

## Obrada otpadne vode tekstilne industrije u anaerobno-aerobnom membranskom bioreaktoru i postupkom naknadnog ozoniranja

Jasmina Korenak<sup>1</sup>  
Claus Hélix-Nielsen<sup>1,2</sup>  
Mirjana Čurlin<sup>3</sup>  
Irena Petrinić<sup>1</sup>

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

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

<sup>3</sup>Faculty of Food Technology and Biotechnology  
Zagreb, Hrvatska  
e-mail: mcurlin@pbf.hr  
Prispjelo 5.5.2016.

UDK 677.01:628.3  
Izvorni znanstveni rad

*U ovom istraživanju procijenjena je učinkovitost rada poluindustrijskog uređaja za obradu realne otpadne vode tekstilne industrije nakon procesa bojanja primjenom biološko-fizikalnog procesa te naknadnog kemijskog procesa. Provedeni biološko-fizikalni proces obrade sastojao se od biološkog anaerobno-aerobnog procesa te procesa ultrafiltracije poznatog kao membranski bioreaktorski sustav s izdvojenom membranom (MBR). Kemijski proces obrade otpadne vode obuhvaćao je oksidaciju ozonom. Eksperimenti su provedeni kroz duže vrijeme na poluindustrijskom bioreaktorskom postrojenju. Promatrane su karakteristike rada pilot membranskog bioreaktora s vanjskom membranskom jedinicom uz kontinuirani dotok realne otpadne vode. Karakteristike i rad postrojenja procijenjeni su na osnovi mjerenja karakteristika permeata i promjena vrijednosti parametara kvalitete vode (kemijske potrošnje kisika, KPK, boje, ukupnog dušika, koncentracije nitrita,  $\text{NO}_2^-$  i amonijaka,  $\text{NH}_4^+$ ). Također je pomoću UV-spektrometrije praćena učinkovitost obezbojavanja otpadne vode nakon procesa ozoniranja.*

**Ključne riječi:** obrada vode tekstilne industrije, biološki anaerobno-aerobni proces, proces ultrafiltracije, postupak naknadnog ozoniranja, kvaliteta vode

### 1. Uvod

Obrada industrijskih otpadnih voda po mnogočemu je specifična te zahtijeva dodatna istraživanja i razvoj pojedinih procesa obrade kako bi se proces optimirao i uspješno proveo. Pri obradi otpadnih voda tekstilne industrije koje uglavnom sadržavaju

bojila, mogu se primijeniti razni postupci obrade kao što su koagulacija [1], adsorpcija na aktivnom ugljenu [2-5], ionska izmjena, membranska filtracija [6], kemijska oksidacija s  $\text{UV/O}_3$ ,  $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ , Fenton reagens [7-11] i napredni oksidacijski procesi [12], fotokataliza [13, 14], elektro-kemijski procesi [15], sonoliza [16], te

kombinacija različitih bioloških procesa, primjerice aerobnih/anaerobnih [17-21].

Biološki postupci obrade imaju široku primjenu u razgradnji bojila koje se očituje u visokoj isplativosti ovisno o njihovom potencijalu razgradnje. Obezbojenje otpadnih voda koje sadrže azo bojila može se provesti u

anaerobnim, anoksičnim ili aerobnim uvjetima pomoću različitih skupina mikroorganizama ovisno od enzimskom sustavu te mikrobnim metabolitima [22-25].

Anaerobno-aerobni MBR procesni sustav privukao je pozornost i istraživača i ljudi iz industrije koji se bave procesima obrade otpadnih voda. Razlog tome su značajne prednosti kombiniranog anaerobno-aerobnog biološkog postupka obrade koji uključuje mali prirast mulja, mogućnost rada pri niskom ulaznom opterećenju kao i sposobnost obrade otpadnih voda s visokim organskim opterećenjem [26]. Na ovaj način može biti razgrađen značajan dio bojila i drugih vrsta organskih sastojaka [26, 27]. Bez obzira na sve ove prednosti biološke obrade, sam biološki postupak, nije dovoljan za uklanjanje obojenja, odnosno bojila, površinski aktivnih tvari i teško razgradljivog dijela KPK do te razine da bi se mogao izravno ispustiti u recipijent ili ponovno uporabiti u procesu. Stoga je za postizanje toga cilja potrebno provesti dodatne postupke obrade kao što su ozoniranje ili napredno oksidacijski proces [28]. Ozon je iznimno jak oksidans koji brzo reagira, reakcijom molekularnog ozona ili radikalskim tipom reakcije uključujući hidrokso radikal nastao razgradnjom ozona u vodi. Kod ovog postupka ne dolazi do stvaranja krutog ostatka te se on uvelike primjenjuje kao završni stupanj obrade (tzv. *polishing*) ili kao postupak predobrade [28-31]. Međutim, visoka cijena ozona je glavni čimbenik koji ograničava široku primjenu procesa ozoniranja kao tehnologije obrade u punom opsegu postrojenja [32, 33].

U ovom istraživanju praćen je rad MBR sustava uz kontinuirani dotok realne tekstilne otpadne vode koja je sadržavala uglavnom kisela bojila. Naknadni tretman ozonom primijenjen je za razgradnju preostalog onečišćenja nakon biološko-fizikalne obrade. Zadaća rada bila je utvrditi optimalne uvjete rada za procjenu kapaciteta biorazgradnje i kvalitetu

obrađene vode, s naglaskom na razgradnju bojila. S obzirom na to da je proces ozoniranja relativno skup, a cijena je i veća što je koncentracija ozona veća te je time i uložena energija veća, proces ozoniranja je proveden pri različitim koncentracijama ozona te je ispitana učinkovitost procesa. Učinkovitost primijenjenog procesa ozoniranja za pročišćavanje obojenih otpadnih voda procijenjena je na osnovi parametra kemijske potrošnje kisika (KPK) kojim se ocjenjuje uklanjanje organskog opterećenja i koeficijenta apsorpcije na odabranoj valnoj duljini od  $\lambda = 254$  nm kojom se ocjenjuje učinkovitost uklanjanja bojila (odnosno obojenosti otpadnih voda).

## 2. Eksperimentalni dio

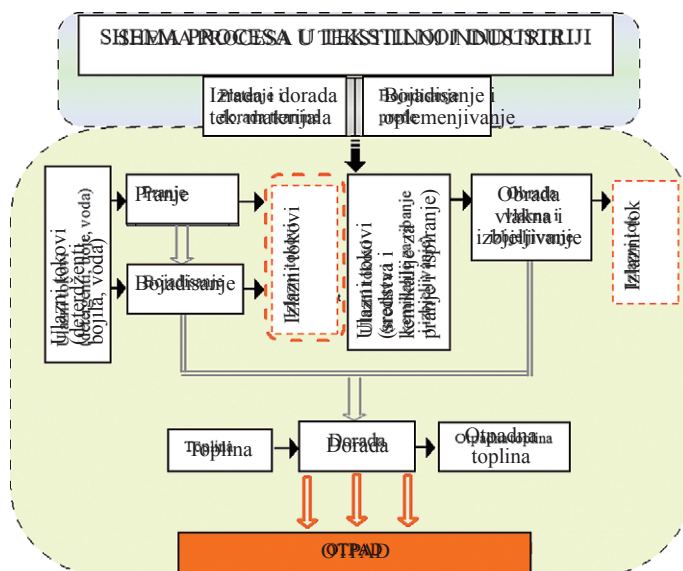
Porijeklo tekstilne otpadne voda korištene u eksperimentima je iz realnog proizvodnog procesa tekstilne industrije prikazanog shematski na sl.1. Voda se uglavnom koristi za pripremu sirovine i za ostale postupke obrade od kojih su najznačajniji pranje, iskuhavanje, izbjeljivanje, oplemenjivanje, bojadisanje, ispiranje, neutralizacija, i sl.

Za vrijeme procesa u tekstilnoj industriji voda se uglavnom koristi u dvije svrhe: kao otapalo za pripremu

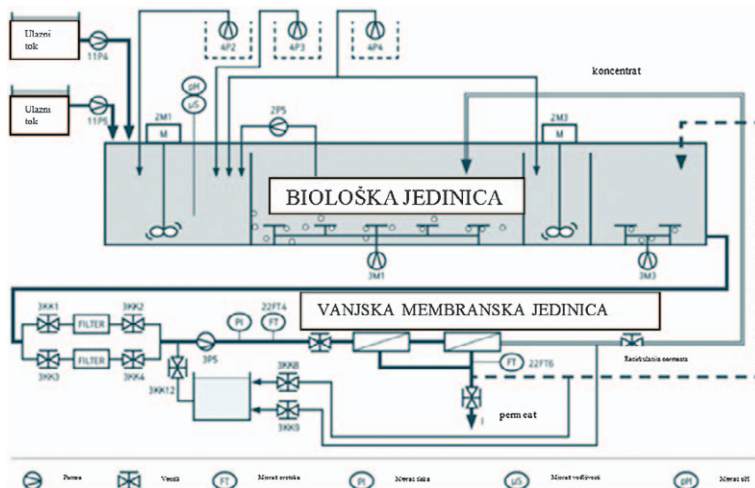
procesnih kemikalija (i provedbu procesa) te kao medij za pranje i ispiranje. Osim toga dio procesne vode otpada na rad ionskih izmjenjivača za pripremu vode, kotlova, rashladnih tornjeva, proizvodnju pare za sušenje i čišćenje.

### 2.1. Izvedba membranskog bioreaktora (MBR)

Pilot postrojenje većeg kapaciteta s vanjskom ultrafiltracijskom membranskom jedinicom (engl. *side-stream UF membrane*) postavljeno je i pušteno u rad u tekstilnoj tvornici Beti d.d., Metlika, Slovenija. Nakon uspostave pravilnog rada MBR sustava (prilagodbe i stabilizacije mulja) permeat je dodatno tretiran ozonom. Shematski prikaz MBR pilot postrojenja s vanjskom membranskom jedinicom prikazan je na sl.2. Postrojenje je sastavljano od bioreaktora volumena 2000 L u kojem je provoden kombinirani aerobno-anaerobni biološki postupak obrade i vanjske ultrafiltracijske membrane za provedbu fizikalnog procesa obrade. Postrojenje je opremljeno niskotlačnom pumpom za dovod otpadne vode na postrojenje i visokotlačne pumpe za provedbu ultrafiltracije. Prije procesa ultrafiltracije provedena je predfiltracija s 5  $\mu$ m predfiltrom za uklanjanje sus-



Sl.1 Procesna shema tekstilno-industrijskog procesa s ulaznim i izlaznim tokovima vode i nastanka otpadne vode



Sl.2 Shematski prikaz pilot postrojenja za obradu otpadnih voda tvrtke Beti d.d.

pendirane tvari. Membranska jedinica sastavljena je od dva PVDF modula cijevne izvedbe smještenih u kućištu ukupne površine membrane od 1,02 m<sup>2</sup>.

Otpadna voda dopremana je iz bazena za izjednačavanje sastava (egalizacijskog bazena) u bioreaktor. Bioreaktor je bio podijeljen u anaerobni i aerobni dio kako bi se osigurala provedba procesa nitrifikacije i denitrifikacije.

Pomoću tlačnog redukcijskog ventila te instaliranog mjerča protoka reguliran je protok zraka u bioreaktoru. Koncentracija kisika u bioreaktoru održavana je pri vrijednostima DO=2-3 mg L<sup>-1</sup>. Bioreaktor je opremljen i uređajem za mjerenje i kontrolu razine u bioreaktoru. Sadržaj bioreaktora dopreman je visokotlačnom

pumpom do ultrafiltracijskog modula. Tehničke karakteristike membranskog modula prikazane su u tab.1.

Bioreaktor je inokuliran s aktivnim muljem koncentracije biomase MLSS = 3 g L<sup>-1</sup> dopremljenim iz uređaja za obradu otpadnih voda u stabilnom radu. Aeracijski dio bioreaktora aeriran je pomoću zračne membranske pumpe preko sapnica smještenih na dnu bioreaktora kako bi se koncentracija otopljenog kisika u bioreaktoru održavala na vrijednostima od DO = 2-3 mg L<sup>-1</sup> kroz čitavo vrijeme provedbe eksperimenata. Za održavanje konstantnog volumena bioreaktora korišten je povrat permeata u bioreaktor pomoću automatskog ventila za kontrolu razine. Svi ostali parametri provedbe procesa, temperatura, pH i koncentracija otopljenog kisika praćeni odgovarajućim senzorima za on-line mjerenja smještenih u oba dijela bioreaktora. Ostali parametri uspješnosti provedbe procesa kao što su kemijska potrošnja kisika (KPK), ukupni dušik (TN), amonijakalni dušik (NH<sub>4</sub>-N), nitratni dušik (NO<sub>3</sub>-N), nitritni dušik (NO<sub>2</sub>-N) određivani su standardnim metodama za analizu voda i otpadnih voda pomoću spektrofotometra primjenom standardnih testova u kivetama proizvođača Hach Lange, Njemačka. Obojenje vode praćeno je pomoću Agilent 8453 UV/VIS spektrofotometra.

Tab.1 Karakteristike ultrafiltracijskog membranskog modula

Karakteristike	Podaci
Izvedba	Cijevna (vanjska jedinica)
Dobavljač	Norit X-flow
Membrana	Polivinilidenfluorid (PVDF)
Aktivna površina membrane	0.17 m <sup>2</sup> /po modulu
Maksimalni radni pritisak	10 bar
Maksimalne radna temperatura	40 °C
pH	1-11

## 2.2. Opis procesa ozoniranja

Proces ozoniranja koristi se za dodatnu razgradnju aromatskih amina i drugih organskih onečišćenja zaostalih nakon provedene biološke obrade. Razlozi zaostalih onečišćenja mogu biti njihova otpornost na biorazgradnju ili nastajanje novih produkata biotransformacije. Permeat iz MBR sakupljan je svaki dan tijekom jednog tjedna u spremnike iz kojih se odvodio do ozonatora. Maksimalna učinkovitost procesa ozoniranja i zadovoljavajuća ekonomičnost procesa bili su zadaci koje je trebalo ostvariti. Potrebno je bilo osigurati zadovoljavajuće vrijednosti KPK kako bi se pročišćena voda mogla ponovno upotrijebiti u procesu proizvodnje. Eksperimenti su provedeni pri različitim protocima uzoraka otpadne vode kroz ozonator od q=38; 65; 100; 110; 300 L h<sup>-1</sup> te je svaki uzorak tretiran s ozonom masenog protoka 35; 28; 21; 14; 7; g h<sup>-1</sup>. Pri provedbi dvaju eksperimenata prije procesa ozoniranja podešena je pH vrijednost na pH=12 i 11,5.

## 3. Rezultati i rasprava

Provedena je obrada realne tekstilne otpadne vode u MBR. Pilotno postrojenje MBR praćeno je u radu od kraja listopada 2011. do travnja 2012. godine. Izrazi li se ukupno operativno vrijeme u postocima, može se reći da na stvaran rad uređaja otpada 79 % vremena, a ostatak je vrijeme koje je utrošeno na probleme koji su se javili tijekom rada. Problemi zbog lošeg rada tlačnog sustava (5 %), rada pumpe (3 %), začepljenja cijevi (1 %), dobave struje (2 %), problemi s doziranjem kemikalija za podešavanje pH (2 %) i sprječavanje pjenjenja (2 %) te korištenja kolektivnog godišnjeg odmora (7 %). Svi navedeni problemi nisu značajno utjecali na proces obrade otpadne vode jer je otpadna voda dopremana u MBR iz bazena za izjednačavanje sastava (egalizacijskog bazena). Prosječni sastav glavnih parametara onečišćenja otpadne vode prikazan je u tab.2.

Tab.2 Prosječni sastav osnovnih parametara koji su pokazatelji onečišćenja otpadne vode

Parametar	KPK (mg L <sup>-1</sup> )	TN (mg L <sup>-1</sup> )
Prosječna vrijednost	878,12	38,19
(min.-max.)	490 - 1240	16,68 - 103,00

Tab.3 Prosječne vrijednosti parametara onečišćenja u permeatu iz MBR

Parametar	KPK	TN (mg L <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> -N (mg L <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> -N (mg L <sup>-1</sup> )
Prosječna vrijednost	61,39	32,73	21,17	0,16
(min.-max.)	(22-98,60)	(3,14-166)	(0,01-111)	(0,03-0,38)

Prosječne vrijednosti parametara onečišćenja u permeatu iz MBR prikazane su u tab.3.

Organske komponente iz otpadne vode uspješno su uklonjene membranskim bioreaktorm. Efikasnost uklanjanja KPK iznosila je u prosjeku više od 90 % te su se vrijednosti KPK kretale u rasponu od 22 do 98,60 mg L<sup>-1</sup>.

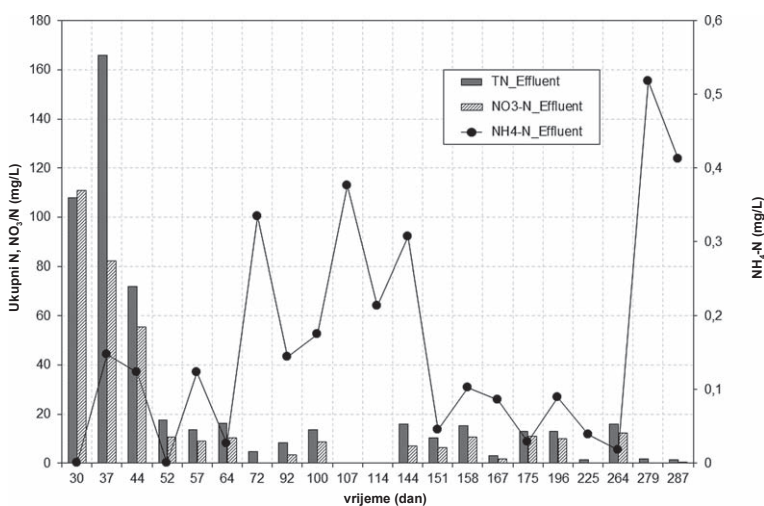
Dušik se u otpadnim vodama pojavljuje u sljedećim oblicima: organski vezani dušik, amonijakalni dušik (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N), slobodni amonijak (NH<sub>4</sub>-N), nitritni dušik (NO<sub>2</sub>-N) i nitratni dušik (NO<sub>3</sub>-N). Za učinkovito uklanjanje komponenata dušika potrebno je uspostaviti optimalne uvjete (veličine reaktora, protok, koncentraciju otopljenog kisika, itd.) za provedbu i

procesa nitrifikacije i procesa denitrifikacije.

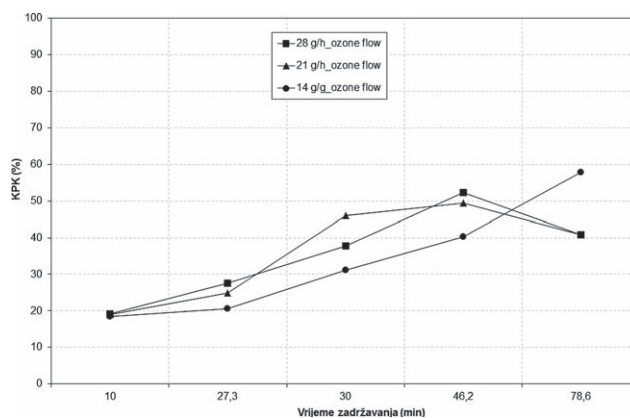
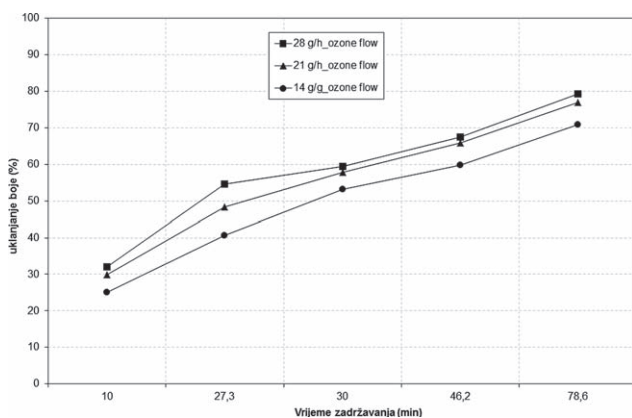
Rezultati prikazani na sl. 3 pokazuju da ova otpadna voda sadrži uglavnom spojeve u obliku nitratnog dušika. U procesu denitrifikacije u odsutnosti kisika dolazi do pretvorbe nitrata u nitrite i slobodni dušik te mikroorganizmi koriste nitrata i nitrite kao elektron akceptore. Dobiveni rezultati prikazuju uspješnu provedbu nitrifikacije. Nakon stabilizacije procesa nitrifikacije, koncentracije ukupnog dušika bile su ispod vrijednosti od 20 mg L<sup>-1</sup> što ukazuje na učinkovitost uklanjanja dušikovih spojeva u prosjeku 45 %.

Na sl.4 prikazana je učinkovitost smanjenja obojenosti voda pri različitim protocima uzoraka otpadne vode prethodno obrađene u MBR-u i različitim masenim protocima ozona za provedbu procesa ozoniranja. Maksimalna učinkovitost smanjenja obojenosti voda dobivena je kod provedbe treće serije eksperimenata pri najmanjim protocima uzoraka otpadne vode (q = 38 L h<sup>-1</sup>) kroz ozonator. U svakoj seriji mjerenja učinkovitost obezbojenja slijedila je protok ozona od 28 g h<sup>-1</sup> do 14 g h<sup>-1</sup>.

Maksimalna učinkovitost obezbojenja dobivena je pri najmanjim protocima uzoraka otpadne vode kroz ozonator, odnosno pri najvećem vremenu zadržavanja od 78,6 min. Povećanje protoka ozona rezultiralo je većim postotkom smanjenja obojenosti (od 10-20 %) odnosno obezbojenja pri



Sl.3 Koncentracije dušikovih komponenata u permeatu iz MBR-a



Sl.4 Učinkovitost pročišćavanja voda: a) obezbojenje i b) KPK pri protoku ozona od 28, 21 i 14 g/h

svim promatranim vremenima zadržavanja. Učinkovitost smanjenja vrijednosti KPK u prosjeku je bila niža od postotka obezbojenja i iznosila je između 20 i 60 %. Može se uočiti da povećanje protoka ozona nije rezultiralo povećanjem učinkovitosti smanjenja vrijednosti KPK pri svim vremenima zadržavanja. Pri manjim protocima ozona (14 g h<sup>-1</sup>) učinkovitost pročišćavanja se povećava s vremenom zadržavanja dok je pri većim protocima ozona (21 i 28 g h<sup>-1</sup>) taj trend prisutan samo pri kraćim vremenima zadržavanja. Dugotrajnije zadržavanje (78,6 min) uzrokuje smanjenje vrijednosti KPK za oko 10 %.

#### 4. Zaključak

Biološki procesi razgradnje u kombinaciji s membranskom tehnologijom mogu se uspješno primijeniti za obradu realne otpadne vode iz procesa tekstilne industrije. Na pilotnom postrojenju membranskog bioreaktora uspješno je provedeno i uklanjanje organskih spojeva uz učinkovitost od 90 % kao i uklanjanje dušikovih spojeva uz učinkovitost od 45 %. Održavanjem uvjeta ograničene opskrbe kisikom mogli bi se postići uvjeti za postizanje bolje učinkovitosti obezbojenja. Permeat iz MBR sadržavao je još lagano obojenje te je bilo potrebno naknadno provesti postupak obrade s ozonom. Obradom s ozonom postignuto je potpuno obezbojenje te smanjenje KPK u otpadnoj vodi, koji je iznosio oko 50 % dok je kod kraćih vremena zadržavanja odnosno pri maksimalnom protoku otpadne vode kroz ozonator iznosilo 20 %.

Dobiveni rezultati pokazuju da se biološka obrada u kombinaciji s membranskom filtracijom uz naknadnu obradu ozonom može uspješno primijeniti za obradu realne tekstilne otpadne vode koja sadrži bojila. Tako pročišćena voda mogla bi se ponovno vratiti u proces kao tehnološka voda i primijeniti za različite svrhe.

#### Literatura:

[1] Alinsafi A., M. Khemis, M.N. Pons, J.P. Leclerc, A. Yaacoubi, A.

- Benhammou, A. Nejmeddine: Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 44 (2005.) 4, 461-470
- [2] Yeh R.Y.-L., Y.-T. Hung, R.L.-H. Liu, H.-M. Chiu, A. Thomas: Textile Wastewater Treatment With Activated Sludge And Powdered Activated Carbon, *International Journal of Environmental Studies* 59 (2002.) 5, 607-622
- [3] Ahmad A.A., A. Idris, B.H. Hameed: Color and COD reduction from cotton textile processing wastewater by activated carbon derived from solid waste in column mode, *Desalination and Water Treatment* 41 (2012.) 1-3, 224-231
- [4] Wang L.: Application of activated carbon derived from 'waste' bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Journal of Environmental Management* 102 (2012.), 79-87
- [5] Ranjithkumar V., S. Sangeetha, S. Vairam: Synthesis of magnetic activated carbon/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite and its application in the removal of acid yellow 17 dye from water, *Journal of Hazardous Materials* 273 (2014.), 127-135
- [6] Métivier-Pignon H., C. Faur-Brasquet, P. Jaouen, P. Le Cloirec: Coupling ultrafiltration with an activated carbon cloth for the treatment of highly coloured wastewaters: A techno-economic study, *Environmental Technology* 24 (2003.) 6, 735-743
- [7] Anipsitakis G.P., D.D. Dionysiou: Degradation of Organic Contaminants in Water with Sulfate Radicals Generated by the Conjunction of Peroxymonosulfate with Cobalt, *Environmental Science & Technology* 37 (2003.) 20, 4790-4797
- [8] Xu X.-R., H.-B. Li, W.-H. Wang, J.-D. Gu: Decolorization of dyes and textile wastewater by potassium permanganate, *Chemosphere* 59 (2005.) 6, 893-898
- [9] Méndez-Díaz J.D., M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, M.I. Bautista-Toledo: Effectiveness of different oxidizing agents for removing sodium dodecylbenzenesulphonate in aqueous systems, *Water Research* 43 (2009.) 6, 1621-1629
- [10] Turhan K., I. Durukan, S.A. Özturkcan, Z. Turgut: Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone, *Dyes and Pigments* 92 (2012.) 3, 897-901
- [11] Muruganandham, M., M. Swaminathan: Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology, *Dyes and Pigments* 63 (2004.) 3, 315-321
- [12] Chong M.N., A.K. Sharma, S. Burn, C.P. Saint: Feasibility study on the application of advanced oxidation technologies for decentralised wastewater treatment, *Journal of Cleaner Production* 35 (2012.), 230-238
- [13] Gupta V.K., D. Pathania, S. Agarwal, P. Singh: Adsorptional photocatalytic degradation of methylene blue onto pectin-CuS nanocomposite under solar light, *Journal of Hazardous Materials* 243 (2012.), 179-186
- [14] Körbahti B.K., K. Artut, C. Geçgel, A. Özer: Electrochemical decolorization of textile dyes and removal of metal ions from textile dye and metal ion binary mixtures, *Chemical Engineering Journal* 173 (2011.) 3, 677-688
- [15] Gutiérrez M.C., M. Pepió, M. Crespi, N. Mayor: Control factors in the electrochemical oxidation of reactive dyes, *Coloration Technology* 117 (2001.) 6, 356-361
- [16] Dükkancı M., M. Vinatoru, T.J. Mason: The sonochemical decolorisation of textile azo dye Orange II: Effects of Fenton type reagents and UV light, *Ultrasonics Sonochemistry* 21 (2014.) 2, 846-853
- [17] Işık M., D.T. Sponza: Fate and toxicity of azo dye metabolites under batch long-term anaerobic incubations, *Enzyme and Microbial Technology* 40 (2007.) 4, 934-939
- [18] Murali, V., S.-A. Ong, L.-N. Ho, Y.-S. Wong: Evaluation of integrated anaerobic-aerobic biofilm reactor for degradation of azo dye methyl orange, *Bioresource Technology* 143 (2013.), 104-111
- [19] Altenbaher B., S. Šostar-Turk, S. Fijan: Biorazgradnja uobičajenih

- tenzida u otpadnim vodama praonica – pregled/ Biodegradation of typical laundry wastewater surfactants – a review, *Tekstil* 63 (2014.) 3-4, 100-106/107-112
- [20] Altenbaher B., S. Šostar-Turk, M. Roš: Učinkovitost uklanjanja dušika iz sintetičke otpadne vode praonice upotrebom potpuno urođenog 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
- [21] Petrinić I., C. Hélix-Nielsen: Nove membranske tehnologije za obradu tekstilnih otpadnih voda i njihovu ponovnu uporabu/Towards new membrane-based technologies for water treatment and reuse in the textile industry, *Tekstil* 63 (2014.) 7-8, 243-250/251-258
- [22] Chen H.: Recent Advances in Azo Dye Degrading Enzyme Research, *Current Protein and Peptide Science* 7 (2006.) 2, 101-111
- [23] Chengalroyen M.D., E.R. Dabbs: The microbial degradation of azo dyes: minireview, *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 29 (2013.) 3, 389-399
- [24] Solís M., A. Solís, H.I. Pérez, N. Manjarrez, M. Flores: Microbial decolouration of azo dyes: A review, *Process Biochemistry* 47 (2012.) 12, 1723-1748
- [25] E. P. Akçakoca Kumbasar et al.: Učinkovitost  $\beta$ -ciklodekstrina u uklanjanju hidroliziranog bojila nakon reaktivnog bojadisanja / The efficiency of  $\beta$ -cyclodextrin in the post-dyeing removal of hydrolyzed reactive dyes, *Tekstil* 62 (2013.) 5-6, 228-234/235-241
- [26] Huang X., K. Xiao, Y. Shen: Recent advances in membrane bioreactor technology for wastewater treatment in China, *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China* 4 (2010.) 3, 245-271
- [27] De Jager D., M.S. Sheldon, W. Edwards: Colour removal from textile wastewater using a pilot-scale dual-stage MBR and subsequent RO system, *Separation and Purification Technology* 135 (2014.), 135-144
- [28] Ledakowicz S., M. Solecka, R. Zylla: Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes, *Journal of Biotechnology* 89 (2001.) 2-3, 175-184
- [29] Perkowski J., L. Kos, S. Ledakowicz: Application of Ozone in Textile Wastewater Treatment, *Ozone: Science & Engineering* 18 (1996.) 1, 73-85
- [30] Soares O.S.G.P., P.C.C. Faria, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira: Ozonation of Textile Effluents and Dye Solutions in the Presence of Activated Carbon under Continuous Operation, *Separation Science and Technology* 42 (2007.) 7, 1477-1492
- [31] Somensi C.A., E.L. Simionatto, S.L. Bertoli, A. Wisniewski Jr, C.M. Radetski: Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment: Physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater, *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010.) 1-3, 235-240
- [32] Chu L., J. Wang, B. Wang, X.-H. Xing, S. Yan, X. Sun, B. Jurcik: Changes in biomass activity and characteristics of activated sludge exposed to low ozone dose, *Chemosphere* 77 (2009.) 2, 269-272
- [33] Manterola G., I. Uriarte, L. Sanchó: The effect of operational parameters of the process of sludge ozonation on the solubilisation of organic and nitrogenous compounds, *Water Research* 42 (2008.) 12, 3191-3197

## SUMMARY

### Textile wastewater treatment in an anaerobic/aerobic membrane bioreactor and by post-ozonization

*J. Korenak<sup>1</sup>, C. Hélix-Nielsen<sup>1, 2</sup>, M. Čurlin<sup>3</sup>, I. Petrinić<sup>1</sup>*

This study evaluates the performance of biological-physical and chemical treatment process of raw textile wastewater. The physico-biological process consisted of biological anaerobic/aerobic treatment followed by ultrafiltration (i.e. a membrane bioreactor (MBR) process). The chemical process consisted of ozone oxidation. Experiments were conducted using pilot-scale reactors fed with real textile wastewater. The long-term performances of pilot membrane bioreactor (side-stream) were observed whilst real wastewater containing mostly acid dyes was continuously being fed. The performance and operation of the MBR were evaluated in terms of permeate characteristics and variability (COD, colour, total N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Additionally, the decolourization processes by ozonation was monitored using UV-Visible spectrophotometry.

**Key words:** textile wastewater treatment, biological anaerobic/aerobic treatment, ultrafiltration, ozone oxidation, water quality

<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*

<sup>3</sup>*Faculty of Food Technology and Biotechnology Zagreb, Croatia*

*e-mail: mcurlin@pbf.hr*

*Received May 5, 2016*

### Abwasserbehandlung der Textilindustrie in einem anaerob-aeroben Membranbioreaktor und durch die Ozonierung

Diese Studie bewertet die Leistungsfähigkeit des biologisch-physikalischen und chemischen Aufbereitungsprozesses von rohem Textilabwasser. Der physikalisch-biologische Prozess bestand aus einer biologischen, anaeroben / aeroben Behandlung, gefolgt von Ultrafiltration (d.h. einem Membranbioreaktor (MBR) -Verfahren). Der chemische Prozess bestand aus Ozon-Oxidation. Experimente wurden mit Pilotreaktoren, die mit echtem Textilabwasser versorgt wurden, durchgeführt. Die langfristigen Leistungen des Pilotmembranbioreaktors (Nebenstrom) wurden beobachtet, während echtes, Säurefarbstoffe enthaltendes Abwasser kontinuierlich zugeführt wurde. Die Leistungsfähigkeit und der Betrieb des MBR wurden hinsichtlich der Permeateigenschaften und der Variabilität (chemischer Sauerstoffverbrauch (CSB), Farbe, Gesamt-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) bewertet. Zusätzlich wurden die Entfärbungsprozesse durch die Ozonierung mittels UV-sichtbarer Spektrophotometrie überwacht.