J. et al.: Membrane filtration of textile dyehouse wastewater for technological water reuse, *Desalination* 119 (1998) p.1-9
- [23] Zaghbani N.: Separation of methylene blue from aqueous solution by micellar enhanced ultrafiltration. *Separation and Purification Technology* 55 (2007) p.117-124
- [24] Ahmad A.L., S.W. Puasa: Reactive dyes decolourization from an aqueous solution by combined coagulation/micellar-enhanced ultrafiltration process, *Chemical Engineering Journal* 132 (2007) p.257-265
- [25] B. Altenbaher et al.: Učinkovitost uklanjanja dušika iz sintetičke otpadne vode praonice upotrebom potpuno uronjenog membranskog reaktora pri različitim volumenskim opterećenjima ukupnim dušikom i koncentraciji aktivnog mulja / The efficiency of nitrogen removal in synthetic laundry wastewater using a submerged membrane bioreactor at different total nitrogen volume loadings and MLSS concentrations, *Tekstil* 62 (2013.) 11-12, 409-416/417-423
- [26] Erswell A. et al.: The reuse of reactive dye liquors using charged ultrafiltration membrane technology, *Desalination* 70 (1988) p.157-167
- [27] González-Zafrilla J.M. et al.: Nanofiltration of secondary effluent for wastewater reuse in the textile industry. *Desalination* 222 (2008) p.272-279
- [28] Petrinic I. et al.: The removal of reactive dye printing compounds using nanofiltration, *Dyes and Pigments* 74 (2007) p.512-518
- [29] He Y. et al.: Experimental study on the rejection of salt and dye with cellulose acetate nanofiltration membrane, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 40 (2009) p.289-295
- [30] Koyuncu I.: Influence of dyes, salts and auxiliary chemicals on nanofiltration of reactive dye baths: experimental observations and model verification, *Desalination* 154 (2003) p.79-88
- [31] Koyuncu I.: Pilot-scale nanofiltration membrane separation for wastewater management in the textile industry, *Water Science and Technology* 43 (2001) p.233-240
- [32] Tegtmeier D.: Möglichkeiten und Chancen einer membrantechnischen Abwasserbehandlung in der Textilfärberei, *Melliand Textilberichte* 74 (1993) p.148-151
- [33] Suksaroj C. et al.: Treatment of textile plant effluent by nanofiltration and/or reverse osmosis for water reuse, *Desalination* 178 (2005) p.333-341
- [34] Treffry-Goatley K. et al.: Reverse osmosis treatment and reuse of textile dyehouse effluents, *Desalination* 47 (1983) p.313-320
- [35] Bonomo L.: Nanofiltration and reverse osmosis treatment of textile dye effluents, *Recent progress in engineering sciences* (1992) 6, p.327-336
- [36] Slokar Y.M., A.M. Le Marechal: Methods of decolouration of textile wastewaters, *Dyes and Pigments* 37 (1998) p.335-356
- [37] Guo W.S. et al.: Comparison of membrane bioreactor systems in wastewater treatment, *Desalination* 231 (2008) p.61-70
- [38] Brik M. et al.: Advanced treatment of textile wastewater towards re-use using a membrane bioreactor, *Process Biochemistry* 41 (2006) p.1751-1757
- [39] Badani Z. et al.: Treatment of textile wastewater by membrane bioreactor and re-use, *Desalination* 185 (2005) p.411-417
- [40] Schoeberl P. et al.: Optimisation of operational parameters for a submerged membrane bioreactor treating dye house wastewater, *Separation and Purification Technology* 44 (2005) p.61-68
- [41] Petrinic I. et al.: Textile wastewater treatment with membrane bioreactor and water re-use = Obrada otpadnih voda tekstilne industrije membranskim bioreaktorom i ponovna uporaba pročišćene vode, *Tekstil* 58 (2009.)1, p.11-29
- [42] Petrinic I. et al.: Obdelava tekstilnih odpadnih voda z membranskim bioreaktorjem = Textile wastewater treatment with membrane bioreactor, *Tekstilec* 53 (2010) p.237-284
- [43] Kraume M., A. Drews: Review: Membrane bioreactors in wastewater treatment - Status and trends, *Chemical Engineering Technology* 33 (2010) p.1251-1259
- [44] Jeffrey P. et al.: Infrastructure configurations for wastewater treatment and re-use: A simulation based study of membrane bioreactors, *Water Science and Technology* 38 (1998) p.105-111
- [45] Dijk L.V., G.C.G. Roncken: Membrane bioreactors for wastewater treatment: The state of the art and new developments, *Water Science and Technology*, 35 (1997) p. 35-41
- [46] Muller E.B., A.H. Stouthamer: Aerobic domestic wastewater treatment in a pilot plant with complete sludge retention by crossflow, *Water Research* 29 (1995) p.1179-1189
- [47] Konsowa A.H., H.B. Abd El-Rahman, M.A. Moustafa: Removal of azo dye acid orange 7 using aerobic membrane bioreactor, *Alexandria Engineering Journal* 50 (2011) p.117-125
- [48] Kim I.C. et al.: Preparation of fouling resistant nanofiltration and reverse osmosis membranes and their use for dyeing wastewater effluent, *Journal of Industrial Engineering and Chemistry* (2004) 10, p.115-121
- [49] Dhale A.D., V.V. Mahajani: Reactive dye house wastewater treatment use of hybrid technology: Membrane sonication followed by wet oxidation, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38 (1999) p.2058-2064
- [50] Dos Santos A.B., F.J. Cervantes, J.B. Van Lier: Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic technologies, *Bioresource Technology* 98 (2007) p.2369-2385
- [51] O'Neill, C., et al., Anaerobic aerobic biotreatment of simulated textile effluent containing varied ratios of starch and azo dye, *Water Research* 34 (1999) p.2355-2361
- [52] Sponza D.T., M. Işık: Reactor performance and fate of aromatic amines through decolourisation of Direct Black 38 dye under anaerobic/aerobic conditions, *Process Biochemistry* 40 (2005) p.35-44
- [53] Van der Zee F.P., S. Villaverde: Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes: A short review of bioreactor studies, *Water Research* 39 (2005) p.1425-1440
- [54] Dafale N. et al.: Selection of indicator bacteria based on screening of 16S rDNA metagenomic library from a two-stage anoxic-oxic bioreactor system degrading azo dyes. *Bioresource Technology* 101 (2010) p.476-484
- [55] Kodam K.M. et al.: Microbial decolourisation of reactive azo dyes under aerobic conditions, *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 21 (2005) p.367-370
- [56] Kodam K.M., K.R. Gawai: Decolourisation of reactive red 11 and 152 azo dyes under aerobic conditions, *Indian Journal of Biotechnology* (2006) 5, p.422-424
- [57] Fritsch J.: Untersuchungen der Aufbereitung von Abwässern aus Textilbleichern mittels Nanofiltration. *Aachener Membrane Kolloquium* (1993) Aachen
- [58] Li Q., M. Elimelech: Organic Fouling and Chemical Cleaning of Nanofiltration Membranes: Measurements and Mechanisms, *Environ. Sci. Technol* 38 (2004) p.4683-4693
- [59] Vrouwenvelder J.S., D. van der Kooij: Diagnosis, prediction and prevention of biofouling of NF and RO membranes, *Desalination* 139 (2001) p.65-71
- [60] Cath T.Y., A.E. Childress, M. Elimelech: Forward osmosis: principles,

- applications and recent developments, *J.Mem.Sci.* 281 (2006) p.70-87
- [61] Teoh M.M. et al.: Forward osmosis and membrane distillation processes for freshwater production, *Innovation* (2008) 8: p.15-17
- [62] Klaysom C. et al.: Forward and pressure retarded osmosis: potential solutions for global challenges in energy and water supply, *Chem Soc Rev* 42 (2013) 16: p.6959-6989
- [63] Skilhagen S.E., J.E. Dugstad, R.J. Aaberg: Osmotic power - power production based on the osmotic pressure difference between waters with varying salt gradients, *Desalination* 220 (2008) p.476-482
- [64] McCutcheon J.R., R.L. McGinnis, M. Elimelech: Desalination by a novel ammonia-carbon dioxide forward osmosis process: influence of draw and feed solution concentrations on process performance, *J. Membr. Sci.* 278 (2006) p.114-123
- [65] Gruber M.F. et al.: Computational Fluid Dynamics simulations of flow and concentration polarization in forward osmosis membrane systems, *J. Membr. Sci.*, 379 (2011) p.488-495
- [66] Gruber M. et al.: Validation and analysis of forward osmosis CFD model in complex 3D geometries, *Membranes* (2012) 2: p.764-782
- [67] Tang C.Y. et al.: Desalination by biomimetic aquaporin membranes: Review of status and prospects. *Desalination* 308 (2013) p.34-40
- [68] Nielsen C.H.: Biomimetic membranes for sensor and separation applications, *Anal Bioanal Chem* 395 (2009) p.697-718
- [69] Gonen T., T. Walz: The structure of aquaporins, *Q Rev Biophys* 39 (2006) 4, p.361-396
- [70] Fu D., M. Lu: The structural basis of water permeation and proton exclusion in aquaporins, *Mol Membr Biol* 24 (2007) 5-6, p.366-374
- [71] Ludewig U., M. Dynowski: Plant aquaporin selectivity: where transport assays, computer simulations and physiology meet, *Cell Mol Life Sci*, 66 (2009) 19, p.3161-3175
- [72] Chen H., Y. Wu, G.A. Voth: Origins of proton transport behavior from selectivity domain mutations of the aquaporin-1 channel. *Biophys J* 90 (2006) 10, p.L73-75
- [73] Beitz E. et al.: Point mutations in the aromatic/arginine region in aquaporin 1 allow passage of urea, glycerol, ammonia, and protons, *Proc Natl Acad Sci U S A*, 103 (2006) 2, p.269-74
- [74] de Groot B.L., H. Grubmüller: The dynamics and energetics of water permeation and proton exclusion in aquaporins, *Curr Opin Struct Biol* 15 (2005) 2, p.176-83
- [75] Xin L. et al.: Water permeation dynamics of AqpZ: a tale of two states, *Biochim Biophys Acta* 1808 (2011) 6: p.1581-1586
- [76] Xin L. et al.: Population shift between the open and closed states changes the water permeability of an Aquaporin Z mutant, *Biophys J* 103 (2012) 2, p.212-218
- [77] Zhao Y. et al.: Synthesizing Robust and High-performance Aquaporin based Biomimetic Membrane by Interfacial Polymerization - Membrane Preparation and RO Performance Characterization, *J. Membr. Sci.* (2012) p.422-428
- [78] Cartinella J.L. et al.: Removal of natural steroid hormones from wastewater using membrane contactor processes, *Environmental Science and Technology* 40 (2006) p.7381-7386
- [79] Cath T.Y. et al.: A multibarrier osmotic dilution process for simultaneous desalination and purification of impaired water, *Journal of Membrane Science* 362 (2010) p.417-426
- [80] Cornelissen E.R. et al.: Membrane fouling and process performance of forward osmosis membranes on activated sludge, *Journal of Membrane Science* 319 (2008) p.158-168
- [81] Achilli A. et al.: The forward osmosis membrane bioreactor: a low fouling alternative to MBR processes, *Desalination* 239 (2009) p.10-21
- [82] Qin J.J. et al.: Optimization of operating conditions in forward osmosis for osmotic membrane bioreactor, *Open Chemical Engineering Journal* (2009) 3, p.27-32

## SUMMARY

### Towards new membrane-based technologies for water treatment and reuse in the textile industry

*I. Petrinic<sup>1</sup>, C. Hélix-Nielsen<sup>1,2</sup>*

Textile wastewater represents challenging feed streams to be treated by membrane separation due to the complex composition and presence of reactive components. Here we first briefly present some characteristics of textile wastewater remediation where a key issue is (bio)fouling. We then present Membrane Bioreactors (MBRs) and Forward Osmosis (FO) membranes as both technologies have attracted considerable interest due to the low fouling propensity of FO membranes. This makes them an intriguing supplement to existing method and we conclude this communication by highlighting some new developments and perspectives involving biomimetic aquaporin FO membranes and Osmotic Membrane Bioreactors (OMBRs).

**Key words:** membranes, textile wastewater, forward osmosis, biomimetics

<sup>1</sup>*University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering Maribor, Slovenia*

<sup>2</sup>*Technical University of Denmark, Department of Environmental Engineering Kgs. Lyngby, Denmark*

*e-mail: irena.petrinic@um.si*

*Received March 20, 2014*

### Neue Membrantechnologie zur Behandlung von Textilabwässern und deren Wiederverwendung

Textilabwässer stellen eine Herausforderung bei der Behandlung durch Membrantrennung infolge einer Komplexzusammensetzung und der Anwesenheit von reaktiven Komponenten dar. Diese Arbeit beschreibt Textilabwässer und die Möglichkeit der Wiedergewinnung, wobei die Verschmutzung und Verstopfung von Membranen eine Schlüsselrolle spielt. Dargestellt sind Membranbioreaktoren (MBR) und Osmose Membranen (FO), die wegen der schwachen Tendenz zu Verstopfung interessant sind, wodurch sie bestehende Methoden ergänzen können. Darüber hinaus liegt der Schwerpunkt auf der Entwicklung und Perspektive der biomimetischen Aquaporin-Membranen und osmotischen Membran-Bioreaktoren (OMBR).