

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta
za gradbeništvo
in geodezijo



Jamova cesta 2
1000 Ljubljana, Slovenija
<http://www3.fgg.uni-lj.si/>

DRUGG – Digitalni repozitorij UL FGG
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

To je izvirna različica zaključnega dela.

Prosimo, da se pri navajanju sklicujete na bibliografske podatke, kot je navedeno:

Romčević, G., 2014. Adsorpcijske sposobnosti različnih adsorbentov pri razbarvanju odpadne vode. Diplomaska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo. (mentor Panjan, J., somentor Krzyk, M.): 71 str.

University
of Ljubljana

Faculty of
Civil and Geodetic
Engineering



Jamova cesta 2
SI – 1000 Ljubljana, Slovenia
<http://www3.fgg.uni-lj.si/en/>

DRUGG – The Digital Repository
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

This is original version of final thesis.

When citing, please refer to the publisher's bibliographic information as follows:

Romčević, G., 2014. Adsorpcijske sposobnosti različnih adsorbentov pri razbarvanju odpadne vode. B.Sc. Thesis. Ljubljana, University of Ljubljana, Faculty of civil and geodetic engineering. (supervisor Panjan, J., co-supervisor Krzyk, M.): 71 pp.

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta
za gradbeništvo
in geodezijo

Jamova 2
1000 Ljubljana, Slovenija
telefon (01) 47 68 500
faks (01) 42 50 681
fgg@fgg.uni-lj.si

UNIVERZITETNI ŠTUDIJ
VODARSTVA IN
KOMUNALNEGA
INŽENIRSTVA



Kandidatka:

GORANA ROMČEVIĆ

**ADSORPCIJSKE SPOSOBNOSTI RAZLIČNIH
ADSORBENTOV PRI RAZBARVANJU ODPADNE
VODE**

Diplomska naloga št.: 220/VKI

**ADSORPTION CAPACITY OF VARIOUS
ADSORBENTS FOR DECOLORIZATION OF
WASTEWATER**

Graduation thesis No.: 220/VKI

Mentor:

izr. prof. dr. Jože Panjan

Predsednik komisije:

doc. dr. Dušan Žagar

Somentor:

asist. dr. Mario Krzyk

Član komisije:

izr. prof. dr. Janko Logar

Ljubljana, 31. 01. 2014

Stran za popravke, Errata

Stran z napako	Vrstica z napako	Namesto	Naj bo
----------------	------------------	---------	--------

IZJAVE

Podpisana Gorana Romčević izjavljam, da sem avtorica diplomske naloge z naslovom »Adsorpcijske sposobnosti različnih adsorbentov pri razbarvanju odpadne vode.«

Izjavljam, da je elektronska različica v vsem enaka tiskani različici.

Izjavljam, da dovoljujem objavo elektronske različice v digitalnem repozitoriju.

Ljubljana,

BIBLIOGRAFSKO-DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK

UDK:	628.3(043.2)
Avtor:	Gorana Romčević
Mentor:	izr. prof. dr. Jože Panjan
Somentor:	asist. dr. Mario Krzyk
Naslov:	Adsorpcijske sposobnosti različnih adsorbentov pri razbarvanju odpadne vode
Tip dokumenta:	Diplomska naloga-Univerzitetni študij
Obseg in oprema:	71 str., 42 sl., 39 pregl., 21 graf.
Ključne besede:	adsorpcija, adsorbent, pepel, žagovina, odpadno blato, aktivno oglje, odpadna voda

Izvleček

Adsorpcija barve na trdnem adsorbentu in s tem tudi proces razbarvanja, se običajno vežeta na procese čiščenja odpadnih vod, v glavnem tekstilne ali kakšne druge industrije. Preostala barva v odpadni vodi je pomemben faktor pred izpustom le-te v vodne tokove. Med številnimi tehnikami za odstranjevanje barv, postopek adsorpcije daje dobre rezultate. Kot sorbent za odstranjevanje barv iz odpadnih vod se največ uporablja aktivno oglje, zaradi odlične adsorpcijske sposobnosti, vendar je njegova razširjena uporaba omejena zaradi visoke cene. Zaradi tega se raziskave na področju čiščenja odpadnih vod tekstilne in drugih industrij nagibajo k uporabi naravnih materialov, predvsem zaradi njihove učinkovitosti in nizke cene.

Cilj tega diplomskega dela je predstaviti možnost uporabe različnih adsorbentov pri procesu adsorpcije barve iz tekstilne industrije, s čimer se lahko pride do dragocenih podatkov vezanih na možnost širše uporabe pri čiščenju odpadnih obarvanih vod.

Pri procesu adsorpcije sem uporabila štiri adsorbentske materiale, in sicer odpadni pepel iz Termoelektrarne-toplarne Ljubljana, žagovino, odpadno blato iz centralne čistilne naprave v Ljubljani in prašnato aktivno oglje proizvajalca Merck. Zanimalo nas je kako začetna koncentracija vodne raztopine, količina dodanega adsorbenta in kontaktni čas vplivajo na sam proces adsorpcije.

BIBLIOGRAPHIC-DOCUMENTALISTIC INFORMATION

UDC: 628.3(043.2)
Autor: Gorana Romčević
Supervisor: assoc. prof. Jože Panjan, Ph.D
Cosupervisor: assist. Mario Krzyk, Ph.D
Title: Adsorption capacity of various adsorbents for decolorization of wastewater
Document type: Graduation Thesis-University studies
Scope and tools: 71 p., 42 fig., 39 tab., 21 graph.
Key words: adsorption, adsorbent, ashes, sawdust, sludge, activated carbon, wastewater

Abstract

Adsorption is applied for the removal of dyes from wastewater effluent from textile and other industries. Dyes from wastewater need to be removed before it mixes with water bodies. Among the treatment options, adsorption appears to have considerable potential for the removal of colour from wastewaters. Activated carbon is the most widely used adsorbent, but its use is limited due to its high cost. This cost problem has led to a search for the use of alternate cheap and efficient materials.

The purpose of this thesis was to test the possibility of using different materials for adsorption of textile dye. Four different materials were used; waste ashes by burning coal, sawdust, sludge and activated carbon. Adsorption was influenced by various parameters such as initial dye concentration, dose of adsorbent and contact time.

ZAHVALA

Za pomoč pri izdelavi diplomske naloge se zahvaljujem mentorju izr. prof. dr. Jožetu Panjanu in somentorju asist. dr. Mariu Krzyku ter Renatu Babiču za pomoč v laboratoriju.

Zahvalila bi se tudi mami in očetu za vzpodbudo, potrpežljivost in pomoč med študijem.

KAZALO VSEBINE

1 UVOD.....	1
2 ZAKONODAJA S PODROČJA ODVAJANJA ODPADNIH VOD	2
2.1 Zakon o varstvu okolja (Povzeto po UL RS, št. 39/2006).....	2
2.2 Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih vod v vode in javno kanalizacijo (Povzeto po UL RS, št. 47/2005, 45/2007, 79/2009)	2
3 OSNOVE ČIŠČENJA ODPADNIH VOD.....	4
3.1 Lastnosti odpadnih vod	4
3.1.1 Fizikalne lastnosti odpadnih vod.....	4
3.1.2 Kemijske lastnosti odpadnih vod	5
3.1.3 Biološke lastnosti odpadnih vod	6
3.2 Čiščenje odpadnih vod	7
3.3 Adsorpcija pri čiščenju odpadnih vod.....	8
4 ADSORPCIJA	10
4.1 Lastnosti adsorbentov.....	15
4.1.1 Celotna površina	15
4.1.2 Poroznost	15
4.1.3 Odpornost proti obrabi	16
4.1.4 Trdota	16
4.1.5 Specifična teža	17
4.1.6 Elektronska mikroskopija	17
4.1.7 Fizikalno-kemijske lastnosti	17
4.1.7.1 Aktivni test z ogljikovim tetrakloridom	17
4.1.7.2 Obarvana adsorpcija	17
4.1.7.3 Jodovo število	17
4.1.7.4 Baylis-Fenolni test	17
4.1.8 Vlaga	17
4.1.9 Kemijske lastnosti	18
4.1.9.1 pH adsorbenta	18
4.1.9.2 Analiza sestave.....	18
4.2 Tipi adsorbentskih materialov	18
4.2.1 Aktivno oglje	18
4.2.2 Šota	20
4.2.3 Lignit	20

4.2.4 Molekularna sita.....	21
4.2.5 Kremenčevo steklo.....	21
4.2.6 Aktivni aluminijev oksid.....	21
4.2.7 Lesna moka.....	21
4.2.8 Strženi sladkornega trsa.....	21
4.2.9 Hitin.....	21
4.2.10 Drugi adsorbenti.....	21
4.2.10.1 Oglja za razbarvanje.....	21
4.2.10.2 Fullerjeve zemljine.....	21
4.2.10.3 Bentonit.....	22
4.2.10.4 Kostna moka.....	22
4.2.10.5 Sintetični polimeri.....	22
4.2.11 Primerjava adsorbentov.....	22
4.3 Adsorpcijski sistemi.....	25
4.3.1 Kontaktna adsorpcija.....	25
4.3.1.1 Eno-stopenski proces.....	25
4.3.1.2 Dvo-stopenski proces z nasprotnim tokom.....	26
4.3.1.3 Dvo-stopenski proces s protitokom.....	27
4.3.1.4 Večstopenski proces.....	27
4.3.2 Adsorpcijska kolona s pritrjeno posteljico.....	28
4.3.3 Pulzirajoča kolona.....	28
4.3.4 Gibajoča kolona.....	29
4.3.5 Fluidizirana kolona.....	29
4.3.6 Gibajoči filter.....	29
4.3.7 Čiščenje s prašnatim aktivnim ogljem - PACT (Powdered Activated Carbon Treatment) sistem.....	30
4.4 Regeneracija adsorbentov.....	31
4.4.1 Adsorbentski sistemi za enkratno uporabo.....	32
4.4.2 Sistemi z delno reaktivacijo.....	32
4.4.3 Sistemi s popolno reaktivacijo.....	32
5 VPLIV KONCENTRACIJE VODNE RAZTOPINE, KOLIČINE DODANEGA ADSORBENTA IN KONTAKTNEGA ČASA NA RAZBARVANJE ODPADNE VODE	33
5.1 Vpliv koncentracije vodne raztopine.....	33
5.1.1 Pepel.....	34
5.1.2 Žagovina.....	36
5.1.3 Odpadno blato.....	38
5.1.4 Aktivno oglje.....	39

5.1.5 Langmuirova in Freundlichova izoterma	41
5.1.5.1. Langmuirova izoterma.....	41
5.1.5.1.1 Pepel	41
5.1.5.1.2 Žagovina	43
5.1.5.1.3 Odpadno blato	44
5.1.5.1.4. Aktivno oglje	45
5.1.5.2 Freundlichova izoterma	46
5.1.5.2.1 Pepel	46
5.1.5.2.2 Žagovina	47
5.1.5.2.3 Odpadno blato	48
5.1.5.2.4 Aktivno oglje	49
5.1.6 Primerjava rezultatov	50
5.2 Vpliv količine dodanega adsorbenta	52
5.2.1 Pepel.....	53
5.2.2 Žagovina	55
5.2.3 Odpadno blato.....	56
5.2.4 Aktivno oglje	58
5.2.5 Primerjava rezultatov	59
5.3 Vpliv kontaktnih časov.....	59
5.3.1 Pepel.....	60
5.3.2 Žagovina	61
5.3.3 Odpadno blato.....	63
5.3.4 Aktivno oglje	65
5.3.5. Primerjava rezultatov	67
6 ZAKLJUČEK	68
VIRI	70

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Sestava odpadne vode glede na koncentracijo posameznih primesi [4]	7
Preglednica 2: Primerjava lastnosti granuliranega in prašnatnega aktivnega oglja [5]	19
Preglednica 3: Svetovna pridelava aktivnega oglja [9]	20
Preglednica 4: Stroški adsorpcije osnovne modre barve [9]	22
Preglednica 5: Stroški adsorpcije osnovne rdeče barve [9]	23
Preglednica 6: Stroški adsorpcije modre barve (Acid Blue 25) [9]	24
Preglednica 7: Odvisnost adsorpcije od razredčitve vodne raztopine (količina dodanega pepela 5 g/l, kontaktni čas 60 min)	35
Preglednica 8: Odvisnost adsorpcije od razredčitve vodne raztopine (količina dodane žagovine 5 g/l, kontaktni čas 60 min)	36
Preglednica 9: Odvisnost adsorpcije od razredčitve vodne raztopine (količina dodanega odpadnega blata 5 g/l, kontaktni čas 60 min)	38
Preglednica 10: Odvisnost adsorpcije od razredčitve vodne raztopine (količina dodanega aktivnega oglja 5 g/l, kontaktni čas 60 min)	39
Preglednica 11: Potek procesa adsorpcije - pepel	41
Preglednica 12: Vrednost brezdimenzijskega separacijskega faktorja R_L prikazuje potek adsorpcijskega procesa [12]	42
Preglednica 13: Vrednosti R_L - pepel	42
Preglednica 14: Potek procesa adsorpcije - žagovina	43
Preglednica 15: Vrednosti R_L - žagovina	44
Preglednica 16: Potek procesa adsorpcije – odpadno blato	44
Preglednica 17: Vrednosti R_L – odpadno blato	45
Preglednica 18: Potek procesa adsorpcije – aktivno oglje	45
Preglednica 19: Vrednosti R_L – aktivno oglje	46
Preglednica 20: Potek procesa adsorpcije - pepel	46
Preglednica 21: Potek procesa adsorpcije - žagovina	47
Preglednica 22: Potek procesa adsorpcije – odpadno blato	48
Preglednica 23: Potek procesa adsorpcije – aktivno oglje	49
Preglednica 24: Primerjava adsorpcijskih sposobnosti adsorbentov pri različni koncentraciji vodne raztopine (količina dodanega adsorbenta 5 g/l, kontaktni čas 60 min)	50
Preglednica 25: Količina adsorbirane barve na enoto mase adsorbenta (izračunane vrednosti)	51
Preglednica 26: Vrednosti korelacijskega parametra pri različni začetni koncentraciji	52
Preglednica 27: Langmuirove in Freundlichove konstante za različne adsorbentske materiale (eksperimentalne vrednosti)	52

Preglednica 28: Odvisnost adsorpcije od količine dodanega pepela (začetna koncentracija 50 mg/l, kontaktni čas 60 min).....	53
Preglednica 29: Odvisnost adsorpcije od količine dodane žagovine (začetna koncentracija 50 mg/l, kontaktni čas 60 min).....	55
Preglednica 30: Odvisnost adsorpcije od količine dodanega odpadnega blata (začetna koncentracija 50 mg/l, kontaktni čas 60 min).....	56
Preglednica 31: Odvisnost adsorpcije od količine dodanega aktivnega oglja (začetna koncentracija 50 mg/l, kontaktni čas 60 min).....	58
Preglednica 32: Odvisnost odstotka razbarvanja od različnih kontaktnih časov (začetna koncentracija 50 mg/l, količina dodanega pepela 10 g/l).....	60
Preglednica 33: Količina adsorbirane barve na enoto mase pepela	61
Preglednica 34: Odvisnost odstotka razbarvanja od različnih kontaktnih časov (začetna koncentracija 50 mg/l, količina dodane žagovine 70 g/l)	61
Preglednica 35: Količina adsorbirane barve na enoto mase žagovine	62
Preglednica 36: Odvisnost odstotka razbarvanja od različnih kontaktnih časov (začetna koncentracija 50 mg/l, količina dodanega odpadnega blata 10 g/l).....	63
Preglednica 37: Količina adsorbirane barve na enoto mase odpadnega blata	64
Preglednica 38: Odvisnost odstotka razbarvanja od različnih kontaktnih časov (začetna koncentracija 50 mg/l, količina dodanega aktivnega oglja 10 g/l)	65
Preglednica 39: Količina adsorbirane barve na enoto mase aktivnega oglja.....	66

KAZALO GRAFIKONOV

Grafikon 1: Odvisnost adsorpcije od stopnje razredčenja vodne raztopine. Pogoji: količina dodanega pepela 5 g/l, kontaktni čas 60 min.	35
Grafikon 2: Odvisnost adsorpcije od stopnje razredčenja vodne raztopine. Pogoji: količina dodane žagovine 5 g/l, kontaktni čas 60 min.	37
Grafikon 3: Odvisnost adsorpcije od stopnje razredčenja vodne raztopine. Pogoji: količina dodanega odpadnega blata 5 g/l, kontaktni čas 60 min.	38
Grafikon 4: Odvisnost adsorpcije od stopnje razredčenja vodne raztopine. Pogoji: količina dodanega aktivnega oglja 5 g/l, kontaktni čas 60 min.	40
Grafikon 5: Razmerje $C_t/(X/M)$ proti C_t - pepel	41
Grafikon 6: Razmerje $C_t/(X/M)$ proti C_t - žagovina	43
Grafikon 7: Razmerje $C_t/(X/M)$ proti C_t – odpadno blato	44
Grafikon 8: Razmerje $C_t/(X/M)$ proti C_t – aktivno oglje	45
Grafikon 9: X/M proti C_t - pepel	47
Grafikon 10: X/M proti C_t - žagovina	48
Grafikon 11: X/M proti C_t – odpadno blato	49
Grafikon 12: X/M proti C_t – aktivno oglje	50
Grafikon 13: Adsorpcijske sposobnosti adsorbentov pri različni koncentraciji vodne raztopine. Pogoji: količina dodanega adsorbenta 5 g/l, kontaktni čas 60 min.	51
Grafikon 14: Vpliv količine dodanega pepela na odstotek odstranjene barve. Pogoji: začetna koncentracija 50 mg/l, kontaktni čas 60 min.	54
Grafikon 15: Vpliv količine dodane žagovine na odstotek odstranjene barve. Pogoji: začetna koncentracija 50 mg/l, kontaktni čas 60 min.	55
Grafikon 16: Vpliv količine dodanega odpadnega blata na odstotek odstranjene barve. Pogoji: začetna koncentracija 50 mg/l, kontaktni čas 60 min.	57
Grafikon 17: Vpliv količine dodanega aktivnega oglja na odstotek odstranjene barve. Pogoji: začetna koncentracija 50 mg/l, kontaktni čas 60 min.	58
Grafikon 18: Odvisnost razbarvanja od različnih kontaktnih časov. Pogoji: začetna koncentracija 50 mg/l, količina dodanega pepela 10 g/l.	60
Grafikon 19: Odvisnost razbarvanja od različnih kontaktnih časov. Pogoji: začetna koncentracija 50 mg/l, količina dodane žagovine 70 g/l.	62
Grafikon 20: Odvisnost razbarvanja od različnih kontaktnih časov. Pogoji: začetna koncentracija 50 mg/l, količina dodanega odpadnega blata 10 g/l.	64
Grafikon 21: Odvisnost razbarvanja od različnih kontaktnih časov-aktivno oglje. Pogoji: začetna koncentracija 50 mg/l, količina dodanega aktivnega oglja 10 g/l.	66

KAZALO SLIK

Slika 1: Potek izotermne adsorpcije [8]	11
Slika 2: Diagram delovanja adsorpcijske kolone [8]	13
Slika 3: Adsorpcijska kolona [8]	14
Slika 4: Makropore, mezopore, mikropore in submikropore v granulih aktivnega oglja [5]	19
Slika 5: Adsorpcija osnovne modre barve 3 na različnih adsorbentih [9]	23
Slika 6: Adsorpcija osnovne rdeče barve na različnih adsorbentih [9]	24
Slika 7: Shematski prikaz eno-stopenjske adsorpcije s skupinskim kontaktom (A-reakcijski bazen, B-filtri, C-shranjevalni bazen, D-tuljava s paro) [9]	25
Slika 8: Shematski prikaz eno-stopenjskega procesa adsorpcije [9]	26
Slika 9: Shematski prikaz dvo-stopenjskega procesa adsorpcije z nasprotnim tokom [9]	27
Slika 10: Shematski prikaz dvo-stopenjskega procesa s protitokom [9]	27
Slika 11: Shematski prikaz N-stopenjskega procesa [9]	27
Slika 12: Shematski prikaz adsorpcijske kolone s pritrjeno posteljico [9]	28
Slika 13: Shematski diagram pulzirajoče kolone [9]	28
Slika 14: Hussong-Couplan sistem za čiščenje odpadne vode tekstilne industrije (z uporabo šote) [9]	29
Slika 15: Dvo-stopenjski PACT sistem [9]	30
Slika 16: Anaeroben-aeroben PACT sistem [9]	31
Slika 17: Uporabljeni adsorbenti (A-pepel, B-žagovina, C-odpadno blato, D-aktivno oglje)	33
Slika 18: Spektrofotometer DR2800	34
Slika 19: Obarvanost vodne raztopine pred obdelavo s pepelom (koncentracija vodne raztopine od leve proti desni: 10 mg/l; 20 mg/l; 30 mg/l; 50 mg/l; 70 mg/l)	35
Slika 20: Obarvanost vodne raztopine po obdelavi s pepelom	36
Slika 21: Obarvanost vodne raztopine pred obdelavo z žagovino (koncentracija vodne raztopine od leve proti desni: 10 mg/l; 20 mg/l; 30 mg/l; 50 mg/l; 70 mg/l)	37
Slika 22: Obarvanost vodne raztopine po obdelavi z žagovino	37
Slika 23: Obarvanost vodne raztopine pred obdelavo z odpadnim blatom (koncentracija vodne raztopine od leve proti desni: 10 mg/l; 20 mg/l; 30 mg/l; 50 mg/l; 70 mg/l)	39
Slika 24: Obarvanost vodne raztopine po obdelavi z odpadnim blatom	39
Slika 25: Obarvanost vodne raztopine pred obdelavo z aktivnim ogljem (koncentracija vodne raztopine od leve proti desni: 10 mg/l; 20 mg/l; 30 mg/l; 50 mg/l; 70 mg/l)	40
Slika 26: Obarvanost vodne raztopine po obdelavi z aktivnim ogljem	40
Slika 27: Obarvanost vodne raztopine pred obdelavo s pepelom (C=50 mg/l)	54
Slika 28: Obarvanost vodne raztopine po obdelavi s pepelom (količina dodanega pepela; od leve proti desni: 0,1 g; 0,3 g; 0,5 g; 0,7 g; 0,9 g; 1 g)	54
Slika 29: Obarvanost vodne raztopine pred obdelavo z žagovino (C=50 mg/l)	56

Slika 30: Obarvanost vodne raztopine po obdelavi z žagovino (količina dodane žagovine; od leve proti desni: 1g; 2g; 3g; 4g; 5g; 6g; 7g; 8g; 9 g)	56
Slika 31: Obarvanost vodne raztopine pred obdelavo z odpadnim blatom (C=50 mg/l)	57
Slika 32: Obarvanost vodne raztopine po obdelavi z odpadnim blatom (količina dodanega odpadnega blata: od leve proti desni: 0,3 g; 0,5 g; 0,7 g; 1 g; 1,1 g)	57
Slika 33: Obarvanost vodne raztopine pred obdelavo z aktivnim ogljem (C=50 mg/l)	59
Slika 34: Obarvanost vodne raztopine po obdelavi z aktivnim ogljem (količina dodanega aktivnega oglja; od leve proti desni: 0,3 g; 0,5 g; 0,7 g; 0,9 g; 1g; 1,1 g)	59
Slika 35: Obarvanost vodne raztopine pred obdelavo s pepelom (C=50 mg/l)	61
Slika 36: Obarvanost vodne raztopine po obdelavi s pepelom (časi mešanja, od leve proti desni: 5 min; 10 min)	61
Slika 37: Obarvanost vodne raztopine pred obdelavo z žagovino (C=50 mg/l)	63
Slika 38: Obarvanost vodne raztopine po obdelavi z žagovino (časi mešanja, od leve proti desni: 5; 10; 20; 30; 60 min)	63
Slika 39: Obarvanost vodne raztopine (C=50 mg/l)	64
Slika 40: Obarvanost vodne raztopine po obdelavi z odpadnim blatom (časi mešanja, od leve proti desni: 5; 10; 20; 30; 60; 70; 80; 90; 100 min)	65
Slika 41: Obarvanost vodne raztopine (C=50 mg/l)	66
Slika 42: Obarvanost vodne raztopine po obdelavi z aktivnim ogljem (časi mešanja, od leve proti desni: 5; 10; 20; 30; 60; 70; 80 min)	67

KAZALO ENAČB

Enačba 1: Koncentracija faze adsorbenta (tj. trdnega) po ravnotežju.....	10
Enačba 2: Freundlichova izoterma [5].....	10
Enačba 3: Freundlichova enačba v linearni obliki.....	11
Enačba 4: Langmuirova izoterma [5]	11
Enačba 5: Konstante v Langmuirovi izotermi.....	11
Enačba 6: Ločitveni faktor mešanice ij [9]	14
Enačba 7: B.E.T. enačba	15
Enačba 8: Odpornost na obrabo.....	16
Enačba 9: Trdota v posodi z jeklenimi kroglicami	16
Enačba 10: Masna bilanca.....	25
Enačba 11: Enačba masne bilance za 1. stopnjo.....	26
Enačba 12: Enačba masne bilance za 2. stopnjo.....	26
Enačba 13: Masna bilanca.....	27
Enačba 14: Masna bilanca za N-stopenjski proces	27
Enačba 15: Masna bilanca celotnega stolpca	29
Enačba 16: Masna bilanca zgornjega dela stolpca.....	29
Enačba 17: Odstotek odstranjene barve	34
Enačba 18: Separacijski faktor R_L [12]	42

Okrajšave in simboli

B.E.T.	Brunnauer-Emmet-Teller
BPK	biokemijska potreba po kisiku
GAC	granulated activated carbon
KPK	kemijska poraba kisika
PAC	powdered activated carbon
PACT	powdered activated carbon treatment

Slovar manj znanih besed in tujk

adsorbat	Snov, ki se odstranjuje iz tekoče faze na mejno površino. (Roš, Zupančič, 2010)
adsorbent	Trdna, tekoča ali plinasta faza, v katero se adsorbat akumulira. (Roš, Zupančič, 2010)
adsorpcija	Oprijemanje plina, tekočine ali raztopljene snovi na površino trdne snovi ali tekočine. (Roš, Panjan, 2012).
aktivno oglje	Delci (prah) ali granule, običajno dobljeni s segrevanjem snovi, ki vsebuje oglje (premog, les), ob odsotnosti zraka. (Roš, Panjan, 2012).
kontaktni čas	Čas, v katerem je obdelana snov izpostavljena drugi snovi (npr. aktivno oglje) za izpopolnitev želene reakcije. (Roš, Panjan, 2012).

1 UVOD

Prvi adsorpcijski proces, s katerim se je srečal človek, je bila vezava nečistoč iz vode na oglje iz žerjavice. Kmalu je sledilo spoznanje, da oglje ob zaužitju v prebavilih nase veže zdravju škodljive snovi in tako preprečuje prebavne motnje. Z razvojem znanosti in tehnologije se danes adsorpcijski procesi uporabljajo na različnih področjih. Adsorpcija barve na trdnem adsorbentu in s tem tudi proces razbarvanja, se običajno vežeta na procese čiščenja odpadnih vod, v glavnem tekstilne ali kakšne druge industrije. Preostala barva v odpadni vodi je pomemben faktor pred izpustom le-te v vodne tokove. Zaostrovanja evropske zakonodaje na področju ekologije v zadnjih letih so spodbudila pozitiven trend rasti uporabe adsorpcijskih tehnologij. Čeprav je na trgu prisotnih veliko ponudnikov tovrstne opreme, razvoj industrijskih adsorpcijskih naprav ostaja eden večjih stroškov takšnih projektov. Prvi korak potreben za konstruiranje takih naprav so laboratorijske in industrijske meritve, s katerimi se določijo vsi za konstruiranje potrebni parametri.

Poleg estetskega problema, največji problem obarvanosti vode predstavlja njena adsorpcija in refleksija sončne svetlobe in s tem motnja fotosinteze vodnih rastlin. Barve lahko povzročijo probleme na več načinov, npr. lahko imajo akutne in/ali kronične posledice na izpostavljene organizme v odvisnosti od časa izpostavljenosti, kot tudi koncentracije barve. Prisotnost barve v vodnem toku znatno zmanjša kvaliteto samega vodnega toka in s tem voda postane neuporabna za kakršnokoli rabo. Med številnimi tehnikami za odstranjevanje barv, daje postopek adsorpcije dobre rezultate, ker se lahko koristi za odstranjevanje različnih vrst obarvanih materialov. Kot sorbent za odstranjevanje barv iz odpadnih vod se največ uporablja aktivno oglje, zaradi njegove odlične adsorpcijske sposobnosti. Oglje se pripravlja s segrevanjem osnovnega materiala pri rdečem žaru (manj kot 700°C) v kopi za odstranjevanje ogljikovodikov, ob majhni oskrbi s kisikom, ki vzdržuje zgorevanje. Delce oglja se potem aktivira tako, da se jih izpostavi oksidiranim plinom, kot sta para in CO₂, pri visoki temperaturi, med 800 in 900°C. Ti plini razvijejo porozno strukturo v oglju, ki tvori veliko površino.

Čeprav se aktivnemu oglju daje prednost kot sorbentu, je njegova razširjena uporaba omejena zaradi visoke cene. Prav zaradi tega se raziskave na področju čiščenja odpadnih vod tekstilne in drugih industrij nagibajo k uporabi naravnih materialov (biosorbenti in odpadni materiali iz industrije in kmetijstva), predvsem zaradi njihove učinkovitosti in nizke cene. Materiali, ki bi se lahko uporabljali kot adsorbenti za odstranjevanje barv so glineni materiali (bentonit), zeolit, silicijevi materiali, kmetijski odpadki (biomasa sladkornega trsa), industrijski odpadni proizvodi (odpadna cementna kaša), biosorbenti (biomasa) in drugi (škrob, bombaž).

Cilj tega diplomskega dela je predstaviti možnost uporabe različnih adsorbentov pri procesu adsorpcije barve iz tekstilne industrije, s čimer se lahko pride do dragocenih podatkov vezanih na možnost širše uporabe, npr. pri čiščenju odpadnih obarvanih vod.

Zanimala nas je adsorpcijska sposobnost različnih adsorbentov glede na začetno koncentracijo vodne raztopine, glede na količino dodanega adsorbenta in glede na različne kontaktne čase.

2 ZAKONODAJA S PODROČJA ODVAJANJA ODPADNIH VOD

2.1 Zakon o varstvu okolja (Povzeto po UL RS, št. 39/2006)

Ta zakon ureja varstvo okolja pred obremenjevanjem kot temeljni pogoj za trajnostni razvoj in v tem okviru določa temeljna načela varstva okolja, ukrepe varstva okolja, spremljanje stanja okolja in informacije o okolju, ekonomske in finančne instrumente varstva okolja, javne službe varstva okolja in druga z varstvom okolja povezana vprašanja.

Namen varstva okolja je spodbujanje in usmerjanje takšnega družbenega razvoja, ki omogoča dolgoročne pogoje za človekovo zdravje, počutje in kakovost njegovega življenja ter ohranjanje biotske raznovrstnosti.

Cilji varstva okolja so zlasti preprečitev in zmanjšanje obremenjevanja okolja, ohranjanje in izboljševanje kakovosti okolja, trajnostna raba naravnih virov, zmanjšanje rabe energije in večja uporaba obnovljivih virov energije, odpravljanje posledic obremenjevanja okolja, izboljšanje porušenega naravnega ravnovesja in ponovno vzpostavljanje njegovih regeneracijskih sposobnosti, povečevanje snovne učinkovitosti proizvodnje in potrošnje ter opuščanje in nadomeščanje uporabe nevarnih snovi.

Za doseganje ciljev iz prejšnjega odstavka se spodbuja proizvodnjo in potrošnjo, ki prispeva k zmanjšanju obremenjevanja okolja, spodbuja razvoj in uporabo tehnologij, ki preprečujejo, odpravljajo ali zmanjšujejo obremenjevanje okolja in plačuje onesnaževanje in raba naravnih virov [1].

2.2 Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih vod v vode in javno kanalizacijo (Povzeto po UL RS, št. 47/2005, 45/2007, 79/2009)

Ta uredba določa, v zvezi z zmanjševanjem onesnaževanja okolja zaradi odvajanja snovi in emisije toplote v vode, ki nastaja pri odvajanju komunalne, industrijske in padavinske odpadne vode ter njihovih mešanic v vode:

- mejne vrednosti emisije snovi v vode in v javno kanalizacijo,
- mejne vrednosti emisije toplote v vode,
- vrednotenje emisije snovi in toplote,
- prepovedi, omejitve in druge ukrepe zmanjševanja emisije snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda,
- vsebino okoljevarstvenega dovoljenja in primere naprav, za katere okoljevarstvenega dovoljenja ni treba pridobiti.

Emisija snovi in toplote se določa na iztoku industrijske odpadne vode iz naprave, komunalne odpadne vode iz male komunalne, komunalne ali skupne čistilne naprave in padavinske odpadne vode iz zadrževalnika padavinske odpadne vode ali čistilne naprave padavinske odpadne vode, brez

predhodnega razredčevanja odpadne vode. Parametri odpadne vode se določajo za vsak iztok naprave neposredno v površinske vode, v javno kanalizacijo ali posredno v podzemne vode posebej. Meritve emisij se izvajajo na urejenih in stalnih merilnih mestih, katerih vzdrževanje zagotavlja upravljavec naprave [2].

3 OSNOVE ČIŠČENJA ODPADNIH VOD

3.1 Lastnosti odpadnih vod

Odpadna voda je onesnažena voda, ki nastaja iz hišnih odpadnih snovi, industrijskih obratov, človeških in živalskih odpadkov, padavinskih odtokov in infiltracije podtalnice. Narava odpadne vode vključuje kemijske, fizikalne in biološke lastnosti. Te so odvisne od uporabe vode v naseljih, prispevka industrije in trgovin, vremena, dotoka tujih voda (vode, ki dotekajo v kanalizacijski sistem zaradi netesnih cevi) [3].

3.1.1 Fizikalne lastnosti odpadnih vod

Najpomembnejša fizikalna lastnost odpadnih vod so trdne snovi, sestavljene iz plavajočih in usedljivih snovi, koloidnih delcev ter raztopljenih snovi. Ostale pomembne fizikalne lastnosti so motnost, barva, porazdelitev trdnih delcev, prepustnost, temperatura, prevodnost, koncentracija in specifična masa.

Trdne snovi

Odpadna voda vsebuje vrsto suspendiranih snovi, ki se razlikujejo po velikosti delcev. Porazdelitev teh je zelo različna in je odvisna od nastanka odpadne vode.

Motnost

Motnost je pomemben indikator onesnaženja in stopnje prečiščevanja. Je merilo za prepustnost svetlobe skozi vodo, odvisna je od prisotnosti koloidnih delcev in finih suspendiranih snovi. Merilo za motnost je osnovano na primerjavi intenzitete razpršitve svetlobe vzorca in referenčne suspenzije.

Temperatura

Temperatura odpadne vode je odvisna od letnega časa in uporabe vode. Je pomemben parameter, ker vpliva na kemijske reakcije in reakcijske hitrosti, na vodno življenje in na primernost vode za določeno rabo. Industrijski obrati, ki uporabljajo površinsko vodo za hlajenje morajo kontrolirati iztoke po hlajenju, da ne bi povzročili prevelikega dviga temperature tekočih voda.

Barva

Barva in vonj sta odvisna od vrste in starosti odpadne vode. Sveža odpadna voda iz naselij je rumenosiva, odpadna voda, ki je prešla v gnitje pa je siva, temnosiva ali črna.

3.1.2 Kemijske lastnosti odpadnih vod

pH

Koncentracija hidronijevih ionov (H_3O^+) je pomemben parameter za naravne in odpadne vode, izrazimo ga s:

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Kislota in alkalnost je določena z vrednostjo pH od 1 do 14. Pri tem pomeni 7 nevtralno vrednost, vrednosti manjše od 7 pomenijo kisloto reakcijo, vrednosti nad 7 pa pomenijo alkalno reakcijo. Sprejemljiva vrednost pH vode v naravi je med 6,5 in 8,5. pH komunalne odpadne vode je med 7 in 8,5. pH industrijskih odpadnih vod je pa odvisna od tehnologije oziroma tehnološkega postopka, kjer odpadna voda nastaja.

Dušikove spojine

Elementa dušik in fosfor sta bistvena za rast mikroorganizmov, rastlin in živali, imenujemo ju hraniva. Ker je dušik eden osnovnih gradnikov beljakovin, je nujno potreben pri biološkem čiščenju.

Fosfor

Fosfor je eden osnovnih elementov za rast alg in ostalih organizmov. Zaradi prevelike rasti alg v površinskih vodah je potrebno v teh kontrolirati količino fosforja. V naravi najdemo fosfor v različnih oblikah, npr. organsko vezani fosfor, polifosfati in ortofosfati (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4). Tudi fosfor v naravi kroži.

Plini

V neobdelanih odpadnih vodah lahko najdemo pline, kot so dušik (N_2), kisik (O_2), ogljikov dioksid (CO_2), amonijak (NH_3), vodikov sulfid (H_2S), metan (CH_4). Prvi trije plini izvirajo iz atmosfere, najdemo jih v vseh vodah ki so izpostavljene zraku. Zadnji trije pa izvirajo iz razgradnje organskih snovi, prisotnih v odpadnih vodah.

Vonj

V komunalni odpadni vodi vonj povzročajo plini, ki nastajajo pri razgradnji organskih snovi, prisotnih v odpadni vodi.

Kovinske sestavine

Sledovi mnogih kovin, kot so krom, baker, kadmij, železo, svinec, mangan, živo srebro, nikelj in cink, so pomembne sestavine mnogih voda. Večina teh kovin je potrebna za rast biološkega življenja in odsotnost zadostnih količin lahko omeji npr. rast alg, prevelike količine pa lahko negativno vplivajo na

žive organizme. Vir sledov kovin v odpadnih vodah vključujejo izpusti iz gospodinjstev in industrijski izpusti ter infiltracija podtalnice.

Skupne organske sestavine

Organske spojine so navadno sestavljene iz kombinacije ogljika, vodika, kisika, v nekaterih primerih skupaj z dušikom. Organske spojine v odpadni vodi običajno vsebujejo proteine (40- 60%), ogljikove hidrate (25-50%), olja in maščobe (8-12%). Sečnina je naslednja pomembna organska spojina, ki prihaja v svežo vodo, vendar jo zaradi hitre razgradnje redko najdemo.

V nadaljevanju so opisani načini vrednotenja koncentracije organskih snovi. KPK (kemijska poraba kisika) je količina kisika [mg/l], ki je potrebna za kemično oksidacijo primesi v vodi. Organske nečistoče v odpadnih vodah se določijo tako, da se jih oksidira in iz porabljenega kisika sklepa na količino organskih snovi.

BPK (biokemijska potreba po kisiku) je količina elementarnega kisika, ki ga mikroorganizmi porabijo v procesu razkroja. Ni odvisna samo od količine in koncentracije organskih snovi, temveč tudi od števila in aktivnosti mikroorganizmov, temperature, turbulence itd. Zato je pogoje določanja potrebno standardizirati, da se rezultati lahko primerjajo. Dogovorjeno je, da proces poteka pri 20°C. Najpogosteje se določa petdnevna biokemijska potreba po kisiku - BPK₅. Če je v vodi dovolj kisika, poteka proces v dveh stopnjah, in sicer prva stopnja zajema predvsem ogljikove spojine, druga stopnja pa dušikove spojine.

Iz razmerja BPK in KPK se lahko ugotovi koliko organskih snovi v odpadni vodi je razgradljivih, kajti vrednost KPK predstavlja celotno organsko onesnaženje, BPK pa razgradljivi del organskih snovi.

3.1.3 Biološke lastnosti odpadnih vod

Glavne skupine mikroorganizmov, ki jih najdemo v odpadnih vodah so bakterije, praživali, glive, mikroskopske rastline, živali in virusi. Večina mikroorganizmov je koristnih za procese čiščenja odpadnih vod, npr. bakterije, praživali.

Po svojih fizikalnih lastnostih se odpadna voda le malo loči od pitne vode (le koncentracije primesi so bistveno večje), saj ima le 1‰ več primesi (ob sušnem vremenu), po kemijski in biokemijski sestavi je pa bistveno spremenjena. Po Imhoffu je povprečna sestava odpadne vode podana v preglednici št. 1 [4].

Preglednica 1: Sestava odpadne vode glede na koncentracijo posameznih primesi [4]

V žarini in žarilni izgubi 24-urnega povprečnega vzorca	Mineralne [mg/l]	Organske [mg/l]	Skupaj [mg/l]	BPK₅ [mg/l]
Usedljive snovi	100	150	250	100
Lebdeče snovi	25	50	75	50
Raztopljene snovi	375	250	625	150
Skupaj	500	450	950	300

3.2 Čiščenje odpadnih vod

Osnovni cilj čiščenja odpadnih vod je, da:

- se pretvorijo odpadne snovi, prisotne v odpadni vodi, v stabilne oksidirane končne produkte, ki se jih lahko varno odvaja v površinske vode brez kakršnih koli škodljivih učinkov na okolje,
- se ohranja javno zdravje,
- se poskrbi, da bo odpadna voda učinkovito odstranjena na regularen način, brez motenj ali kršitev predpisov,
- se poskrbi za varčen postopek odstranjevanja odpadne vode,
- se podredi zakonskim standardom (predpisom) in zagotovi ustrezno odvajanje vod.

Čiščenje odpadnih vod je kombinacija ločenih procesov čiščenja, ki so dimenzionirani za pridobivanje iztoka določene kakovosti iz odpadnih vod, znane kakovosti in pretoka. Čistilna naprava je potrebna za ločevanje suspendiranih in drugih snovi do ustrezne stopnje. Čiščena voda se lahko uporabi za ponovno napajanje podtalnice ali celo za ponovno uporabo, vendar se običajno izliva v površinske vode. Učinek zahtevanega čiščenja je najbolj odvisen od realne kakovosti sprejemnika vode in od razpoložljive sposobnosti razredčevanja.

Čistilna naprava je običajno dimenzionirana tako, da ima iztok BPK₅ pod 20 mg/l in suspendiranih snovi pod 30 mg/l. Taka kakovost iztoka ne povzroča v sprejemniku poslabšanja tako dolgo, dokler je iztok najmanj osemkrat razredčen s čisto rečno vodo. Večina čistilnih naprav, ki so bile zgrajene pred letom 1990, je osnovana na osnovi takih standardov. Evropska direktiva za čiščenje komunalnih odpadnih vod (Urban Waste Water Treatment Directive 91/271/EEC) predvideva podobno čiščenje za majhne komunalne čistilne naprave (med 2000 in 10000 populacijskih ekvivalentov), medtem ko so za večje čistilne naprave zahteve višje (dodatno odstranjevanje fosforjevih in dušikovih spojin) [5].

Čiščenje odpadnih vod industrijskih obratov je zahteven proces, ker so po svoji sestavi zelo heterogene, saj jih sestavljajo posamezni delni dotoki iz različnih obratov, katerih vode so zelo različno obremenjene s škodljivimi snovmi, prav tako so različne koncentracije teh posameznih

dotokov [6]. Univerzalna tehnologija, ki bi z eno samo operacijo (adsorpcija, koagulacija, membranske tehnike, biološko čiščenje, itd.) očistila vode do zelene stopnje in bi istočasno dajala malo odpadkov ter bila ekonomično upravičena, ne obstaja. Za vsak primer posebej je potrebno obdelati tehnološki proces (vrsta operacij, strojev, aparatov), pregledati vrste surovin (tip barvil, kemikalije, pomožne surovine) ter z vzorčenji na različnih kanalizacijskih vejah priskrbeti reprezentativne vzorce vod za testiranje postopkov čiščenja. Na podlagi teh podatkov se zasnjuje čim bolj fleksibilna tehnologija čiščenja. Pri odločanju o konceptu čiščenja se najprej mora utemeljiti upravičenost vodenja vseh odpadnih vod na bližnjo komunalno čistilno napravo (biološka čistilna naprava), popolno čiščenje vseh vod v tovarni ali predčiščenje odpadnih vod v tovarni in dokončno čiščenje na skupni komunalni čistilni napravi [7].

Za čiščenje odpadnih vod se uporabljajo osnovni postopki (mehanski, kemijski, fizikalno-kemijski, biološko-kemijski), oziroma njihove kombinacije. Zato je čistilna naprava sestavljena iz procesnih enot, ki jih lahko razvrstimo v več skupin, oziroma opravil:

- Predčiščenje, v katero spada odstranjevanje in ločevanje velikih trdnih delcev, odstranjevanje peska in ločevanje padavinske vode. V tej stopnji se odstranjujejo tudi olja in maščobe, če so prisotni v večjih količinah. Industrijske odpadne vode velikokrat zahtevajo predčiščenje pred izpustom v kanalizacijsko omrežje za nadaljnjo obdelavo.
- Primarno čiščenje (usedanje) je prva pomembna stopnja po predčiščenju, v katerem se običajno odstrani usedljive snovi, ki se ločijo kot primarno blato. Tako pri predčiščenju kot primarnem čiščenju se uporablja mehanske postopke čiščenja odpadne vode.
- Sekundarno čiščenje je t.i. biološko čiščenje, pri katerem se s pomočjo mikroorganizmov razgrajujejo prisotne organske snovi, dušikove in fosforjeve spojine v raztopljeni in koloidni obliki.
- Terciarno čiščenje je običajno nadaljnja obdelava iztoka iz sekundarnega čiščenja, pri kateri poteka odstranjevanje preostalih razgradljivih organskih snovi, suspendiranih snovi, bakterij, specifičnih toksičnih snovi, predvsem pa hraniv. Tu se lahko uporablja vrsto kemijskih in fizikalno-kemijskih postopkov.

3.3 Adsorpcija pri čiščenju odpadnih vod

Adsorpcija kot fizikalni postopek čiščenja oz. razbarvanja odpadnih vod nikoli ne nastopa samostojno, vedno je povezana z ostalimi postopki, kot je obarjanje, oksidacijsko ali biološko čiščenje [6]. Za odlaganje snovi iz raztopine na površini trdnega adsorbenta se uporabljajo organski in anorganski adsorbenti z veliko aktivno površino in različno velikostjo površine. Najbolj uporabljen adsorbent je aktivno oglje, ki je lahko prašnato ali granulirano z aktivno površino od 500-1500 m²/g. Oglje ima veliko afiniteto do nepolarnih organskih snovi z veliko molekulsko maso in aromatskim značajem. Oglje je manj učinkovito pri čiščenju disperznih barv in pigmentov (netopna barvila), učinkovitost pa

je večja pri v vodi topnih barvilih (kislila, bazična, reaktivna azo barvila). Pri uporabi oglja za čiščenje odpadnih vod tekstilne ali kake druge industrije je najbolj opazen učinek razbarvanja, manj pa padec splošne organske obremenitve, izražen s KPK oziroma vrednostjo TOC (skupni organski ogljik) [7]. Odločitev o uporabi oglja za predčiščenje industrijskih odpadnih vod je samo vprašanje ekonomičnosti. Kakovostno oglje in vsakokratna regeneracija predstavljata velik strošek. Oglje je ekonomično regenerirati, če je dnevna poraba večja kot 200 kg [7]. Uporaba oglja je v splošnem upravičena v primerih, ko je potrebno iz vode odstraniti manjše količine organskih snovi, za odstranjevanje barvil ter raznih težko odstranljivih snovi, npr. detergenti. Adsorpcija z ogljem bi bila torej primerna za razbarvanje srednje obremenjenih izpiralnih vod, ki bi jih lahko po čiščenju vračali v proizvodnjo ali odvajali v vodotok. V izjemnih primerih se adsorpcija na aktivno oglje uporablja kot zadnja faza kompleksnega čiščenja in recikliranja odpadnih vod, ki odstrani zadnje morebitne ostanke barvil in drugih zaostalih snovi. Doslej opravljeni poizkusi kažejo na možnost odstranjevanja sledi raztopljenih snovi iz pitne vode z namenom, da se izboljša okus. Prašnato oglje ki ga v odpadno vodo vmešamo je ceneje, investicijski stroški so manjši, krajši je kontaktni čas, ki je eden osnovnih podatkov za dimenzioniranje čistilnih naprav. Slaba stran uporabe takega oglja je zahtevna regeneracija. Tako da uporaba takega oglja pride v poštev le v primerih, ko je poraba oglja majhna. Pri uporabi dražjega granuliranega oglja, ki ga polnimo v kolone različnih izvedb, pa so večji investicijski stroški, obratovanje pa je lažje zaradi regeneracije ter možnosti, da se izkoristi večji del adsorpcijske kapacitete oglja, cenejše. Kot anorganski adsorbenti se uporabljajo snovi (ki imajo tako kot oglje v primerjavi z volumnom veliko notranjo površino), npr. silikagel, kaolin, bentonit, zeoliti z aktivno površino od 100-1000 m²/g. Prednosti anorganskih adsorbentov, ki imajo sicer manjšo afiniteto do barvil kot oglje, je v enostavni termični regeneraciji. Adsorpcijsko sposobnost imajo tudi oborine oziroma blato, ki nastaja pri drugih postopkih čiščenja. To je predvsem kemijsko blato, ki nastaja pri izkosmičenju, sedimentaciji in obarjanju s kemičnimi obarjalnimi snovmi - železov sulfat in apneno mleko ter biološko blato, ki nastaja pri postopku oživljajočega bakterijskega blata [6].

4 ADSORPCIJA

Adsorpcija je proces medfazne akumulacije, to je koncentracije substance na površini ali na mejni ploskvi med dvema fazama. Do adsorpcije lahko pride med različnimi fazami, npr. tekočina - tekočina, plin - tekočina, plin - trdna substanca, tekočina - trdna substanca [8].

Adsorbat je snov, ki se odstranjuje iz tekoče faze na mejno površino. Adsorbent je trdna, tekoča ali plinasta faza, v katero se adsorbat akumulira. Vse večje zahteve za izboljšanje kvalitete iztoka ter naprav za čiščenje terjajo intenzivno preučevanje procesov adsorpcije, ker prav ti procesi obetajo učinkovite rezultate pri odstranjevanju nizkih koncentracij nezaželenih snovi iz vode.

Do adsorpcije pride, ko molekula zapusti tekočino in se veže na trdo snov. V tem primeru je molekula adsorbat, trda snov pa adsorbent. Če so vezi med adsorbatom in adsorbentom trdne, je proces v glavnem nereverzibilen in adsorpcija je dokončana. Če vezi niso trdne in temeljijo na fizikalni osnovi, koncentracija ni dokončana in je proces z uporabo neke vrste energije reverzibilen.

V tehniki čiščenja je doslej najpomembnejši adsorbent aktivno oglje, ki se pridobi z žarjenjem lesa, premoga ali druge organske snovi v retorti. Nato se produkt izpostavi, pri visoki temperaturi, plinom z oksidacijsko sposobnostjo. Ti plini s svojim oksidacijskim učinkom preoblikujejo površino oglja tako, da dobi izjemno porozno strukturo in s tem tudi veliko aktivno površino. Po aktiviranju se oglja sortira v zrnate in prašne delce.

Količina adsorbata, ki se lahko odstrani na adsorbentu je funkcija lastnosti in koncentracije adsorbata ter temperature. Pomembne lastnosti adsorbata so topnost, molekulska struktura, polarnost in nasičenje z ogljikovodikom. Adsorpcijske izoterme so bile razvite tako, da se je izpostavilo določeno količino adsorbata v fiksnem volumnu in dodajale so se različne količine aktivnega oglja. Velja zveza [5]:

$$qt = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

kjer pomenijo:

q_t koncentracija faze adsorbenta (tj. trdnega) po ravnotežju [mg adsorbata/g adsorbenta]

C_0 začetna koncentracija adsorbata [mg/l]

C_t končna koncentracija adsorbata, ko se pojavi adsorpcija [mg/l]

V volumen tekočine v reaktorju [l]

m masa adsorbenta [g]

Tako se pride do izotermnih funkcijskih odvisnosti, od katerih sta znani predvsem Freundlichova in Langmuirova. Langmuirov model predpostavi, da se adsorpcija dogaja na homogeni površini adsorbenta in da se pri zasičenju formira en sloj. Freundlichov izraz je pa empirična enačba, ki temelji na adsorpciji, ki se dogaja na heterogeni površini.

Freundlichova izoterma [5]:

$$\frac{x}{M} = kC_t^{1/n} \quad (2)$$

ali v linearni obliki:

$$\log \frac{X}{M} = \log k + \frac{1}{n} \log C_t \quad (3)$$

kjer pomenijo:

X/M masa adsorbiranega adsorbata na enoto mase adsorbenta [mg adsorbata/g adsorbenta]

k Freundlichov faktor kapacitete

C_t ravnotežna koncentracija adsorbata po adsorpciji [mg/l]

1/n Freundlichov parameter intenzitete

Langmuirova izoterma [5]:

$$\frac{X}{M} = \frac{abC_t}{1 + bC_t} \quad (4)$$

kjer pomenijo:

X/M masa adsorbiranega adsorbata na enoto mase adsorbenta [mg adsorbata/g adsorbenta]

a, b empirični konstanti

C_t ravnotežna koncentracija adsorbata po adsorpciji [mg/l]

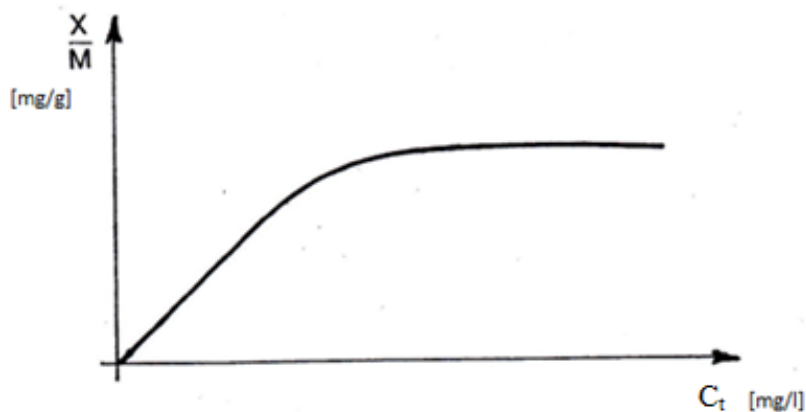
Konstante v Langmuirovi izotermi lahko določimo z risanjem C_t/(X/M) proti C_t, kar lahko izrazimo kot:

$$\frac{C_t}{X/M} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} C_t \quad (5)$$

Langmuirova enačba temelji na naslednjih predpostavkah:

- da je na površini adsorbenta na voljo omejeno število dostopnih mest ter da imajo vsa mesta enako energijo za koncentracijo,
- da je adsorpcija reverzibilna.

Ravnotežje v procesu je doseženo, če je število adsorbiranih molekul na površini adsorbenta enako številu desorbiranih molekul (adsorpcija je reverzibilna) [8].



Slika 1: Potek izotermne adsorpcije [8]

Proces se odvija proporcionalno diferenci med količino substance ki je adsorbirana in količino, ki jo je pri dani koncentraciji mogoče adsorbirati. Ravnotežje je doseženo, ko je diferenca koncentracij 0. Potek izotermne adsorpcije po Langmuiru je razviden iz diagrama na sliki št. 1.

Aparatura:

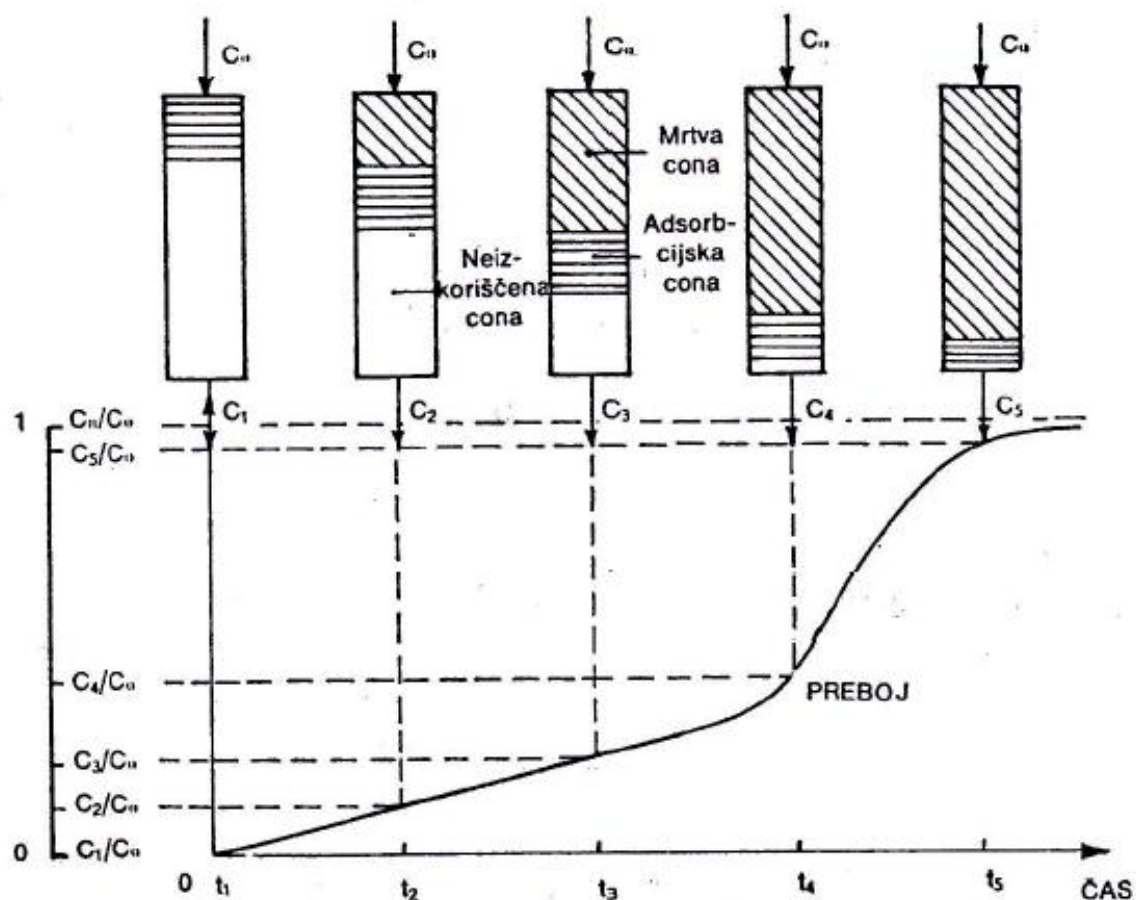
Višina kolone je visoka od 3 m do 9 m, njen premer pa je od 0,3 m do 3 m. Adsorbent je nasut na perforirani plošči, ki je dvignjena nad dnem kolone, tako da je omogočeno zbiranje iztoka pod perforirano ploščo in da je mogoče skozi dno razdeljevati vodo za povratno pranje. Zgornji del kolone je vodotesno zaprt in urejen tako, da je v njem dotekajoča voda pod pritiskom. Ima tudi inštalacijo za enakomerno razdelitev dotoka in za odvod vode za povratno pranje [8].

Proces adsorpcije poteka v treh stopnjah, in sicer:

- transfer molekul adsorbata skozi film, ki obdaja adsorbent,
- difuzija skozi pore adsorbenta in
- vezava adsorbiranih molekul na površini adsorbenta.

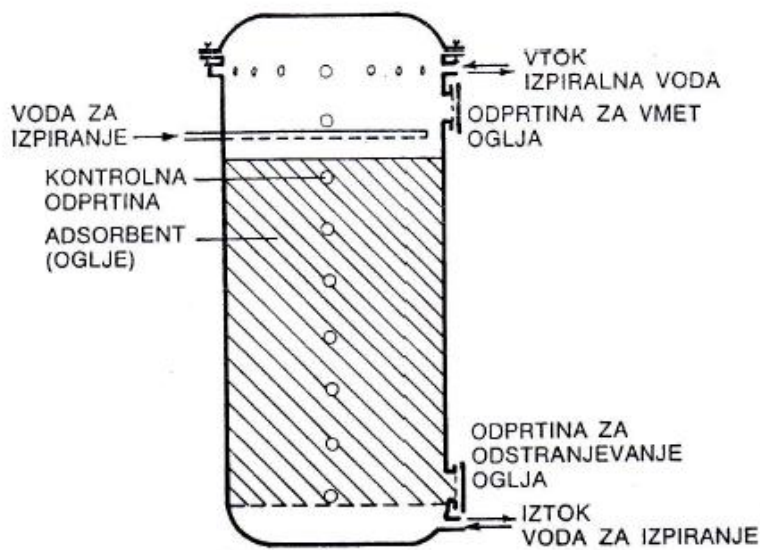
Tretja stopnja poteka hitro, prva in druga stopnja se odvijata v filmu, ki obdaja trdi delec. Potek procesa je odvisen predvsem od hitrosti, s katero se gibljejo molekule v tekočini in se približujejo skozi mirujočo plast, ki obdaja trdi delec. Proces lahko poteka tako, da je plast adsorbenta nasuta v adsorpcijski koloni ter da se skozi to plast pretaka raztopina, ki se jo namerava čistiti.

Kolona lahko deluje s konstantnim učinkom čiščenja, to pomeni da je razmerje koncentracij adsorbata v iztoku do adsorbata na vtoku nespremenljivo. V diagramu na sliki št. 2 pomeni, da je $C_1/C_0=C_2/C_0=C_3/C_0$. Po preteku določenega časa pa se to razmerje spremeni, torej vrednost $C_4/C_0 \neq C_3/C_0$, ampak je $C_4/C_0 > C_3/C_0$. Ta obrat imenujemo točka preboja, kar pomeni da se kvaliteta iztoka od tu naprej slabša vse do točke, ko je koncentracija v iztoku enaka koncentraciji na vtoku, se pravi, ko je $C_n/C_0=1$. Mehanizem tega procesa si lahko predstavljamo tako, da je v času t_1, t_2, t_3 na voljo potrebna debelina adsorpcijske plasti in del neizkoriščenega adsorpcijskega materiala, ki zagotavlja maksimalno možen adsorpcijski učinek. V času t_4 je še na voljo potrebna debelina adsorpcijske plasti, vendar brez rezerve. Tu v procesu nastopi obrat. Učinek se slabša, ker odslej debelina adsorpcijske plasti pada, dokler adsorpcijska sposobnost ni v celoti izkoriščena [8].



Slika 2: Diagram delovanja adsorpcijske kolone [8]

Predvidena je tudi inštalacija za pranje površine sloja oglja. Po vsej višini kolone so na primerni medsebojni oddaljenosti nameščeni kontrolni čepi za kontrolo dogajanja v koloni. Kolona ima odprtino za vmet in odstranjevanje oglja. Izrabljen adsorbent se lahko regenerira, npr. tako, da se adsorbirana organska substanca izžari. Pri tem gre v izgubo okoli 10% adsorbenta, njegova adsorpcijska sposobnost pa je nekoliko nižja od adsorpcijske sposobnosti svežega adsorbenta. V napravi običajno deluje več kolon, ki so lahko med seboj vezane vzporedno ali zaporedno. Na sliki št. 3 je prikazana ureditev posamezne kolone.



Slika 3: Adsorpcijska kolona [8]

Adsorpcijsko sredstvo lahko raztopini, ki jo nameravamo čistiti, dodamo tudi v obliki prahu in po končanem procesu prah iz raztopine odstranimo.

Prvi korak k učinkovitemu adsorpcijskemu procesu je iskanje adsorbenta z visoko selektivnostjo, visoko zmogljivostjo in dolgo življenjsko dobo. Mora biti dosegljiv v velikih količinah, pri ekonomsko sprejemljivih cenah. Selektivnost adsorbentov se določi z ločitvenim faktorjem in se določi: študije ravnotežja, kinetične in difuzijske lastnosti, z molekularno ločitvijo skozi sita. Na osnovi raziskav ravnotežja, se ločitveni faktor mešanice ij določi s koncentracijo (trdna/tekoča) i proti koncentraciji (trdna/tekoča) j [9]:

$$\alpha = \frac{Y_i/X_i}{Y_j/X_j} \quad (6)$$

kjer pomenijo:

Y trdna faza koncentracije

X tekoča faza koncentracije

α ločitveni faktor

Ločitveni faktor α je odvisen od adsorbat/adsorbent sistema, od temperature in kompozicije sistema. Poleg visoke selektivnosti in ločitvenega faktorja, primeren adsorbent mora imeti veliko površino in dobro razvito podmikrokristalno strukturo. Načeloma je lahko vsak porozen material adsorbent. Pogosti naravni adsorbenti so npr. pepel, žagovina, oglje, šota, lignit. Nekateri izdelani pa recimo

zeoliti. Za uporabo v industriji adsorbenti morajo biti dosegljivi v tonah, morajo imeti dolgo življenjsko dobo, potrebno jih je relativno lahko regenerirati in da so ekonomsko sprejemljivi.

4.1 Lastnosti adsorbentov

Najbolj razširjena metoda odstranjevanja onesnaževal iz odpadnih vod je uporaba poroznih adsorbentov. Lastnosti primernih adsorbentov zajemajo veliko stopnjo poroznosti, veliko površino, fizikalne in kemijske lastnosti adsorpcijske površine. Za določitev primernosti različnih materialov za uporabo v procesu adsorpcije se izvedejo številne raziskave.

4.1.1 Celotna površina

Površina adsorbenta je pomemben parameter pri določitvi primernosti posameznega adsorbenta za odstranjevanje onesnaževal iz odpadnih vod. Izražamo jo v [m^2/g], po navadi se meri po B.E.T. metodi (Brunnauer-Emmet-Teller, 1938).

B.E.T. metoda [9]

Ko se plin fizično adsorbira na površino trdne snovi, je adsorbirana količina odvisna od pritiska.

Z enačbo B.E.T. merimo volumen plina (V_m), ki je potreben da se ustvari plast tekočine okoli trdne snovi.

B.E.T. enačba:

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(C-1)x}{V_m} \quad (7)$$

kjer pomenijo:

x relativen pritisk P/P_0 , pri katerem se plin z volumnom V adsorbira. P predstavlja pritisk plina, P_0 je pritisk saturirane vlage pri temperaturi nosilca, ki nosi adsorbent. [-]

V_m potreben volumen plina [m^3]

C konstanta [-]

S to metodo dobimo vrednost za volumen plasti adsorbiranega plina na površini trdne snovi. Površina ene molekule adsorbiranega plina se lahko izračuna iz gostote in molske mase. Iz teh podatkov se lahko izračuna celotna površina trdne snovi.

Površina trdnih adsorbentov se pogosto opiše z uporabo B.E.T. adsorpcijske izoterme.

Dobri oz. učinkoviti adsorbenti imajo površino med 100 in 1000 m^2/g .

4.1.2 Poroznost

Poroznost delcev ali poroznost posteljice se lahko določi z uporabo B.E.T. metode, oziroma z naslednjimi metodami.

Poroznost delcev

Poroznost delcev neplinskega adsorbenta se lahko določi z uporabo živosrebrovega testa za poroznost. Lahko se določijo tudi velikosti notranjih por, vendar le tiste, ki so manjše od molekule srebra [9].

Poroznost posteljice

Znana masa neplinskega adsorbenta se postavi v kalibriran stolpec in se popolnoma namoči z znanim volumnom vode. Posteljica se nato osuši (z vnaprej določenim časom in volumnom vode). Iz razlike primanjkljaja volumna stolpca in volumna odcejene vode iz stolpca izračunamo poroznost posteljice. Eksperiment večkrat ponovimo.

4.1.3 Odpornost proti obrabi

Posušen vzorec adsorbenta presejemo skozi sita velikosti 1,18-2,36 mm. Material, ki ostane na situ velikosti 1,18 mm se opere (da se odstrani prah in manjši delci). Sledi sušenje vzorca pri 105°C in ohladitev. Posušen vzorec (50g) in 200 ml vode damo v steklen kozarec, zatesnimo in postavimo na valje, kjer se vrti 24 ur. Vzorec damo na sito, zmočimo z vodo. Te oprane delce spustimo čez membrano in ostanek posušimo. Odpornost na obrabo se določi iz razmerja ostanka finih delcev na membrani in mase začetnega vzorca [9].

$$\frac{A - B}{C} \times 100\% \quad (8)$$

kjer pomenijo:

- A masa membrane s finimi delci [g]
- B masa membrane [g]
- C masa suhega vzorca adsorbenta [50g]

4.1.4 Trdota

Ta test se nanaša na lastnosti adsorbenta med obdelavo in transportom. Med temi procesi se delci adsorbenta med seboj drgnejo, kar povzroča obrabo in izgubo mase. Vzorec adsorbenta (100g) presejemo skozi sita 8x15, odstranimo frakcije +8 in -16. Nato vzamemo vzorec (50g), ga damo v posebno posodo, v kateri so jeklene kroglice. Na vrh te posode damo sita in vse skupaj postavimo v rotator za 30 min +/- 0,5 min.

Trdota v posodi z jeklenimi kroglicami se določi z enačbo:

$$H = 100 \frac{B}{A} \quad (9)$$

kjer pomenijo:

- H koeficient trdote [-]
- B teža vzorca, ki je ostal na sitih [g]

A teža začetnega vzorca [g]

4.1.5 Specifična teža

Dejanska specifična teža adsorbenta se definira kot celotna teža na enoto volumna s porami in zrakom. Meritev se ponavadi izvede s postavitvijo znane mase vzorca v cilinder, kjer ga stiskamo dokler ne dosežemo konstantni volumen. Izraža se v g/cm^3 ali kg/m^3 .

Absolutna specifična teža najpogostejših adsorbentov je dobro dokumentirana v raznih literaturah.

4.1.6 Elektronska mikroskopija

Tekstura adsorbentov se lahko razišče z elektronsko mikroskopijo. Določimo poroznost adsorbentov in s tem tudi njihovo sposobnost, primernost adsorpcije materialov v raztopini.

4.1.7 Fizikalno-kemijske lastnosti

4.1.7.1 Aktivni test z ogljikovim tetrakloridom

To je standarden test za določitev relativne adsorpcijske sposobnosti adsorbenta. Načeloma se uporablja za določitev aktivnosti ogljikovih adsorbentov.

4.1.7.2 Obarvana adsorpcija

Da bi bil določen adsorbent primeren za uporabo, ga damo v kontakt s testno sintetično raztopino, ki simulira nek proces pod znanimi pogoji. V ta namen velikokrat uporabimo barvila, katera velikokrat predstavljajo onesnaževala v odpadni vodi. Ta proces nam pove koliko adsorbenta je potrebnega za odstranitev onesnaževala določene koncentracije.

4.1.7.3 Jodovo število

Jodovo število lahko definiramo kot vrednost v 1mg joda, ki ga je adsorbiral 1 g adsorbenta.

4.1.7.4 Baylis-Fenolni test

Ta test se je uporabljal za ocenitev adsorbentov, zlasti aktivnega oglja, za odstranitev okusa in vonja pri pitni vodi.

4.1.8 Vlaga

Adsorbenti se ocenijo ne glede na njihovo vlažnost, vendar se ta včasih lahko poveča na 3, 5, 10%. Stopnja vlažnosti adsorbenta v večini primerov ne vpliva na njegovo adsorpcijsko sposobnost, potrebno je le dodati večjo količino adsorbenta.

4.1.9 Kemijske lastnosti

4.1.9.1 pH adsorbenta

Adsorbenti lahko vsebujejo različne kemične skupine, tako alkalne kot bazične in to lahko vpliva na proces adsorpcije organskih in anorganskih onesnaževal v odpadni vodi. Ko govorimo o pH adsorbenta, govorimo o pH suspenzije v destilirani vodi. Na vrednost pH vplivajo pogoji, pod katerimi je adsorbent uporabljen, npr. razmerje adsorbent/voda, čas in temperatura med procesom.

4.1.9.2 Analiza sestave

Za kvantitativno analizo sestave adsorbentov lahko uporabljamo rentgenske žarke.

4.2 Tipi adsorbentskih materialov

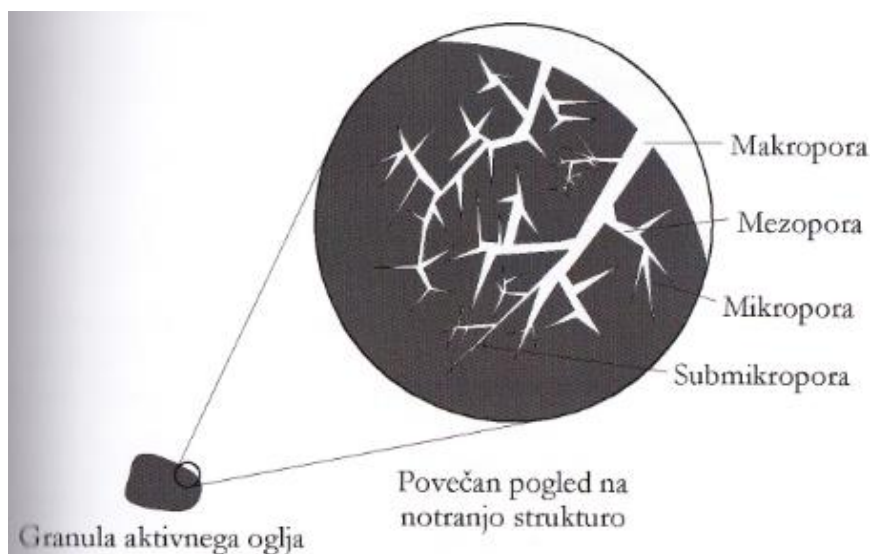
4.2.1 Aktivno oglje

Aktivno oglje kot adsorbent se je začelo uporabljati v 18. stoletju; za adsorpcijo plina in razbarvanje tkanin. Temu je sledila vedno večja uporaba v tovarnah sladkorja.

Sestavljeno je iz ogljika in drugih primesi. Je organski ostanek živalskega ali rastlinskega izvora, ki nastane ob dehidraciji teh snovi, ob visokih temperaturah in odsotnosti kisika.

Povpraševanje po aktivnem oglju se povečuje, kar se odraža v razširjeni pridelavi in uporabi aktivnega oglja, pridelanega iz oglja, šote, lignita, kokosovih lupin, lesa, itd.

Večina materialov iz oglja je poroznih in imajo notranjo specifično površino okoli $10 \text{ m}^2/\text{g}$, katera se s procesom aktivacije znatno poveča na okoli $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Proces aktivacije sestoji iz dveh faz. V prvi fazi se oglje segreje do 600°C , v odsotnosti kisika. Sledi aktivacija s paro pri 1000°C ali z uporabo različnih kemikalij. S tem se povečata poroznost (Slika 4) in specifična površina. Lastnosti površine so rezultat funkcije uporabljenega materiala in postopka priprave aktivnega oglja. Po aktivaciji se oglje pripravi v različne frakcije, z različnimi adsorpcijskimi kapacitetami. V osnovi se pripravljata dve vrsti aktivnega oglja, in sicer prašnato aktivno oglje PAC (Powdered Activated Carbon) s premerom delcev manjšim od $0,074 \text{ mm}$ in granulirano aktivno oglje GAC (Granulated Activated Carbon) s premerom delcev, večjim od $0,1 \text{ mm}$ [5].



Slika 4: Makropore, mezopore, mikropore in submikropore v granuli aktivnega oglja [5]

Velikost por definiramo kot:

- makropore > 25 nm
- mezopore > 1nm in < 25 nm
- mikropore < 1 nm

Preglednica 2: Primerjava lastnosti granuliranega in prašnatega aktivnega oglja [5]

Parameter	Enota	Tip aktivnega oglja*	
		GAC	PAC
Celotna površina	m ² /g	700-1300	800-1800
Specifična gostota	kg/m ³	400-500	360-740
Gostota delcev, ovlaženih z vodo	kg/l	1,0-1,5	1,3-1,4
Velikost delcev	mm, μm	0,1-2,36	(5-50)
Efektivna velikost	mm	0,6-0,9	
Srednji premer por	nm	1,6-3,0	2,0-4,0

*Specifične vrednosti so odvisne od površine uporabljenega materiala za pripravo aktivnega oglja

Aktivno oglje je eden najbolj uporabljenih adsorbentov v industriji. Uporablja se pri čiščenju odpadne vode, pitne vode, zraka, za razbarvanje številnih produktov (v kemični in farmacevtski industriji).

Preglednica 3: Svetovna pridelava aktivnega oglja [9]

Država	tone
Združene države Amerike	150000
Nizozemska	35000
Nemčija	20000
Združeno Kraljestvo	16000
Francija	12000
Belgija	10000
Filipini	15000
Japonska	30000
Indija	5000
Italija	4000
Šrilanka	3000
Tajvan	1000

4.2.2 Šota

Uporaba šote pri čiščenju vode se je v zadnjih 20-ih letih znatno povečala. Prisotna je v velikih količinah, je poceni, lahko dostopna in ima lastnosti, zaradi katerih je primerna za proces adsorpcije ali ionske izmenjave. Večje količine šote se najdejo v Braziliji, Indoneziji in drugih subtropskih regijah. Nastane z razpadanjem dreves in različnih rastlin v vodnem okolju (močvirja, barja). Vegetacija počasi oksidira s pomočjo mikroorganizmov in tako se tvori šota. Najdemo jo 2-5 m pod površjem. Šota ima odlične sposobnosti ionske izmenjave. S šoto iz vode odstranjujemo kalcij, magnezij, živo srebro, kadmij, cink, svinec, baker, nikelj, železo, krom in srebro. Pri odstranjevanju kovin se šota lahko primerja z drugimi adsorbenti, pod pogojem da se vzdržuje počasen pretok in da je količina onesnažene vode majhna.

4.2.3 Lignit

Lignitu velikokrat pravimo rjavi premog. Lignit in oglje nastaneta ob razpadanju dreves in rastlin. Preoblikovanje nastopi v dveh fazah, biokemijski in geokemijski. V biokemijski fazi razpadla vegetacija pade na tla, počasi s pomočjo mikroorganizmov oksidira in tako nastane šota. V geokemijski fazi šota nastane lignit in premog, ko se zakoplje pod površje. Lignit vsebuje 65-70% ogljika, okoli 5% vodika in 25-30% kisika. Ima dobre adsorpcijske lastnosti (površina, poroznost, kalcijevi in magnezijevi ioni). Uporablja se pri odstranjevanju osnovnih barvil, bakra, kadmija in cinka.

4.2.4 Molekularna sita

Veljajo za enega najbolj uporabljenih sintetičnih adsorbentov. Ti zeoliti so sestavljeni iz SiO_4 in AlO_4 , sestavljene v poliedre. Uporabljajo se pri dehidraciji plinov in tekočin ter pri delitvi plinov in tekočih mešanic hidroogljikov.

4.2.5 Kremenčevo steklo

Pogosto uporabljen adsorbent, večinoma se uporablja v zrnasti obliki. Kremenčevo steklo je trden, bel, steklast, zelo porozen zrnast material. Večinoma se uporablja za dehidracijo zraka in drugih plinov, nekoliko tudi pri razbarvanju. Lahko adsorbira stoluen, ksilen, osnovna barvila.

4.2.6 Aktivni aluminijev oksid

Ta adsorbent se proizvede s segrevanjem mešanice aluminijevega mono in trihidrata do temperature 400°C . S tem procesom odvajamo paro in pridobimo porozno strukturo z veliko notranjo površino.

4.2.7 Lesna moka

Uporablja se kot adsorbent za osnovna barvila, vendar ne tako učinkovito kot aktivno oglje, šota in lignit.

4.2.8 Strženi sladkornega trsa

Je odpadni material sladkorne industrije, adsorbira nekatera barvila.

4.2.9 Hitin

Hitin je drugi najbolj razširjen naravni karbohidratni polimer, takoj za celulozo. Najdemo ga vezanega skupaj s kalcijevim karbonatom in proteini. Uporablja se pri adsorpciji kovinskih kationov, kroma, svinca. Veliko raziskav je bilo narejenih tudi za adsorpcijo joda, niklja, bakra, cinka in kadmija.

4.2.10 Drugi adsorbenti

4.2.10.1 Oglja za razbarvanje

Pridobimo jih s karbonizacijo organskega materiala, npr. žagovine, lignita in drugega premoga. Organsko snov se žari ob odsotnosti kisika in včasih ob prisotnosti anorganskih snovi, npr. kalcijevega klorida. Uporabljajo se za različne namene, npr. za razbarvanje raztopin, čiščenje olj.

4.2.10.2 Fullerjeve zemljine

To so naravne gline, ki vsebujejo magnezijeve in aluminijeve silikate. S procesom segrevanja in sušenja glina pridobi porozno strukturo. Uporablja se pri razbarvanju in prečiščevanju olj.

4.2.10.3 Bentonit

Bentonit je glina, ki se, da bi dobila adsorpcijske sposobnosti, aktivira s kislino. Načeloma se uporablja kot prašek za razbarvanje in bistrenje tekočin, ki se po uporabi zavrže.

4.2.10.4 Kostna moka

Se pridobi s termalno obdelavo kosti pri temperaturi do 900°C.

4.2.10.5 Sintetični polimeri

Lahko se jih pridobi iz monomer, npr. stiren, aciklični estri.

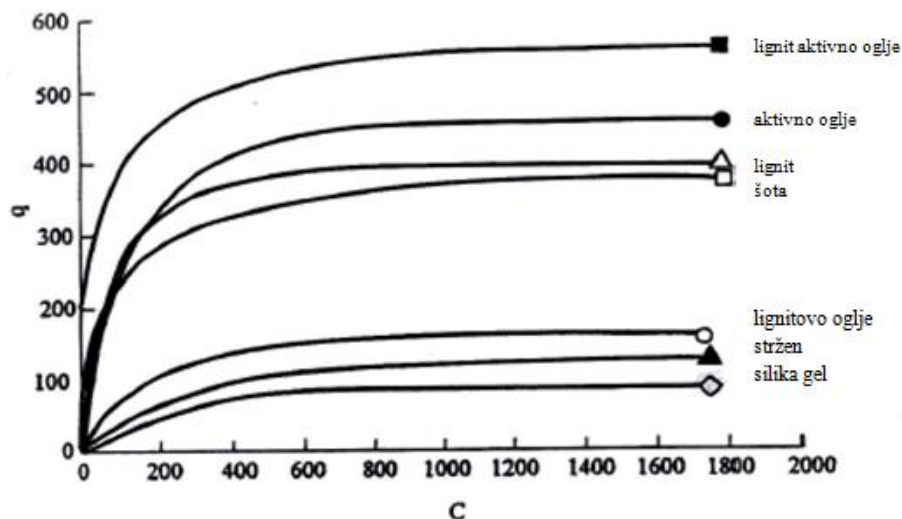
4.2.11 Primerjava adsorbentov

Vsi eksperimenti so potekali pod podobnimi pogoji in z uporabo osnovne modre barve 3 (basic blue 3). Pri vseh adsorbentskih materialih se je uporabljalo delce velikosti med 150 µm in 250 µm. Uporabljena je bila različna količina adsorbentov, pri konstantnem volumnu in konstantni koncentraciji vodne raztopine. Namen raziskave je bilo oceniti kolikšna količina adsorbenta je potrebna za odstranitev 1 kg barve, kar je bila osnova za določitev stroškov adsorpcijskega procesa [9]. V preglednici št. 4 so prikazani relativni stroški adsorbentov in stroški adsorpcije pri odstranjevanju 1 kg barve. Aktivno oglje je bilo določeno kot standard (primerjalni strošek enote na kilogram; aktivno oglje=1,00). Relativni stroški drugih adsorbentov so podani v tretji koloni preglednice št. 4.

Preglednica 4: Stroški adsorpcije osnovne modre barve [9]

Primerjalni stroški				
Adsorbent	q [mg/g]	Na kg adsorbenta	Za odstranitev 1 kg modre barve	Potrebna količina adsorbenta za odstranitev 1 kg barve [kg]
Aktivno oglje	448	1,00	1,000	2,232
Šota	375	0,04	0,048	2,667
Silika gel	87,5	1,50	7,682	11,430
Strženi				
sladkornega trsa	62	0,04	0,286	16,000
Lignit aktivno oglje	560	0,85	0,674	1,770
Oglje	125	0,25	0,896	8,000
Lignit	392	0,15	0,1714	2,551
Fullerjeva zemljina	500	0,66	0,60	2,000

Iz preglednice 4 je razvidno da aktivno oglje in Fullerjeva zemljina adsorbirata največjo količino barve, to je 560, 500 in 450 mg barve na gram adsorbenta. Lignit in šota adsorbirata okoli 380 mg barve na gram adsorbenta. Ostali materiali adsorbirajo količino barve v obsegu od 50 do 120 mg barvila na gram adsorbenta. V ekonomskem smislu se vrstni red nekoliko spremeni, saj je šota najbolj ekonomsko primeren adsorbent, sledita ji lignit in stržen sladkornega trsa.

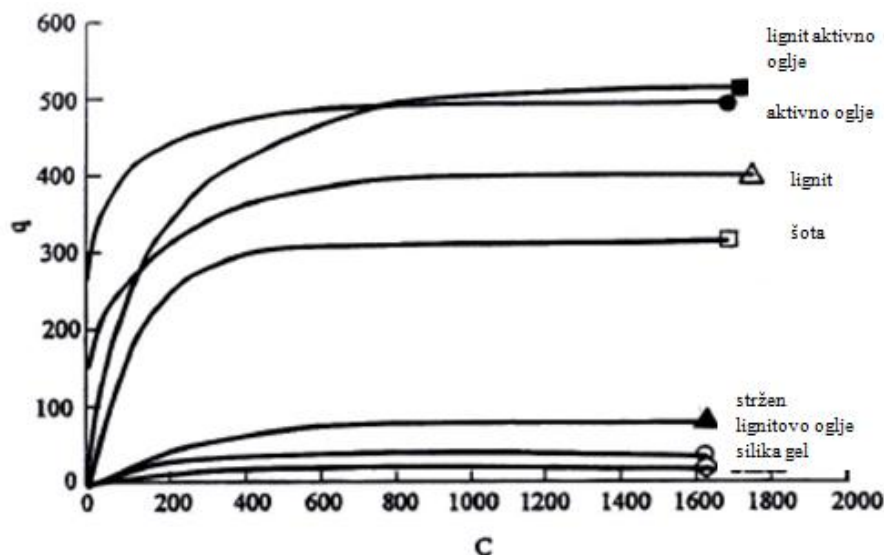


Slika 5: Adsorpcija osnovne modre barve 3 na različnih adsorbentih [9]

Preglednica 5: Stroški adsorpcije osnovne rdeče barve [9]

Primerjalni stroški				
Adsorbent	q [mg/g]	Na kg adsorbenta	Za odstranitev 1 kg modre barve	Potrebna količina adsorbenta za odstranitev 1 kg barve [kg]
Aktivno oglje	500	1,00	1,000	2,000
Šota	314	0,04	0,0637	3,185
Silika gel	24,5	1,50	30,6120	40,816
Strženi				
sladkornega trsa	67	0,04	0,2999	15,000
Lignit aktivno oglje	520	0,85	0,8173	1,923
Oglje	42	0,25	2,9762	23,809
Lignit	400	0,15	0,1875	2,550
Fullerjeva zemljina	460	0,66	0,72	2,500

V primeru rdeče barve najboljše rezultate prav tako dosežeta aktivno oglje in Fullerjeva zemljina, 500 mg barve na gram adsorbenta. Lignit in šota adsorbirata 40 in 310 mg barve na gram adsorbenta. Stržen sladkornega trsa, oglje, silika gel adsorbirajo od 40 do 100 mg barve na gram adsorbenta. Rezultati kažejo podobne trende kot pri osnovni modri barvi 3.



Slika 6: Adsorpcija osnovne rdeče barve na različnih adsorbentih [9]

Rezultati v preglednici št. 6 kažejo na to da je žagovina najbolj ekonomsko primeren adsorbent, sledijo ji šota, oglje, stržen sladkornega trsa in Fullerjeva zemljina. Aktivno oglje ima najboljšo adsorpcijsko sposobnost v večini primerov, vendar tudi naravni materiali kot so šota in lignit prikazujejo dobre rezultate. Šota, žagovina, lignit in stržen sladkornega trsa so ekonomsko najbolj primerni adsorbenti. Silika gel, aluminijski oksid in Fullerjeva zemljina pa so dražji.

Preglednica 6: Stroški adsorpcije modre barve (Acid Blue 25) [9]

Primerjalni stroški				
Adsorbent	q [mg/g]	Na kg adsorbenta	Za odstranitev 1 kg modre barve	Potrebna količina adsorbenta za odstranitev 1 kg barve [kg]
Aktivno oglje	82,75	1,00	1,0	12,085
Fullerjeva zemljina	36	0,66	1,517	27,777
Silika gel	23	1,50	5,397	43,48
Žagovina	53,3	0,01	0,0155	18,692

se nadaljuje...

...nadaljevanje

Preglednice 6

Šota	99,0	0,04	0,334	10,101
Aluminijev oksid	96,0	1,82	1,5687	10,417
Strženi sladkornega trsa	22,0	0,04	1,503	45,45

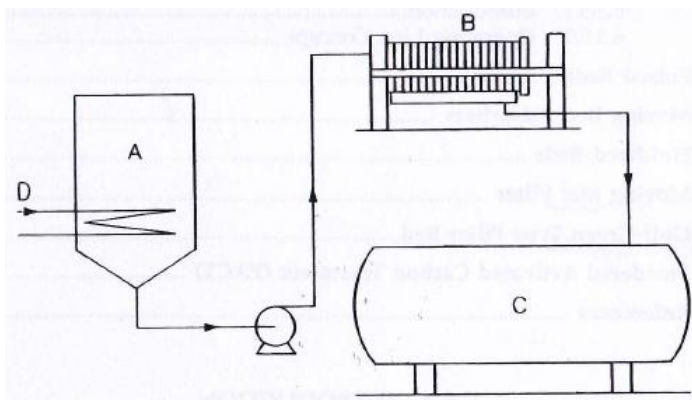
4.3 Adsorpcijski sistemi

Načeloma se uporablja šest različnih tipov kontaktnega sistema (glede na način kontakta adsorbenta in odpadne vode):

- Kontaktna adsorpcija
- Adsorpcijska kolona s pritrjeno posteljico
- Pulzirajoča kolona
- Gibajoča kolona
- Fluidizirana kolona
- Gibajoči filter

4.3.1 Kontaktna adsorpcija

Kot prikazuje slika št. 6 se odpadna voda in adsorbent mešata v reakcijskem bazenu (A) toliko časa, da se doseže ravnotežje. Sledi filtriranje za ločitev adsorbenta in adsorbata iz tekočine. Največkrat se uporabi adsorbent v obliki finega prahu. Čas, ki je potreben za doseg ravnotežja je odvisen od koncentracije in velikosti delcev adsorbenta, od viskoznosti tekočine in koncentracije raztopine.



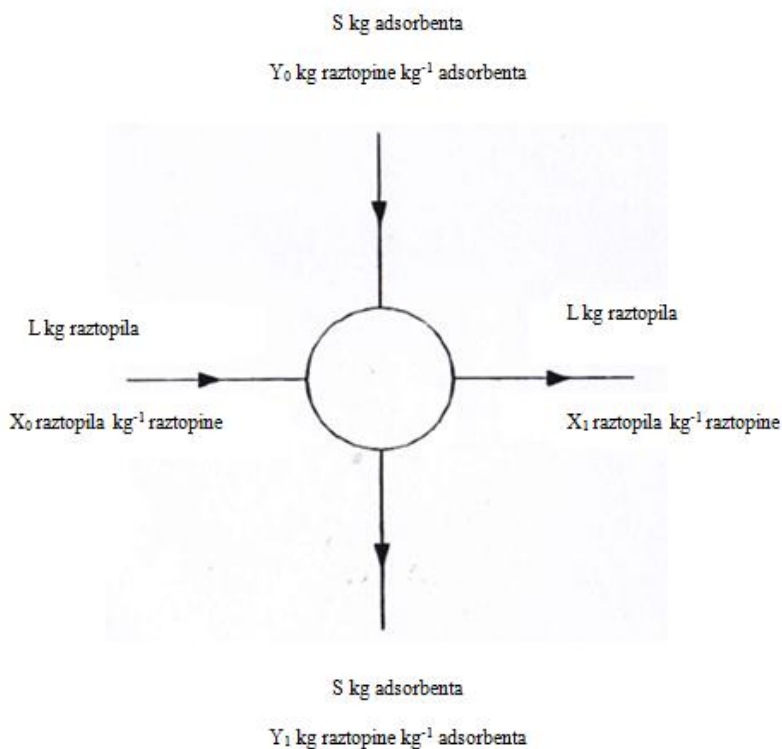
Slika 7: Shematski prikaz eno-stopenjske adsorpcije s skupinskim kontaktom (A-reakcijski bazen, B-filtri, C-shranjevalni bazen, D-tuljava s paro) [9]

4.3.1.1 Eno-stopenjski proces

Na sliki št. 7 je prikazan shematski diagram eno-stopenjskega procesa. Obravnavana raztopina vsebuje L (kg) raztopila, koncentracija onesnaževala se zmanjša od X_0 do X_1 kg raztopila na kilogram

raztopine. Količina dodanega adsorbenta S (kg), koncentracija raztopila naraste od Y_0 do Y_1 kg raztopila na kilogram adsorbenta. Pri uporabi svežega adsorbenta je $Y_0=0$. Masna bilanca je določena z enačbo [9]:

$$L(X_0 - X_1) = S(Y_1 - Y_0) = SY_1 \quad (10)$$



Slika 8: Shematski prikaz eno-stopenjskega procesa adsorpcije [9]

4.3.1.2 Dvo-stopenjski proces z nasprotnim tokom

Pri tem procesu je učinkovitost odstranjevanja raztopil iz raztopine večja kot pri eno-stopenjskem procesu. V tem primeru se raztopina obdeluje v manjših bazenih. Pri dragih adsorbentih so prihranki večji pri večjem številu bazenov, vendar stroški filtracije in upravljanja rastejo. Posledično se ponavadi uporablja le dvostopenjski proces.

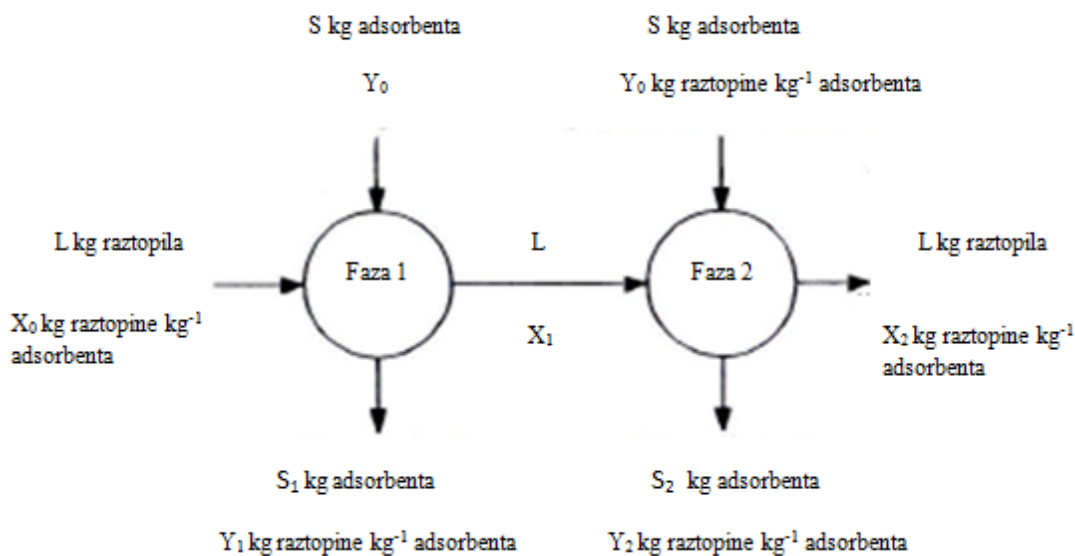
Pri prvi in drugi stopnji se obdeluje enaka količina raztopine L .

Enačba masne bilance za 1. stopnjo:

$$L(X_0 - X_1) = S_1(Y_1 - Y_0) \quad (11)$$

Enačba masne bilance za 2. stopnjo:

$$L(X_1 - X_2) = S_2(Y_2 - Y_1) \quad (12)$$



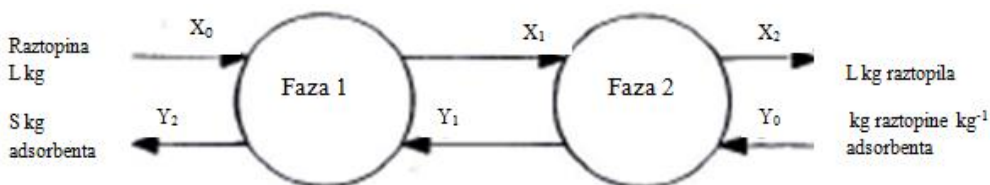
Slika 9: Shematski prikaz dvo-stopenjskega procesa adsorpcije z nasprotnim tokom [9]

4.3.1.3 Dvo-stopenjski proces s protitokom

V drugi fazi se doda v raztopino L (kg) nov adsorbent S (kg). Koncentracija raztopila se spremeni iz X_1 v X_2 kg raztopila na kilogram adsorbenta. Za nov adsorbent velja $Y_0=0$. Raztopina z adsorbentom Y_1 se uporabi za obdelavo nove raztopine L (kg) z X_0 na X_1 kg raztopila na kilogram adsorbenta. Porabljeni adsorbent se izloči pri Y_2 kg raztopila na kilogram adsorbenta.

Masna bilanca se določi z enačbo:

$$S(Y_1-0)=L(X_1-X_2) \quad (13)$$

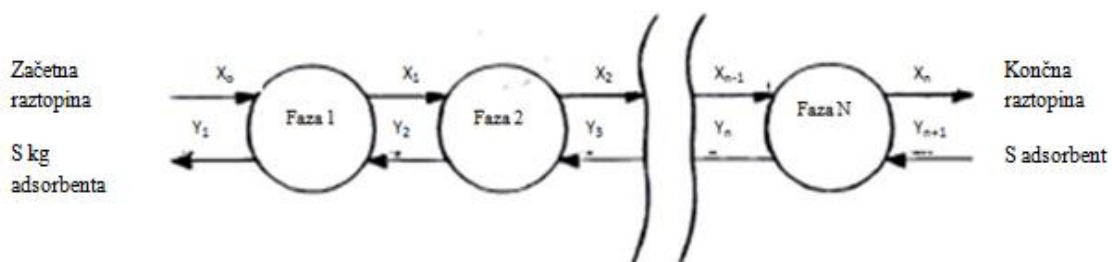


Slika 10: Shematski prikaz dvo-stopenjskega procesa s protitokom [9]

4.3.1.4 Večstopenjski proces

Masna bilanca za N-stopenjski proces:

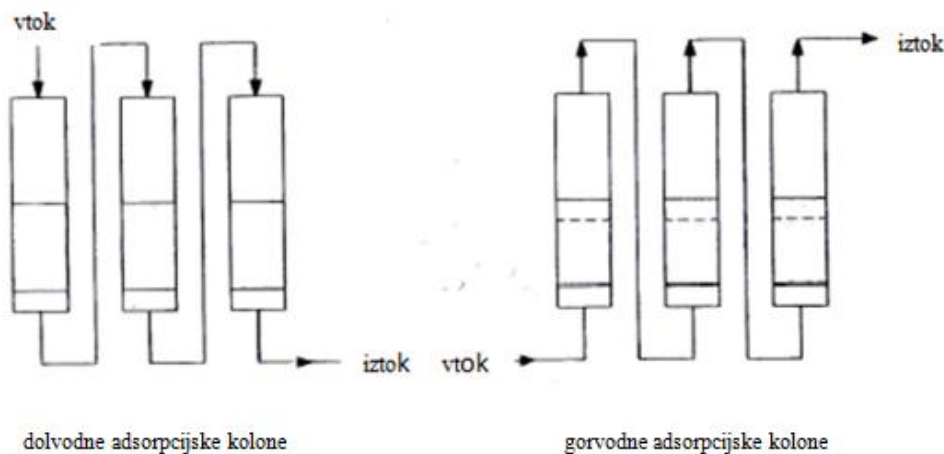
$$L(X_0-X_N)=S(X_1-X_{N-1}) \quad (14)$$



Slika 11: Shematski prikaz N-stopenjskega procesa [9]

4.3.2 Adsorpcijska kolona s pritrjeno posteljico

Kolone pri tem sistemu se lahko upravljajo kot samostojne enote ali povezane enote, delujejo dolvodno ali gorvodno ter zaporedno ali vzporedno. Vsaka posteljica se lahko zamenja kot samostojna enota.

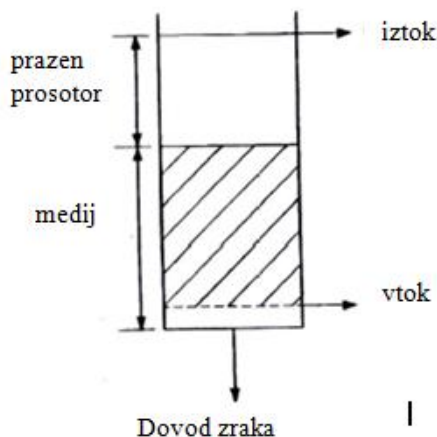


Slika 12: Shematski prikaz adsorpcijske kolone s pritrjeno posteljico [9]

Pri dolvodnem procesu je filtracija bolj učinkovita kot pri gorvodnem in suspendirane snovi ostanejo na vrhu posteljice. Zaradi velikega padca pritiska je pri dolvodnem stolpcu potrebna črpalka, potrebno je tudi povratno pranje.

4.3.3 Pulzirajoča kolona

Pri sistemu pulzirajoče kolone se oglje lahko odstrani z dna stolpca in se nadomesti z novim adsorbentom na vrhu stolpca. Načeloma so stolpci popolnoma napolnjeni z adsorbentom, tako da se prepreči širitev posteljice med procesom. To prepreči mešanje, ki bi zmanjšala adsorpcijsko učinkovitost.



Slika 13: Shematski diagram pulzirajoče kolone [9]

4.3.4 Gibajoča kolona

Zahtevano je stalno gibanje tekočine in adsorbenta skozi napravo pri konstantni hitrosti, brez spremembe v sestavi skozi določen čas.

Masna bilanca celotnega stolpca:

$$G(Y_0 - Y_1) = L(X_0 - X_1) \quad (15)$$

Masna bilanca zgornjega dela stolpca:

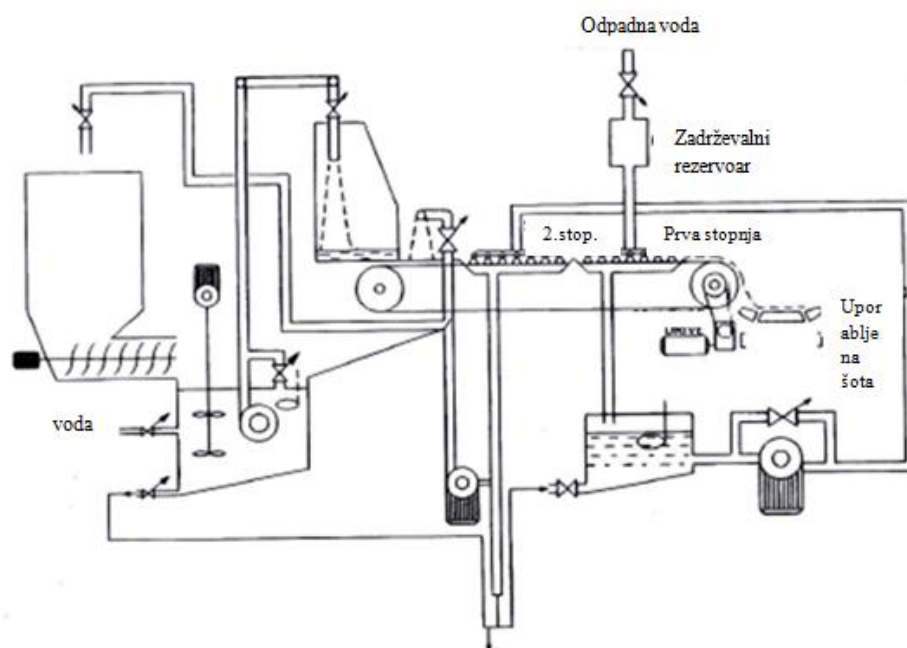
$$G(Y - Y_1) = L(X - X_1) \quad (16)$$

4.3.5 Fluidizirana kolona

Pri čiščenju odpadnih vod je prednost obdržati velikost delcev na najmanjši možni stopnji, tako da se lahko doseže visoka stopnja adsorpcije. Pri sistemu s stolpci, pri katerih raztopina ki se jo obdeluje teče gorvodno skozi razširjeno posteljico določenega adsorbenta, se lahko izkoristi majhna velikost delcev. Največji problem uporabe majhnih delcev pri pritrjenih posteljicah je velika izguba gornjega dela.

4.3.6 Gibajoči filter

Proces, pri katerem se uporablja šota, je bil razvit za potrebe čiščenja tekstilne vode. Proces čiščenja temelji na drgnjenju gibajočega filtra iz šote, odpadna voda pa teče skozi ta filter. Ta sistem, ki se imenuje Hussong-Couplan zajema tri osnovne funkcije: šota mora biti pripravljena za sam proces, odpadna voda mora biti v kontaktu s šoto, uporabljena šota mora biti odstranjena.



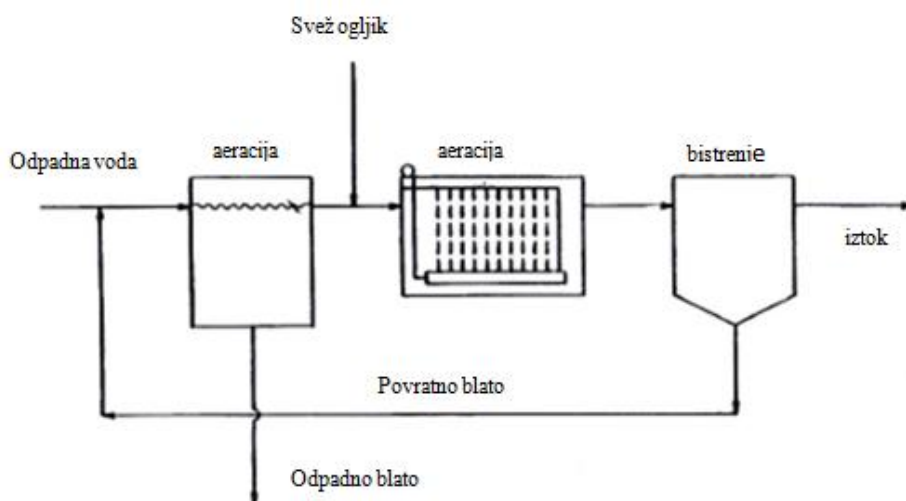
Slika 14: Hussong-Couplan sistem za čiščenje odpadne vode tekstilne industrije (z uporabo šote) [9]

Potek procesa:

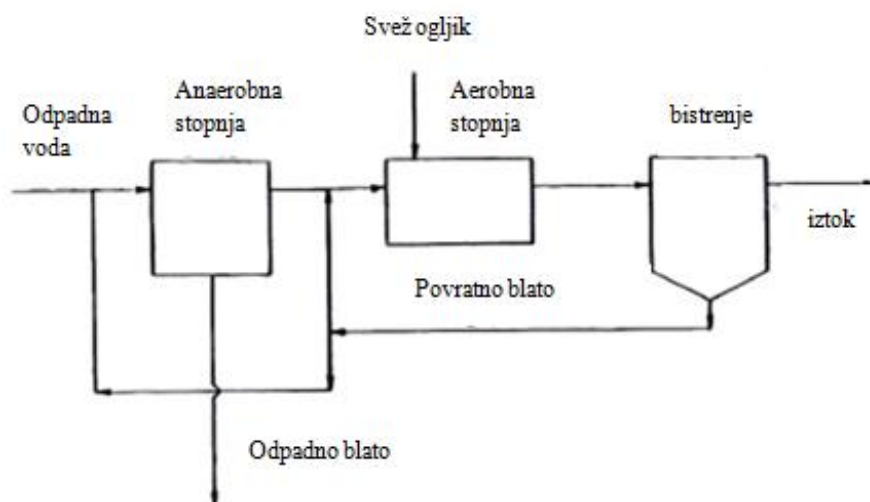
Šota se da v rezervoar, doda se nekaj vode. Določena količina te mešanice se z vodo doda v mešalni rezervoar, v razmerju voda/šota=100/1. Nato se mešanica pomakne na premikajoč pas, kjer odvečna voda odteče. Preostala masa se poškropi z odpadno vodo, ki se zbira v zbirnih posodah. Odpadna voda pronica skozi šoto v dvo-stopenjskem procesu. V prvi stopnji pronica skozi že uporabljeno šoto, na drugi stopnji se uporabi nova šota. Tekočina iz druge stopnje je zaključila proces čiščenja in se jo lahko reciklira ali izpusti. Uporabljena šota se lahko odpelje na odlagališče, se shrani ali posuši in zažge.

4.3.7 Čiščenje s prašnatim aktivnim ogljem - PACT (Powdered Activated Carbon Treatment) sistem

Prašnato aktivno oglje se doda anaerobnemu ali aerobnemu biološkemu procesu – v prezračevalnik biološke čistilne naprave. Namen je izboljšati izvedbo teh bioloških procesov, tako da se jih stabilizira. Količine doziranega aktivnega oglja se gibljejo med 50 in 1000 mg/l [10]. Fizikalna adsorpcija in biološka asimilacija potekata istočasno. Aktivno oglje se izloči iz odpadne vode skupaj z aktivnim blatom v sekundarnem usedalniku. Stroški izgradnje PACT sistema so več ali manj enaki stroškom izgradnje klasične biološke čistilne naprave. Razlika nastane pri obratovalnih stroških, kjer je potrebno prišteti izdatek za aktivno oglje. Spodnja slika prikazuje dvo-stopenjski PACT sistem, ki se lahko uporablja za čiščenje zelo onesnaženih odpadnih vod in tam kjer so stroge zahteve glede izpusta.



Slika 15: Dvo-stopenjski PACT sistem [9]



Slika 16: Anaeroben-aeroben PACT sistem [9]

V aerobnem PACT sistemu se organske snovi adsorbirajo na površino oglja in so izpostavljene biološkemu čiščenju za daljši čas kot pri sistemih z aktivnim blatom, torej je večji učinek odstranjevanja skupnega organskega ogljika. V primerjavi z adsorpcijo z aktivnim ogljem, je PACT sistem cenejši, kajti za enak učinek je potrebno manj adsorbenta.

4.4 Regeneracija adsorbentov

Adsorpcija je reverzibilen proces, adsorbent se lahko regenerira za ponovno uporabo. Regeneracija je proces odstranjevanja adsorbiranih delov s površine por adsorbenta. Odločitev ali regeneracija adsorbenta pride v poštev je odvisna od številnih faktorjev: cena adsorbenta, postopek regeneracije adsorbenta (lastnosti in cena postopka, izguba mase adsorbenta), transporta (regeneracijo običajno izvaja proizvajalec adsorbenta), cena odlaganja odpadnega adsorbenta.

Regeneracija adsorbentov za njihovo ponovno uporabo v adsorpcijskem procesu se vrši s spremembo procesnih parametrov, kot sta temperatura in koncentracija ali pritisk. Z zadostnim dvigom temperature ali znižanjem koncentracije je možno doseči skoraj popolno desorpcijo snovi iz adsorbentov in jih tako pripraviti na ponovno uporabo [11].

Število različnih regeneracijskih sistemov je v praksi zelo omejeno, vendar na tem področju v zadnjih letih poteka veliko raziskav.

Obstoječe regeneracijske metode so:

- termična regeneracija

Pri termični regeneraciji se uporablja različne tipe peči. Adsorbent se vstavi v peč, ob mešanju se dodajajo vroči plini (dušik, para, zrak). Med prehodom po različnih slojih peči, adsorbent prehaja skozi tri cone (cona sušenja, cona ogrevanja, cona reakcije).

- infrardeča regeneracija

Adsorbent se po peči pomika pod infrardečo svetlobo, sledijo sušenje, polarizacija in reaktivacija.

- biološka regeneracija

Za regeneracijo se uporabljajo biološke raztopine.

- superkritične tekočine

4.4.1 Adsorbentski sistemi za enkratno uporabo

Adsorbent se pri tem sistemu uporabi le enkrat, po določenem času ga je potrebno zamenjati. Uporablja se dokler se ne zasiči z onesnaževali, nato se ga odstrani, se ga zažge ali odpelje na odlagališče. Prednosti tega sistema so nizki investicijski stroški, nizki stroški dela. Ta sistem je bolj primeren za cenejše adsorbente, npr. za šoto.

4.4.2 Sistemi z delno reaktivacijo

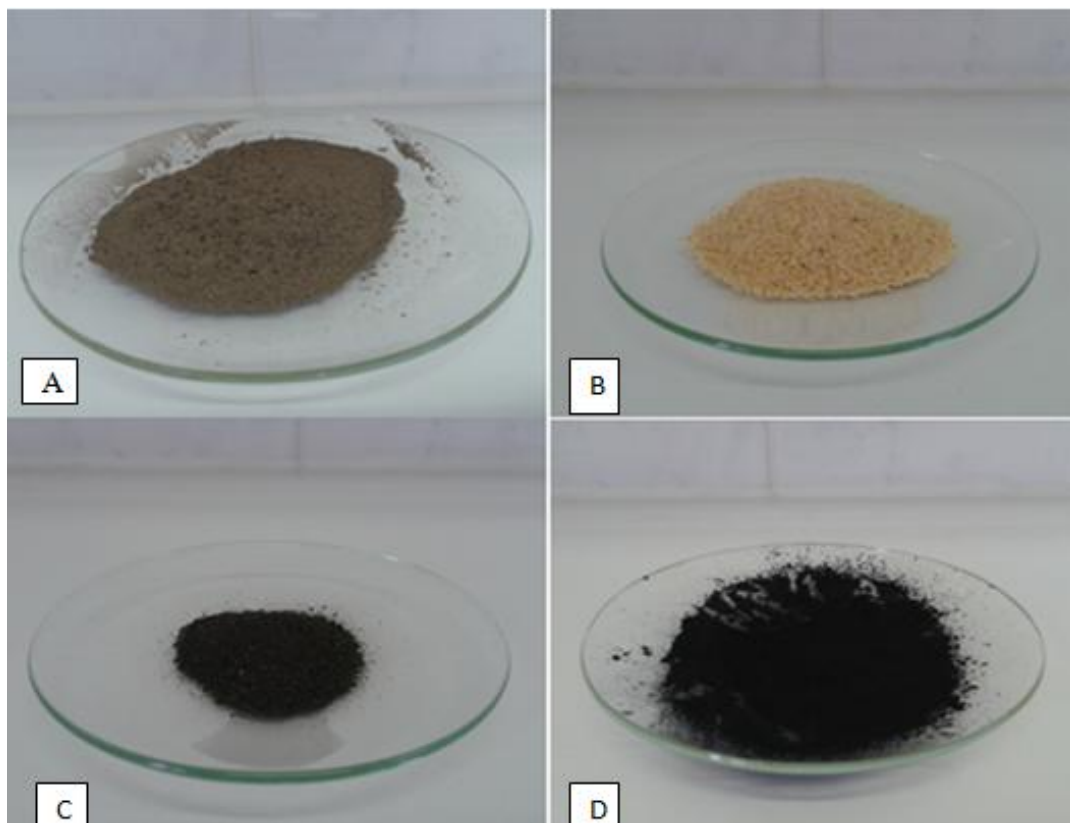
Pri tem sistemu nastanejo dodatni stroški (delovna sila, transport). Ta metoda pride v poštev pri uporabi bolj dragega adsorbenta od 175-300 kg/dan. Za ceneje adsorbente je reaktivacija zelo draga možnost, tako da sta sežig ali odvoz na odlagališče boljši možnosti.

4.4.3 Sistemi s popolno reaktivacijo

Ti sistemi zahtevajo velik investicijski kapital. Uporaba tega sistema je ekonomična za drage adsorbente, katere uporaba je nad 300 kg/dan.

5 VPLIV KONCENTRACIJE VODNE RAZTOPINE, KOLIČINE DODANEGA ADSORBENTA IN KONTAKTNEGA ČASA NA RAZBARVANJE ODPADNE VODE

Test adsorpcije je izveden v steklenih čašah, v katerih je suspendiran adsorbent v vodni raztopini. Čaše postavimo na magnetno mešalo, pri določeni temperaturi in določenem času. Kot adsorbent uporabimo pepel iz TE-TOL Ljubljana (Termoelektrarna-toplarna Ljubljana), ki nastaja kot odpadni produkt pri izgorevanju trdnih goriv, žagovino, odpadno blato, pridobljeno v centralni čistilni napravi Ljubljana in prašnato aktivno oglje, proizvajalca Merck. S presejanjem adsorbentskega materiala se izognemo nastajanju razlik v učinku zaradi spremembe aktivne površine, ki bi se lahko pojavila zaradi spremembe velikosti pomembnega dela delcev. Adsorbente speremo v destilirani vodi in sušimo pri 105°C. V procesu adsorpcije je uporabljena tekstilna barva *Deka Aktuell Turquoise Blue*.



Slika 17: Uporabljeni adsorbenti (A-pepel, B-žagovina, C-odpadno blato, D-aktivno oglje)

5.1 Vpliv koncentracije vodne raztopine

Aparature

- čaše 250 ml
- merilne bučke 100 ml
- pipete 1 ml, 2ml, 3ml, 5ml in 7 ml
- filter papir (črn trak, moder trak)
- magnet

- magnetno mešalo
- tehnica
- spektrofotometer
- nuča
- kivete

5.1.1 Pepel

V čašo natehtamo 0,5 g pepela. Raztopina, s konstantno količino 100 ml, vsebuje barve koncentracije 10, 20, 30, 50, in 70 mg/l. Dodamo še magnet in postavimo na magnetno mešalo. Po 1 uri mešanja, pri 200 obratih/minuto in konstantni temperaturi 20°C, zmes prefiltriramo in filtratu izmerimo absorbanco v spektrofotometru, pri valovni dolžini 620 nm. pH vodne raztopine je 8,37. Meritve na slepem vzorcu, samo z adsorbentom in 100 ml destilirane vode, se istočasno izvajajo kot kontrola. Rezultati so podani v preglednici št. 7 in prikazani na grafikonu št. 1.

Postopek ponovimo pri delu z žagovino, odpadnim blatom in aktivnim ogljem.



Slika 18: Spektrofotometer DR2800

Odstotek odstranjene barve se izračuna na osnovi koncentracije barve pred in po obdelavi:

$$\% \text{ odstranjene barve} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (17)$$

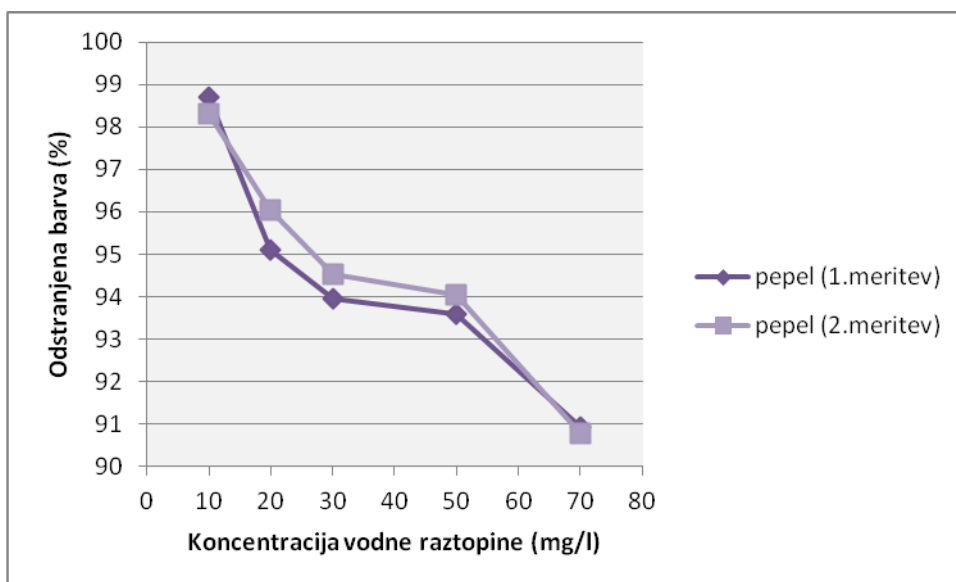
kjer pomenijo:

C_0 začetna koncentracija vodne raztopine [mg/l]

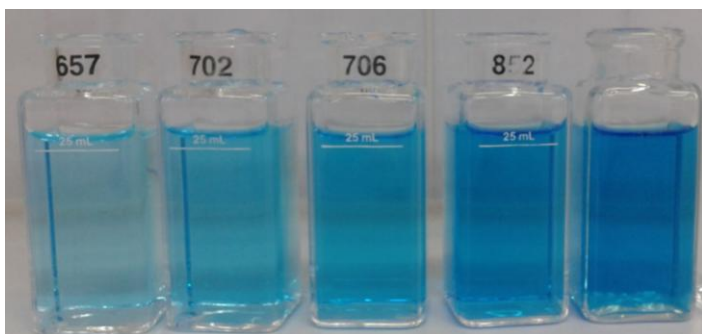
C_t končna koncentracija vodne raztopine [mg/l]

Preglednica 7: Odvisnost adsorpcije od razredčitve vodne raztopine (količina dodanega pepela 5 g/l, kontaktni čas 60 min)

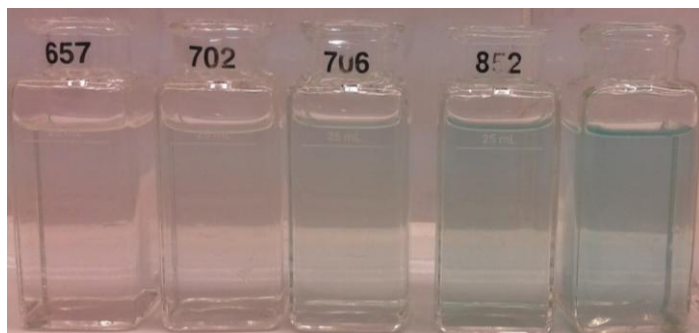
Koncentracija vodne raztopine [mg/l]	10	20	30	50	70
Začetna obarvanost vodne raztopine [m⁻¹]	7,7	15,1	22,3	38,6	53,4
Obarvanost vodne raztopine po obdelavi [m⁻¹]	0,101	0,739	1,35	2,48	4,85
Odstranjena barva [%]	98,688	95,106	93,946	93,575	90,917



Grafikon 1: Odvisnost adsorpcije od stopnje razredčenja vodne raztopine. Pogoji: količina dodanega pepela 5 g/l, kontaktni čas 60 min.



Slika 19: Obarvanost vodne raztopine pred obdelavo s pepelom (koncentracija vodne raztopine od leve proti desni: 10 mg/l; 20 mg/l; 30 mg/l; 50 mg/l; 70 mg/l)



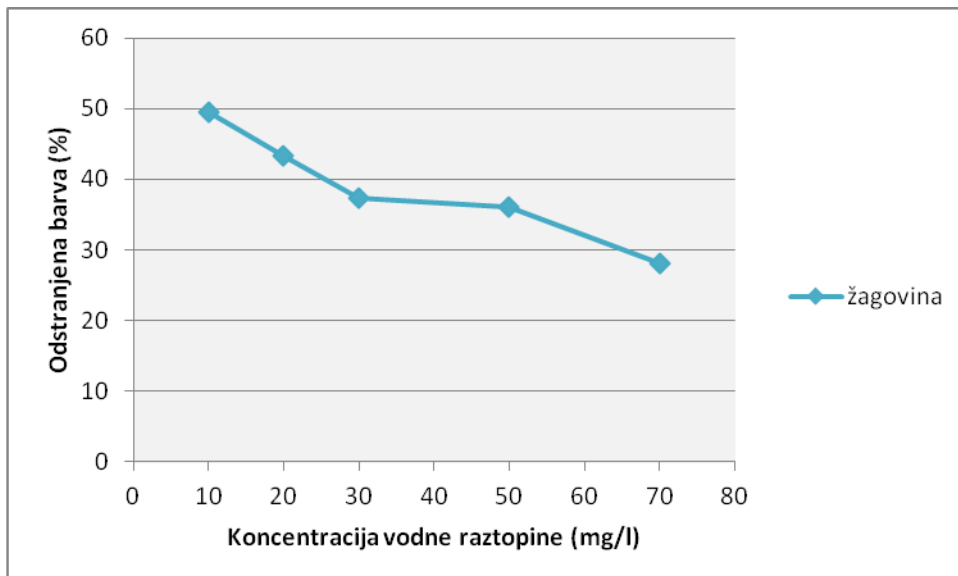
Slika 20: Obarvanost vodne raztopine po obdelavi s pepelom

Drugo meritev sem opravila kot kontrolo.

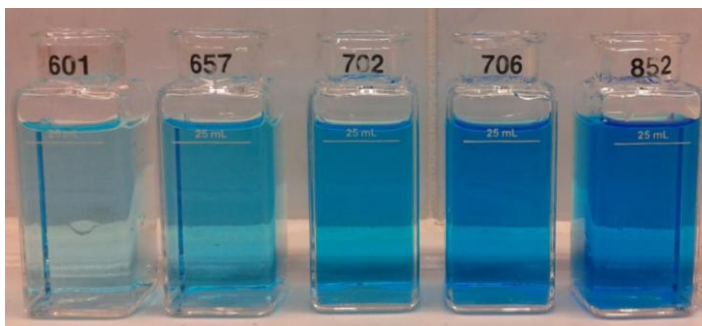
5.1.2 Žagovina

Preglednica 8: Odvisnost adsorpcije od razredčitve vodne raztopine (količina dodane žagovine 5 g/l, kontaktni čas 60 min)

Koncentracija vodne raztopine [mg/l]	10	20	30	50	70
Začetna obarvanost vodne raztopine [m⁻¹]	7,35	14,2	22,2	37,2	52,2
Obarvanost vodne raztopine po obdelavi [m⁻¹]	3,71	8,04	13,9	23,8	37,5
Odstranjena barva [%]	49,524	43,380	37,387	36,022	28,161



Grafikon 2: Odvisnost adsorpcije od stopnje razredčenja vodne raztopine. Pogoji: količina dodane žagovine 5 g/l, kontaktni čas 60 min.



Slika 21: Obarvanost vodne raztopine pred obdelavo z žagovino (koncentracija vodne raztopine od leve proti desni: 10 mg/l; 20 mg/l; 30 mg/l; 50 mg/l; 70 mg/l)

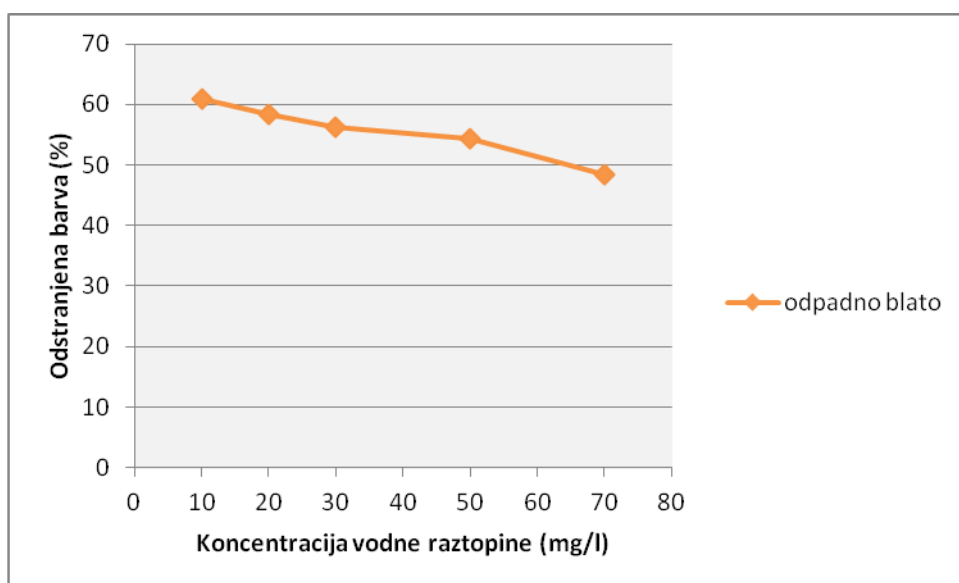


Slika 22: Obarvanost vodne raztopine po obdelavi z žagovino

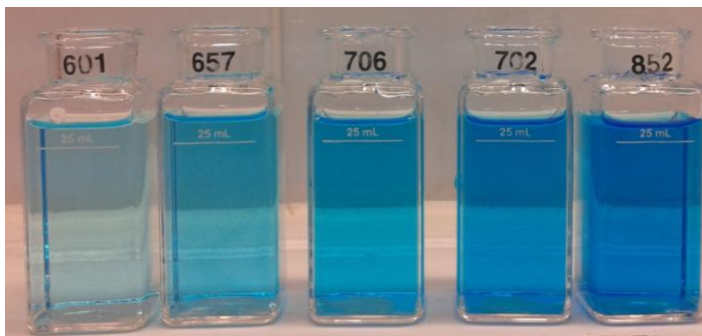
5.1.3 Odpadno blato

Preglednica 9: Odvisnost adsorpcije od razredčitve vodne raztopine (količina dodanega odpadnega blata 5 g/l, kontaktni čas 60 min)

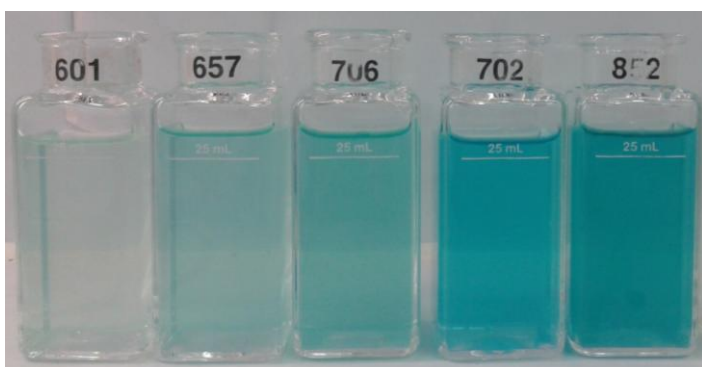
Koncentracija vodne raztopine [mg/l]	10	20	30	50	70
Začetna obarvanost vodne raztopine [m⁻¹]	7,18	14,3	22,1	37,4	52,9
Obarvanost vodne raztopine po obdelavi [m⁻¹]	2,81	5,96	9,67	17,1	27,3
Odstranjena barva [%]	60,864	58,322	56,244	54,278	48,393



Grafikon 3: Odvisnost adsorpcije od stopnje razredčenja vodne raztopine. Pogoji: količina dodanega odpadnega blata 5 g/l, kontaktni čas 60 min.



Slika 23: Obarvanost vodne raztopine pred obdelavo z odpadnim blatom (koncentracija vodne raztopine od leve proti desni: 10 mg/l; 20 mg/l; 30 mg/l; 50 mg/l; 70 mg/l)



Slika 24: Obarvanost vodne raztopine po obdelavi z odpadnim blatom

5.1.4 Aktivno oglje

Pri delu z aktivnim ogljem smo imeli težave s filtriranjem, zato uporabimo filter papir modri trak, ki ima bolj fine pore kot filter papir črni trak.

Preglednica 10: Odvisnost adsorpcije od razredčitve vodne raztopine (količina dodanega aktivnega oglja 5 g/l, kontaktni čas 60 min)

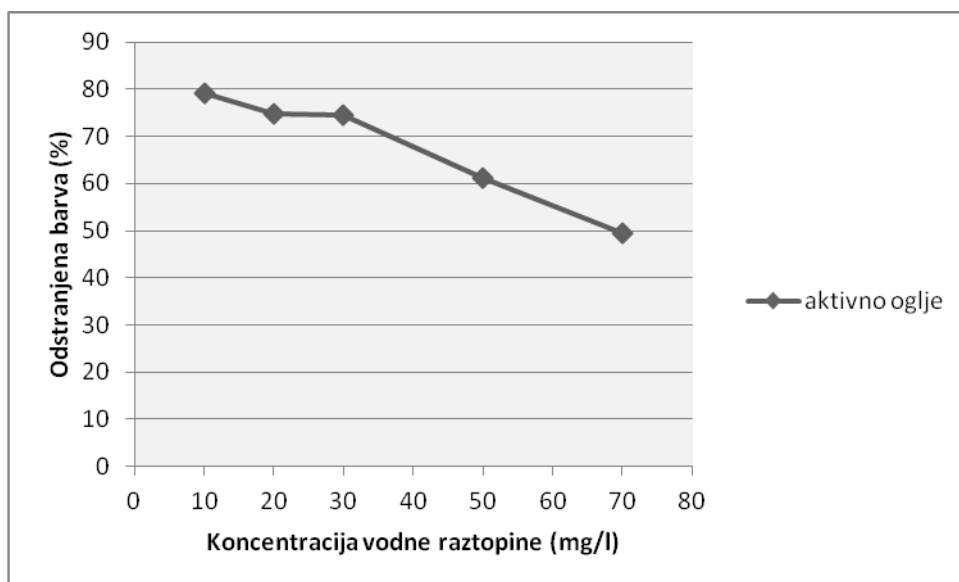
Koncentracija vodne raztopine [mg/l]	10	20	30	50	70
Začetna obarvanost vodne raztopine [m ⁻¹]	7,17	15,9	22,6	37,4	50,1
Obarvanost vodne raztopine po obdelavi [m ⁻¹]	1,49	4,02	5,79	14,5	25,3

se nadaljuje..

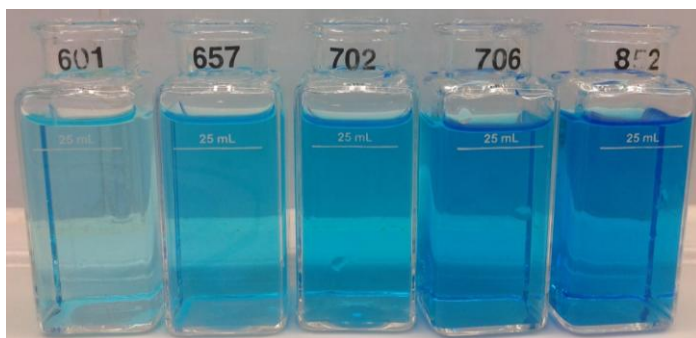
...nadaljevanje

Preglednice 10

Odstranjena barva	79,219	74,717	74,381	61,229	49,501
[%]					



Grafikon 4: Odvisnost adsorpcije od stopnje razredčenja vodne raztopine. Pogoji: količina dodanega aktivnega oglja 5 g/l, kontaktni čas 60 min.



Slika 25: Obarvanost vodne raztopine pred obdelavo z aktivnim ogljem (koncentracija vodne raztopine od leve proti desni: 10 mg/l; 20 mg/l; 30 mg/l; 50 mg/l; 70 mg/l)



Slika 26: Obarvanost vodne raztopine po obdelavi z aktivnim ogljem

5.1.5 Langmuirova in Freundlichova izoterma

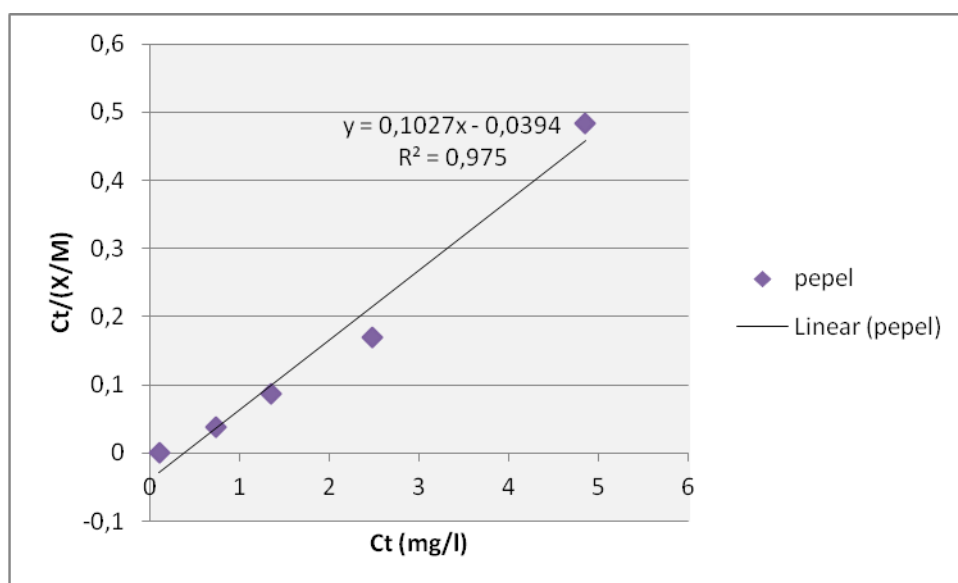
5.1.5.1. Langmuirova izoterma

5.1.5.1.1 Pepel

Konstanti a in b določimo z risanjem $C_t/(X/M)$ proti C_t , kar lahko izrazimo z enačbo (5). Razlika med koncentracijo C_t po končanem procesu in začetno koncentracijo C_0 se kaže v količini adsorbirane barve, kot je prikazano v preglednici št. 11 v koloni X. V koloni M je navedena končna koncentracija. Iz navedenih podatkov izračunamo vrednosti X/M in konstruiramo grafikon št. 5, iz katerega lahko izračunamo konstanti a in b .

Preglednica 11: Potek procesa adsorpcije - pepel

Začetna koncentracija C_0	Končna koncentracija C_t M	Adsorbirana barva X	Adsorbirana barva na enoto mase pepela X/M	$C_t/(X/M)$
7,7	0,101	7,599	75,238	0,001
15,1	0,739	14,361	19,433	0,038
22,3	1,35	20,95	15,519	0,087
38,6	2,48	36,12	14,565	0,170
53,4	4,85	48,55	10,010	0,485



Grafikon 5: Razmerje $C_t/(X/M)$ proti C_t - pepel

Iz grafikona 5, ki prikazuje grafično rešitev linearne enačbe, lahko odčitamo in izračunamo, da je:

$$a=9,737$$

$$b=2,607$$

$$R^2=0,975$$

Separacijski faktor R_L definiramo z enačbo [12]:

$$R_L=1/(1+bC_0) \quad (18)$$

kjer pomeni:

C_0 začetna koncentracija vodne raztopine [mg/l]

Preglednica 12: Vrednost brezdimenzijskega separacijskega faktorja R_L prikazuje potek adsorpcijskega procesa [12]

R_L	Potek adsorpcijskega procesa
$R_L > 1$	neugoden
$R_L = 1$	linearen
$0 < R_L < 1$	ugoden
$R_L = 0$	nereverzibilen

Uporabnost posameznega modela se določi s primerjavo koeficienta determinacije R^2 (kvadratni koren koeficienta večkratne korelacije). V primeru, ko je $R^2=1$; model je lahko popolnoma izkoriščen za opis procesa adsorpcije [14].

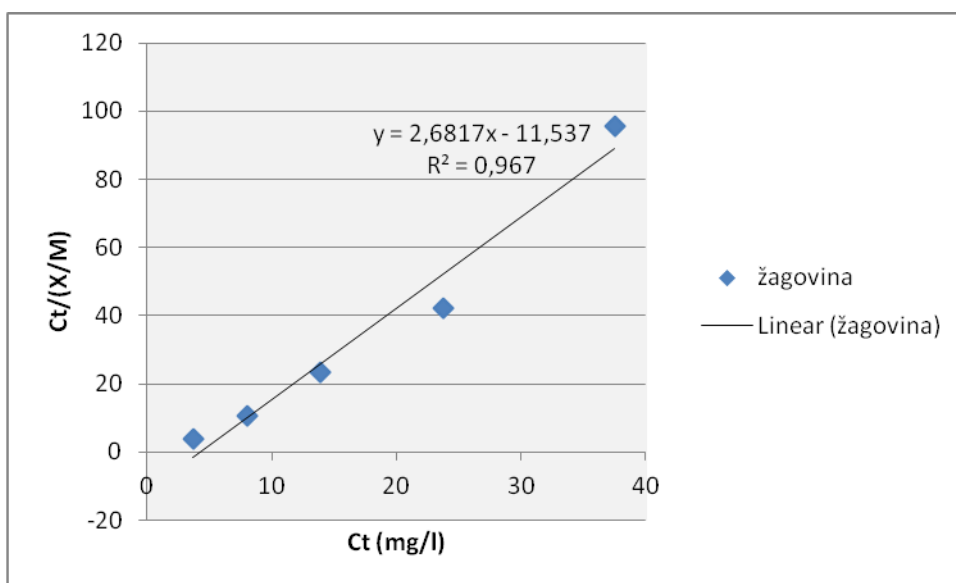
Preglednica 13: Vrednosti R_L - pepel

C_0 [mg/l]	R_L
10	0,0369
20	0,0188
30	0,0126
50	0,0076
70	0,0054

5.1.5.1.2 Žagovina

Preglednica 14: Potek procesa adsorpcije - žagovina

Začetna koncentracija C_0	Končna koncentracija C_t M	Adsorbirana barva X	Adsorbirana barva na enoto mase pepela X/M	$C_t/(X/M)$
7,35	3,71	3,64	0,981	3,781
14,2	8,04	6,16	0,766	10,494
22,2	13,9	8,3	0,597	23,278
37,2	23,8	13,4	0,563	42,272
52,2	37,5	14,7	0,392	95,663



Grafikon 6: Razmerje $C_t/(X/M)$ proti C_t - žagovina

Iz grafikona 6 odčitamo in izračunamo, da je:

$$a=0,373$$

$$b=0,232$$

$$R^2=0,967$$

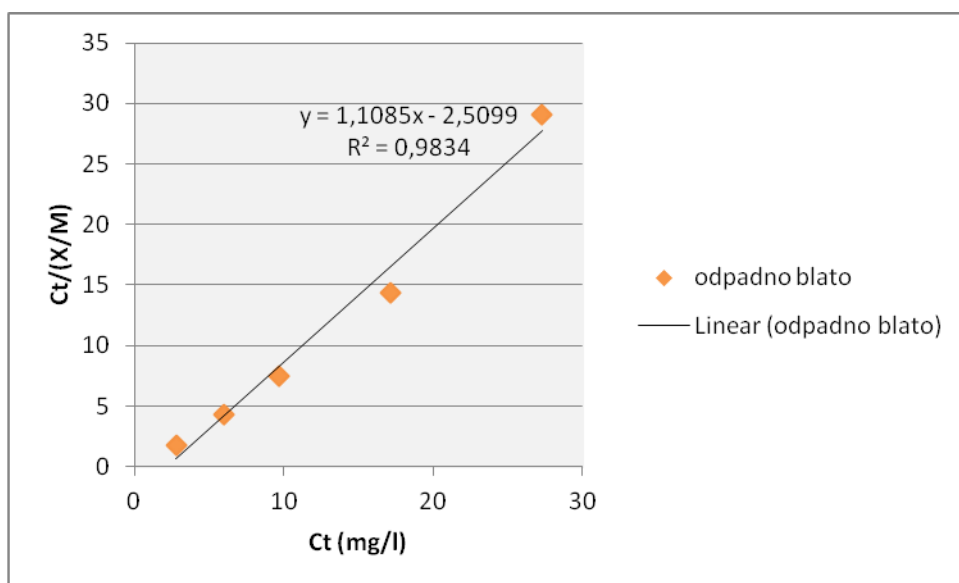
Preglednica 15: Vrednosti R_L - žagovina

C_0 [mg/l]	R_L
10	0,3008
20	0,1770
30	0,1254
50	0,0792
70	0,0579

5.1.5.1.3 Odpadno blato

Preglednica 16: Potek procesa adsorpcije – odpadno blato

Začetna koncentracija C_0	Končna koncentracija C_t M	Adsorbirana barva X	Adsorbirana barva na enoto mase pepela X/M	$C_t/(X/M)$
7,18	2,81	4,37	1,555	1,807
14,3	5,96	8,34	1,399	4,259
22,1	9,67	12,43	1,285	7,523
37,4	17,1	20,3	1,187	14,404
52,9	27,3	25,6	0,938	29,113

Grafikon 7: Razmerje $C_t/(X/M)$ proti C_t – odpadno blato

Iz grafikona 7 odčitamo in izračunamo, da je:

$$a=0,902$$

$b=0,442$

$R^2=0,9834$

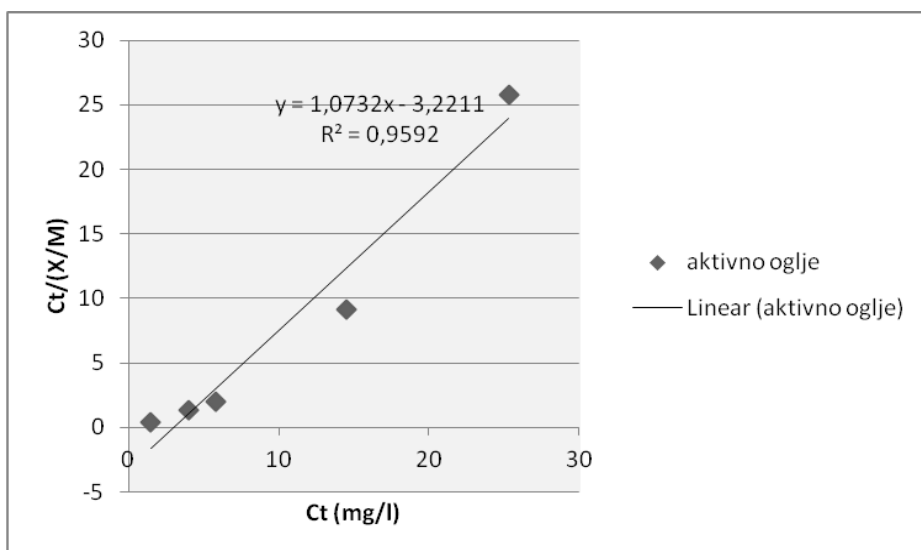
Preglednica 17: Vrednosti R_L – odpadno blato

C_0 [mg/l]	R_L
10	0,1846
20	0,1016
30	0,0701
50	0,0043
70	0,0313

5.1.5.1.4. Aktivno oglje

Preglednica 18: Potek procesa adsorpcije – aktivno oglje

Začetna koncentracija C_0	Končna koncentracija C_t M	Adsorbirana barva X	Adsorbirana barva na enoto mase pepela X/M	$C_t/(X/M)$
7,17	1,49	5,68	3,812	0,391
15,9	4,02	11,88	2,955	1,360
22,6	5,79	16,81	2,903	1,994
37,4	14,5	22,9	1,579	9,181
50,1	25,3	24,8	0,980	25,810



Grafikon 8: Razmerje $C_t/(X/M)$ proti C_t – aktivno oglje

Iz grafikona 8 odčitamo in izračunamo, da je:

$$a=0,932$$

$$b=0,333$$

$$R^2=0,9592$$

Preglednica 19: Vrednosti R_L – aktivno oglje

C_0 [mg/l]	R_L
10	0,2308
20	0,1304
30	0,0909
50	0,0566
70	0,0411

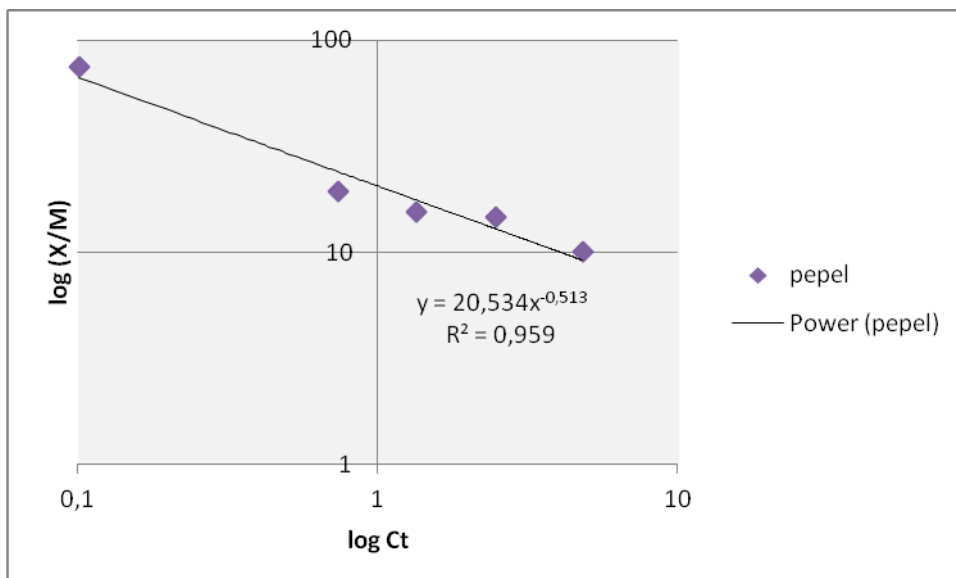
5.1.5.2 Freundlichova izoterma

Freundlichovo izotermo določimo z enačbo (2). Konstanti k in $1/n$ določimo z risanjem (X/M) proti C_t , kar lahko izrazimo z enačbo (3). Vrednost $0 < (1/n) < 1$ nakazuje, da je adsorpcijski proces ugoden za uporabljene adsorbente.

5.1.5.2.1 Pepel

Preglednica 20: Potek procesa adsorpcije - pepel

Začetna koncentracija C_0	Končna koncentracija C_t M	Adsorbirana barva X	Adsorbirana barva na enoto mase pepela X/M
7,7	0,101	7,599	75,238
15,1	0,739	14,361	19,433
22,3	1,35	20,95	15,519
38,6	2,48	36,12	14,565
53,4	4,85	48,55	10,010



Grafikon 9: X/M proti C_t - pepel

Iz grafikona 9 odčitamo, da je:

$$k=20,534$$

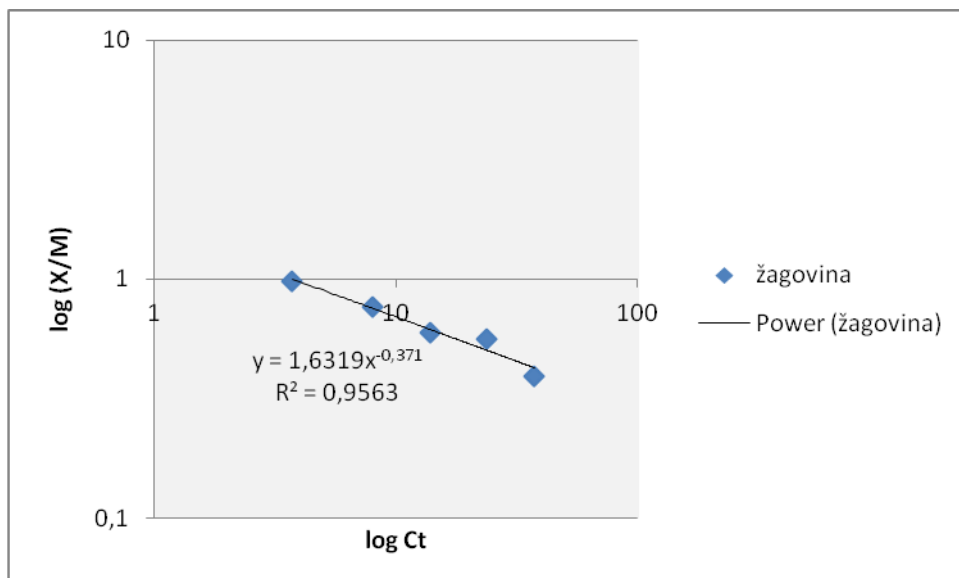
$$1/n=0,513$$

$$R^2=0,959$$

5.1.5.2.2 Žagovina

Preglednica 21: Potek procesa adsorpcije - žagovina

Začetna koncentracija C_0	Končna koncentracija C_t M	Adsorbirana barva X	Adsorbirana barva na enoto mase pepela X/M
7,35	3,71	3,64	0,981
14,2	8,04	6,16	0,766
22,2	13,9	8,3	0,597
37,2	23,8	13,4	0,563
52,2	37,5	14,7	0,392

Grafikon 10: X/M proti C_t - žagovina

Iz grafikona 10 odčitamo, da je:

$$k=1,632$$

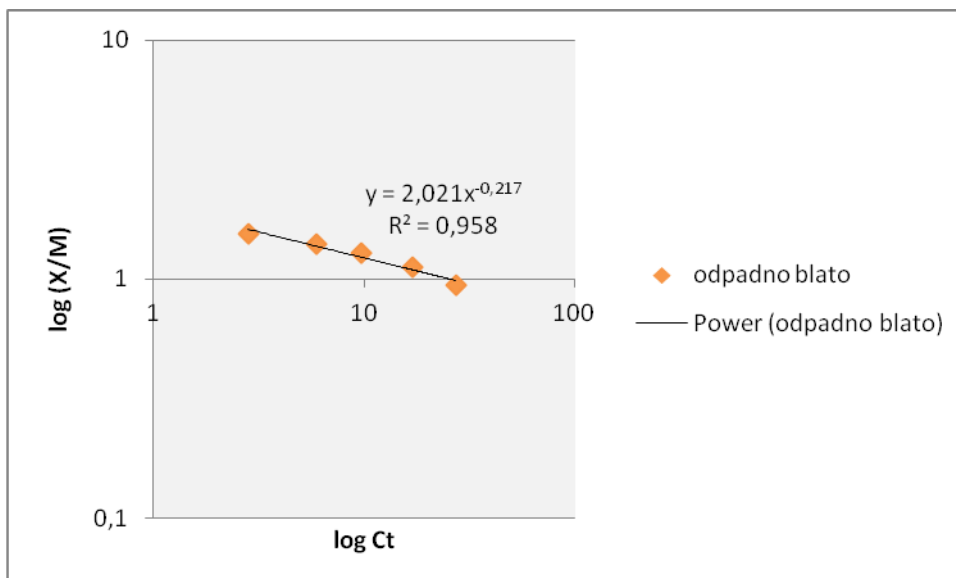
$$1/n=0,371$$

$$R^2=0,9563$$

5.1.5.2.3 Odpadno blato

Preglednica 22: Potek procesa adsorpcije – odpadno blato

Začetna koncentracija C_0	Končna koncentracija C_t M	Adsorbirana barva X	Adsorbirana barva na enoto mase pepela X/M
7,18	2,81	4,37	1,555
14,3	5,96	8,34	1,399
22,1	9,67	12,43	1,285
37,4	17,1	20,3	1,187
52,9	27,3	25,6	0,938



Grafikon 11: X/M proti C_t – odpadno blato

Iz grafikona 11 odčitamo, da je:

$$k=2,021$$

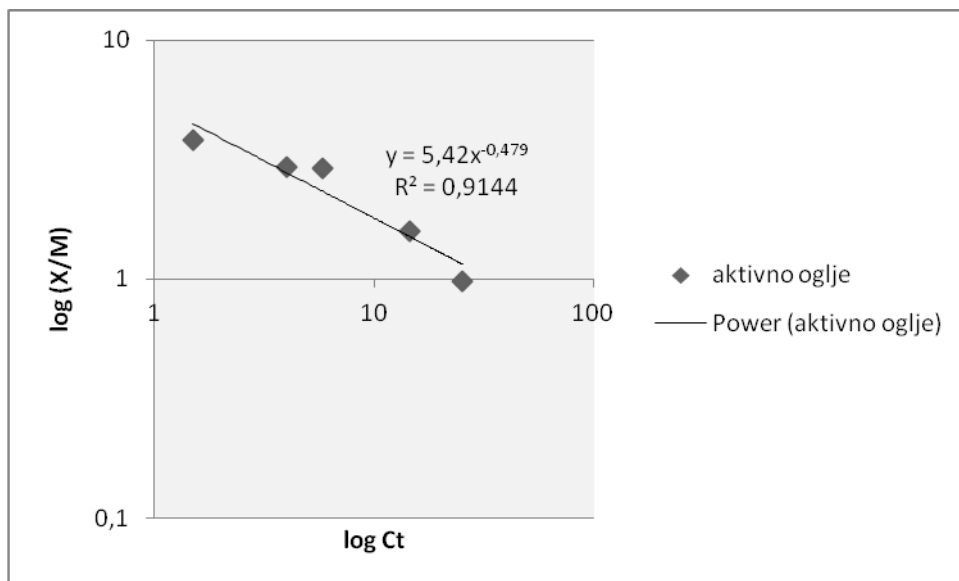
$$1/n=0,217$$

$$R^2=0,958$$

5.1.5.2.4 Aktivno oglje

Preglednica 23: Potek procesa adsorpcije – aktivno oglje

Začetna koncentracija C_0	Končna koncentracija C_t M	Adsorbirana barva X	Adsorbirana barva na enoto mase pepela X/M
7,17	1,49	5,68	3,812
15,9	4,02	11,88	2,955
22,6	5,79	16,81	2,903
37,4	14,5	22,9	1,579
50,1	25,3	24,8	0,980

Grafikon 12: X/M proti C_t – aktivno oglje

Iz grafikona 12 odčitamo, da je:

$$k=5,42$$

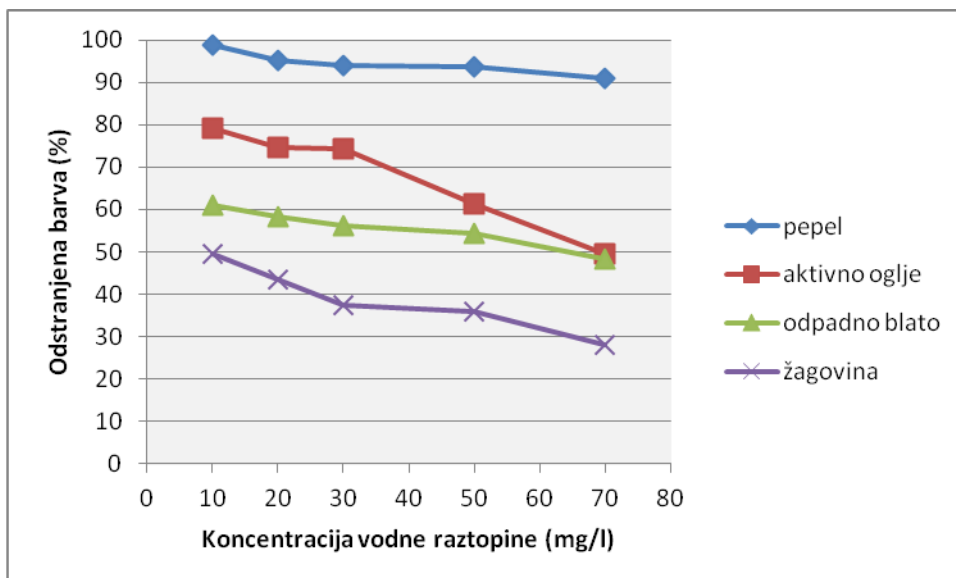
$$1/n=0,9144$$

$$R^2=0,9144$$

5.1.6 Primerjava rezultatov

Preglednica 24: Primerjava adsorpcijskih sposobnosti adsorbentov pri različni koncentraciji vodne raztopine (količina dodanega adsorbenta 5 g/l, kontaktni čas 60 min)

Koncentracija vodne raztopine [mg/l]	Odstranjena barva [%]			
	Pepel	Žagovina	Odpadno blato	Aktivno oglje
10	98,688	49,524	60,864	79,219
20	95,106	43,380	58,322	74,717
30	93,946	37,387	56,244	74,381
50	93,575	36,022	54,278	61,229
70	90,918	28,161	48,393	49,501



Grafikon 13: Adsorpcijske sposobnosti adsorbentov pri različni koncentraciji vodne raztopine. Pogoji: količina dodanega adsorbenta 5 g/l, kontaktni čas 60 min.

Količina adsorbirane barve na enoto mase adsorbenta se določi z enačbo (1).

Preglednica 25: Količina adsorbirane barve na enoto mase adsorbenta (izračunane vrednosti)

Koncentracija vodne raztopine [mg/l]	X/M [mg/g]			
	Pepel	Žagovina	Odpadno blato	Aktivno oglje
10	1,519	0,728	0,874	1,136
20	2,872	1,232	1,668	2,376
30	4,19	1,66	2,486	3,362
50	7,224	2,68	4,06	4,58
70	9,71	2,94	5,12	4,96

Iz preglednice št. 24 in grafikona št. 13 je razvidno, da se odstotek adsorpcije oziroma odstotek odstranjene barve, na isti masi adsorbenta, zmanjšuje z večanjem začetne koncentracije vodne raztopine. Podobni rezultati so objavljeni v literaturi [12] [13] [14] [15]. Vendar stvarna količina adsorbirane barve, kot je razvidno iz preglednice št. 25, raste z večanjem koncentracije vodne raztopine [13] [14].

Vse vrednosti separacijskega faktorja R_L (Preglednica 26) so v območju med 0 in 1, kar nakazuje na to, da je adsorpcijski proces ugoden za vse uporabljene adsorbente.

Preglednica 26: Vrednosti korelacijskega parametra pri različni začetni koncentraciji

C_0 [mg/l]	R_L			
	Pepel	Žagovina	Odpadno blato	Aktivno oglje
10	0,0369	0,3008	0,1846	0,2308
20	0,0188	0,1770	0,1016	0,1304
30	0,0126	0,1254	0,0701	0,0909
50	0,0076	0,0792	0,0043	0,0566
70	0,0054	0,0579	0,0313	0,0411

Preglednica 27: Langmuirove in Freundlichove konstante za različne adsorbentske materiale (eksperimentalne vrednosti)

Adsorbent	Langmuirove konstante			Freundlichove konstante		
	a [mg/g]	b [l/g]	R^2	k	1/n	R^2
Pepel	9,737	2,607	0,975	20,534	0,513	0,959
Žagovina	0,373	0,232	0,967	1,632	0,371	0,9563
Odpadno blato	0,902	0,442	0,9834	2,021	0,217	0,958
Aktivno oglje	0,932	0,333	0,9592	5,42	0,479	0,9144

Čeprav so koeficienti determinacije (kvadratni koren koeficienta večkratne korelacije) R^2 pri Langmuirovem in Freundlichovem modelu večji od 0,9; vseeno se izračunane vrednosti parametra X/M v odnosu z eksperimentalnim parametrom X/M , razlikujejo. Razen v primeru pepela, kjer je razlika med izračunanim parametrom X/M in eksperimentalnim X/M minimalna, kar pomeni da se proces adsorpcije barve na pepelu lahko opiše z Langmuirovim modelom.

5.2 Vpliv količine dodanega adsorbenta

V vsakem procesu se določi najprimernejša količina adsorbenta, ki se uskladi glede na porabo in učinkovitost le-tega. Z različnimi količinami adsorbentskega materiala in z merjenjem absorbance filtrata lahko določimo najprimernejšo količino adsorbenta za naš proces.

Voda, ki jo pri delu uporabimo, je turkizne barve. Zaradi močne obarvanosti nam spektrofotometer ne prikaže realne prepustnosti, zato pri vseh meritvah uporabimo 5% raztopino.

Aparature

- čaše 250 ml
- merilne bučke 100 ml
- pipeta 5 ml

- filter papir (črn trak, moder trak)
- magnet
- magnetno mešalo
- tehtnica
- spektrofotometer
- nuča
- kivete

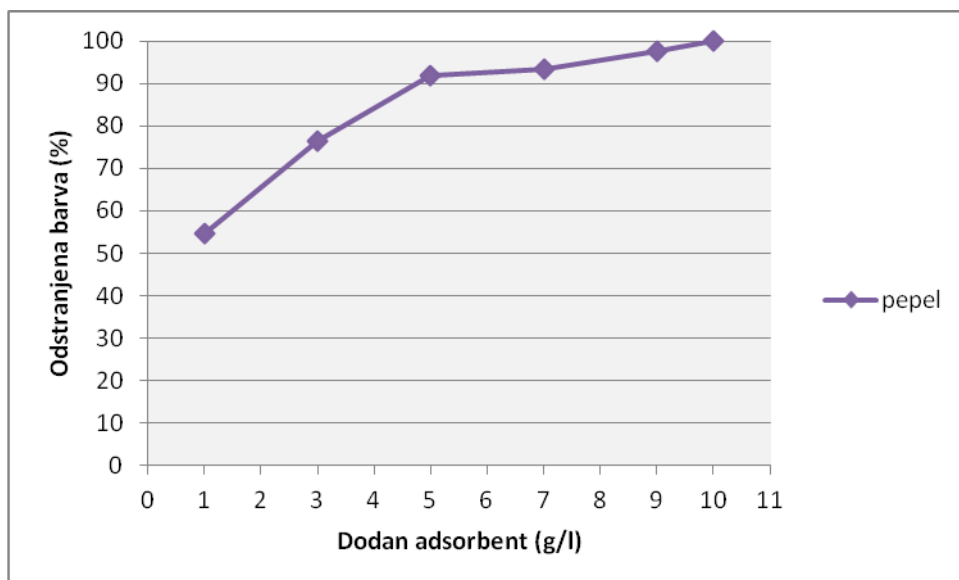
5.2.1 Pepel

V čašo natehtamo 0,1 g pepela in v njo odpipetiramo 100 ml 5% raztopine. Dodamo še magnet in postavimo na magnetno mešalo. Po 1 uri mešanja, pri 200 obratih/minuto in konstantni temperaturi 20°C, zmes prefiltriramo in filtratu izmerimo absorbanco v spektrofotometru, pri valovni dolžini 620 nm. Postopek ponovimo z večjimi količinami pepela. Rezultati so podani v preglednici št. 28 in prikazani na grafikonu št. 14.

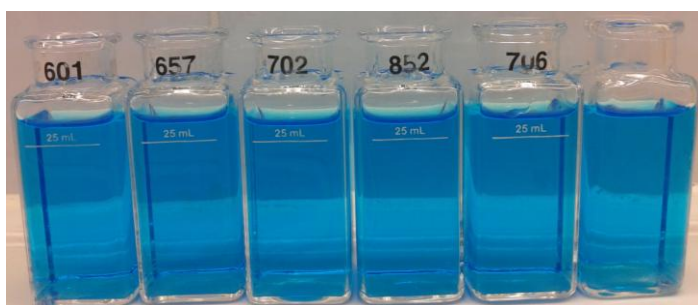
Enak postopek velja za delo z ostalimi adsorbenti, le z drugimi količinami.

Preglednica 28: Odvisnost adsorpcije od količine dodanega pepela (začetna koncentracija 50 mg/l, kontaktni čas 60 min)

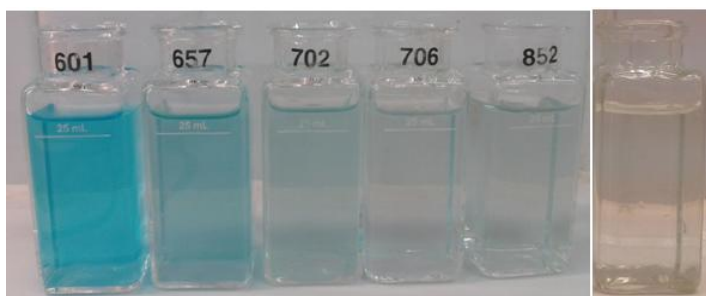
Masa adsorbenta [g]	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1
Začetna						
obarvanost vodne	37,9	38,1	37,7	37,9	37,9	38,9
raztopine						
[m⁻¹]						
Obarvanost vodne						
raztopine po	17,2	9,03	3,08	2,55	0,86	0
obdelavi						
[m⁻¹]						
Odstranjena						
barva	54,617	76,299	91,830	93,272	97,731	100
[%]						



Grafikon 14: Vpliv količine dodanega pepela na odstotek odstranjene barve. Pogoji: začetna koncentracija 50 mg/l, kontaktni čas 60 min.



Slika 27: Obarvanost vodne raztopine pred obdelavo s pepelom ($C=50$ mg/l)

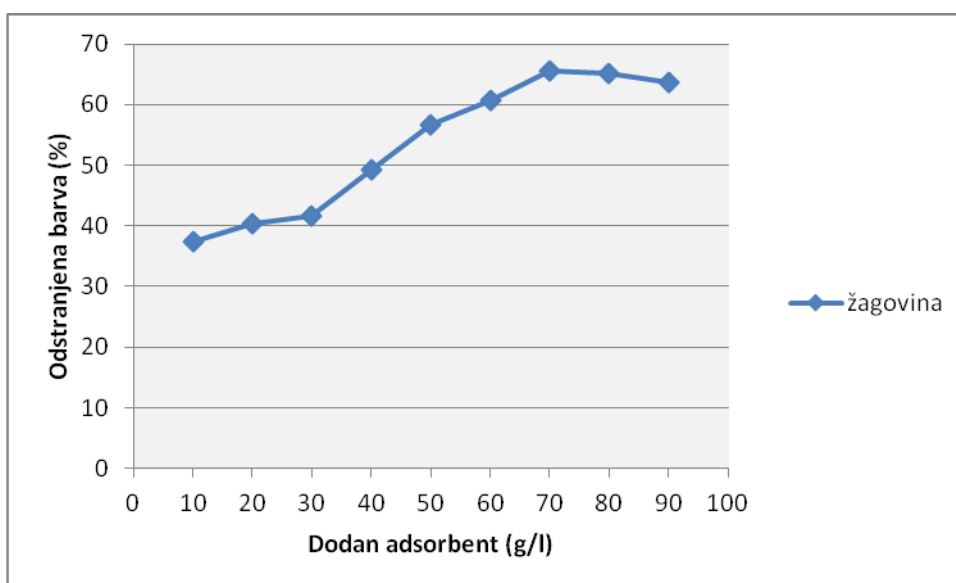


Slika 28: Obarvanost vodne raztopine po obdelavi s pepelom (količina dodanega pepela; od leve proti desni: 0,1 g; 0,3 g; 0,5 g; 0,7 g; 0,9 g; 1 g)

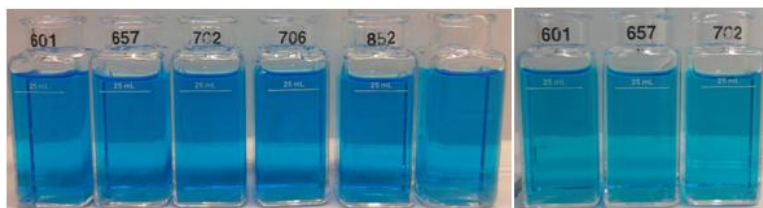
5.2.2 Žagovina

Preglednica 29: Odvisnost adsorpcije od količine dodane žagovine (začetna koncentracija 50 mg/l, kontaktni čas 60 min)

Masa adsorbenta [g]	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Začetna obarvanost vodne raztopine [m⁻¹]	37,5	36,4	36,5	36,6	36,7	36,7	36,8	37,1	36,4
Obarvanost vodne raztopine po obdelavi [m⁻¹]	23,5	21,7	21,3	18,6	15,9	14,4	12,7	12,9	13,2
Odstranjena barva [%]	37,33	40,38	41,64	49,18	56,68	60,76	65,49	65,2	63,74



Grafikon 15: Vpliv količine dodane žagovine na odstotek odstranjene barve. Pogoji: začetna koncentracija 50 mg/l, kontaktni čas 60 min.

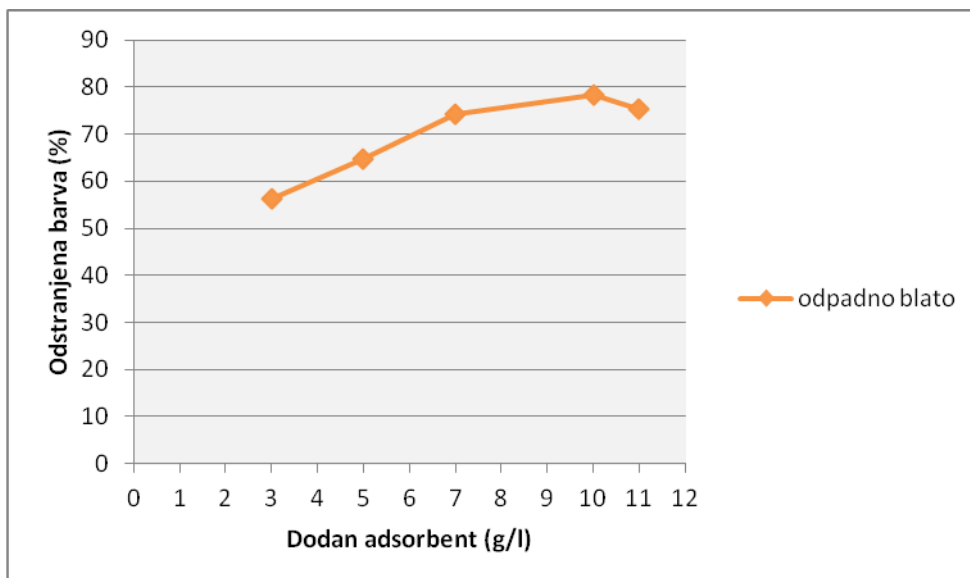
Slika 29: Obarvanost vodne raztopine pred obdelavo z žagovino ($C=50$ mg/l)

Slika 30: Obarvanost vodne raztopine po obdelavi z žagovino (količina dodane žagovine; od leve proti desni: 1g; 2g; 3g; 4g; 5g; 6g; 7g; 8g; 9 g)

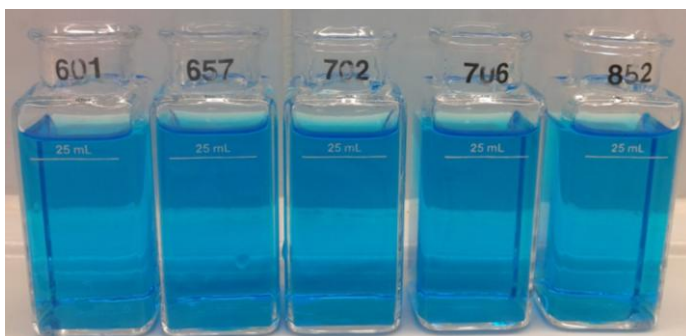
5.2.3 Odpadno blato

Preglednica 30: Odvisnost adsorpcije od količine dodanega odpadnega blata (začetna koncentracija 50 mg/l, kontaktni čas 60 min)

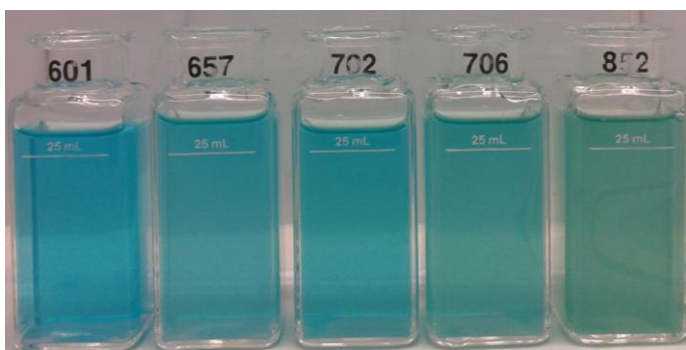
Masa adsorbenta [g]	0,3	0,5	0,7	1	1,1
Začetna obarvanost vodne raztopine [m^{-1}]	37,1	36,9	37,0	37,2	37,6
Obarvanost vodne raztopine po obdelavi [m^{-1}]	16,2	13,0	9,5	8,09	9,3
Odstranjena barva [%]	56,334	64,769	74,324	78,253	75,266



Grafikon 16: Vpliv količine dodanega odpadnega blata na odstotek odstranjene barve. Pogoji: začetna koncentracija 50 mg/l, kontaktni čas 60 min.



Slika 31: Obarvanost vodne raztopine pred obdelavo z odpadnim blatom ($C=50$ mg/l)

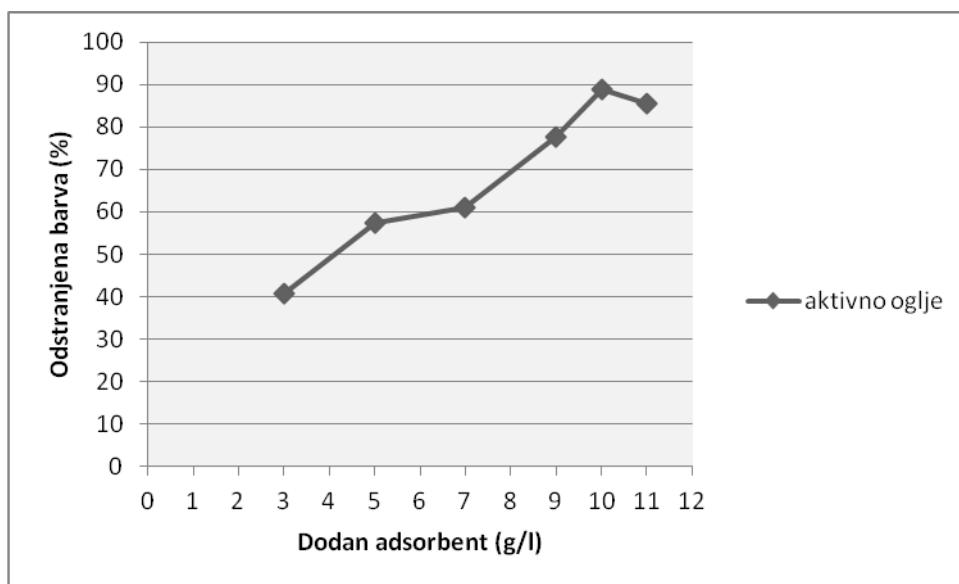


Slika 32: Obarvanost vodne raztopine po obdelavi z odpadnim blatom (količina dodanega odpadnega blata: od leve proti desni: 0,3 g; 0,5 g; 0,7 g; 1 g; 1,1 g)

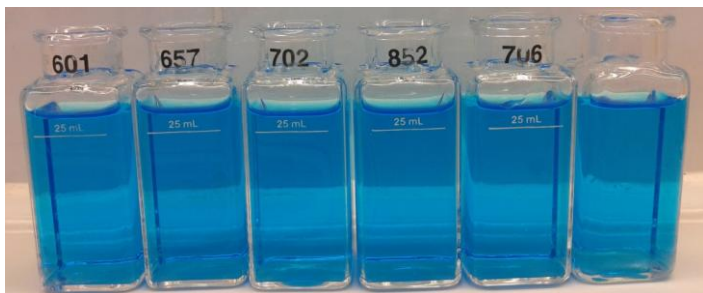
5.2.4 Aktivno oglje

Preglednica 31: Odvisnost adsorpcije od količine dodanega aktivnega oglja (začetna koncentracija 50 mg/l, kontaktni čas 60 min)

Masa adsorbenta [g]	0,3	0,5	0,7	0,9	1	1,1
Začetna obarvanost vodne raztopine [m ⁻¹]	37,3	37,9	37,3	37,6	37,8	38,1
Obarvanost vodne raztopine po obdelavi [m ⁻¹]	22,1	16,2	14,5	8,37	4,21	5,57
Odstranjena barva [%]	40,751	57,255	61,126	77,739	88,862	85,381



Grafikon 17: Vpliv količine dodanega aktivnega oglja na odstotek odstranjene barve. Pogoji: začetna koncentracija 50 mg/l, kontaktni čas 60 min.



Slika 33: Obarvanost vodne raztopine pred obdelavo z aktivnim ogljem ($C=50$ mg/l)



Slika 34: Obarvanost vodne raztopine po obdelavi z aktivnim ogljem (količina dodanega aktivnega oglja; od leve proti desni: 0,3 g; 0,5 g; 0,7 g; 0,9 g; 1g; 1,1 g)

5.2.5 Primerjava rezultatov

Odstotek odstranjene barve narašča z večanjem količine adsorbenta, kar je lahko posledica povečanja števila dostopnih aktivnih mest na površini adsorbenta, ki so posledica povečanja količine le-tega [12] [16]. Najprimernejša količina dodanega pepela je okoli 10 g/l, žagovine okoli 70 g/l, odpadnega blata okoli 10 g/l in aktivnega oglja okoli 10 g/l. Večje količine ne bi doprinesle toliko k večjemu odstotku odstranjene barve, da bi bile ekonomsko upravičene, manjše so pa premalo učinkovite.

5.3 Vpliv kontaktnih časov

Z enakimi količinami adsorbentov v enaki količini vodne raztopine in z različnim časom mešanja ugotovimo optimalni čas adsorpcije.

Aparature

- čaše 250 ml
- merilne bučke 100 ml
- pipeta 5 ml
- filter papir (črn trak, moder trak)
- magnet
- magnetno mešalo
- tehtnica
- spektrofotometer

- nuča
- kivete

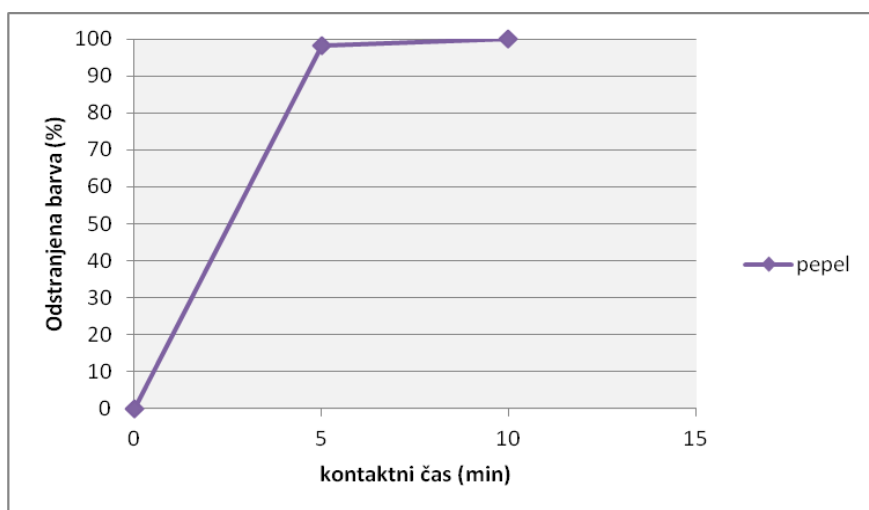
5.3.1 Pepel

Na tehtnico postavimo čašo in vanjo natehtamo natančno 1 g pepela. Dodamo 100 ml 5% raztopine in tako dosežemo točno koncentracijo 10 g/l. Dodamo še magnet in postavimo na magnetno mešalo. Po 5-ih minutah mešanja, pri 200 obratih/minuto in konstantni temperaturi 20°C, zmes prefiltriramo in filtratu izmerimo absorbenco v spektrofotometru, pri valovni dolžini 620 nm. Postopek ponovimo, vendar čas mešanja spremenimo. Postopek toliko časa ponavljamo, dokler ne dobimo konstantne absorbance. Rezultati so podani v preglednici št. 32 in prikazani na grafikonu št. 18.

Enak postopek velja za delo z drugimi adsorbenti.

Preglednica 32: Odvisnost odstotka razbarvanja od različnih kontaktnih časov (začetna koncentracija 50 mg/l, količina dodanega pepela 10 g/l)

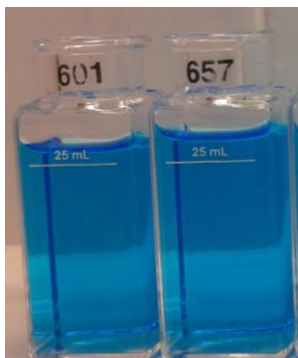
Kontaktni čas [min]	5	10
Začetna obarvanost		
vodne raztopine	36,8	36,5
[m⁻¹]		
Obarvanost vodne		
raztopine po obdelavi	0,696	0
[m⁻¹]		
Odstranjena barva		
[%]	98,109	100



Grafikon 18: Odvisnost razbarvanja od različnih kontaktnih časov. Pogoji: začetna koncentracija 50 mg/l, količina dodanega pepela 10 g/l.

Preglednica 33: Količina adsorbirane barve na enoto mase pepela

Kontaktni čas [min]	Začetna koncentracija [mg/l]	Končna koncentracija [mg/l]	Adsorbirana barva [mg/l]	X/M [mg/g]
5	36,8	0,696	36,104	3,610
10	36,5	0	36,5	3,65



Slika 35: Obarvanost vodne raztopine pred obdelavo s pepelom (C=50 mg/l)



Slika 36: Obarvanost vodne raztopine po obdelavi s pepelom (časi mešanja, od leve proti desni: 5 min; 10 min)

5.3.2 Žagovina

Preglednica 34: Odvisnost odstotka razbarvanja od različnih kontaktnih časov (začetna koncentracija 50 mg/l, količina dodane žagovine 70 g/l)

Kontaktni čas [min]	5	10	20	30	60	70	80	
Začetna obarvanost vodne raztopine [m ⁻¹]	35,6	37	36,2	35,8	36,5	36,8	37	
							se nadaljuje..	

...nadaljevanje

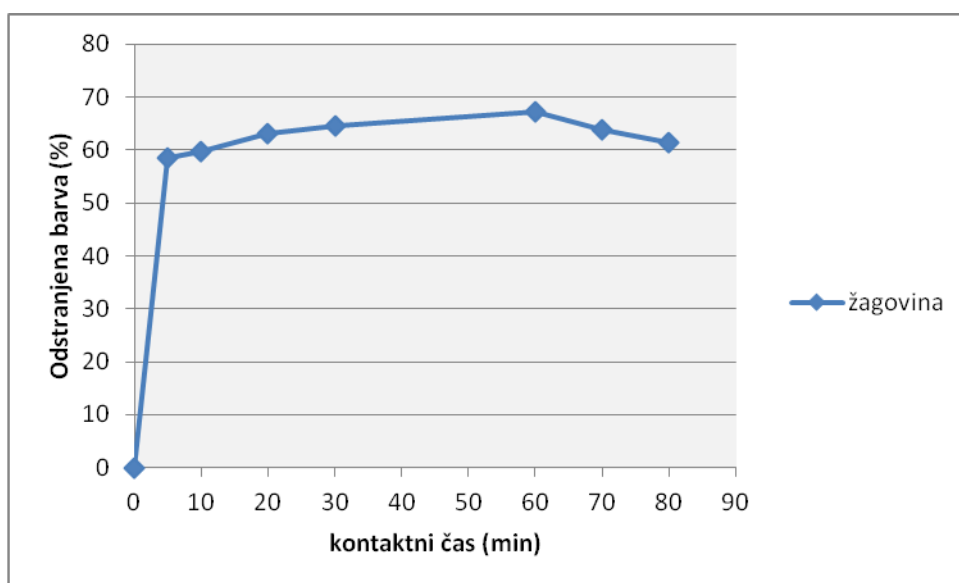
Preglednice 34

Obarvanost

vodne raztopine	14,8	14,9	13,4	12,7	12,1	13,3	14,3
po obdelavi							
[m⁻¹]							

Odstranjena

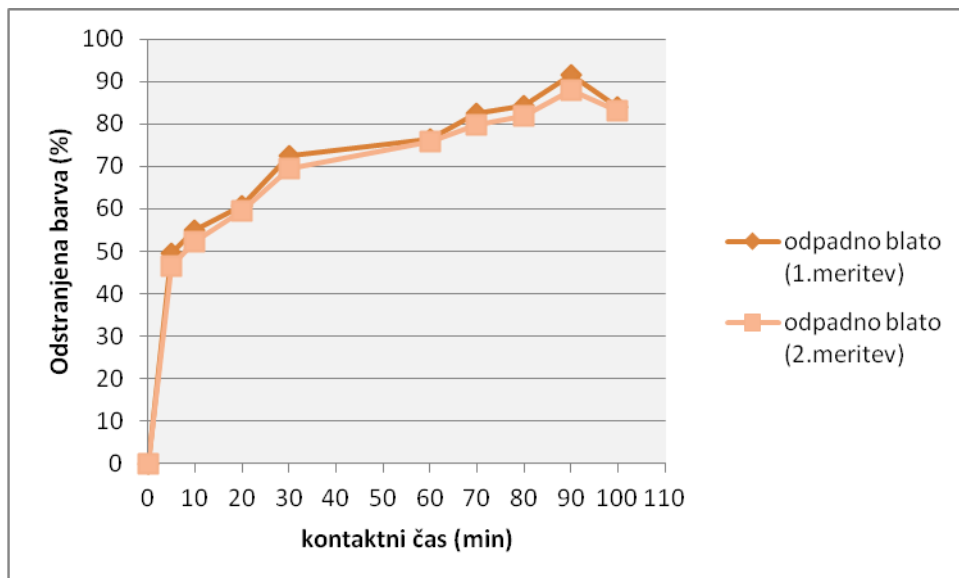
barva	58,427	59,729	62,983	64,525	67,123	63,859	61,351
[%]							



Grafikon 19: Odvisnost razbarvanja od različnih kontaktnih časov. Pogoji: začetna koncentracija 50 mg/l, količina dodane žagovine 70 g/l.

Preglednica 35: Količina adsorbirane barve na enoto mase žagovine

Kontaktni čas [min]	Začetna koncentracija [mg/l]	Končna koncentracija [mg/l]	Adsorbirana barva [mg/l]	X/M [mg/g]
5	35,6	14,8	20,8	0,297
10	37	14,9	22,1	0,316
20	36,2	13,4	22,8	0,326
30	35,8	12,7	23,1	0,33
60	36,5	12	24,5	0,35
70	36,8	13,3	23,5	0,336
80	37	14,3	22,7	0,324



Grafikon 20: Odvisnost razbarvanja od različnih kontaktnih časov. Pogoji: začetna koncentracija 50 mg/l, količina dodanega odpadnega blata 10 g/l.

Preglednica 37: Količina adsorbirane barve na enoto mase odpadnega blata

Kontaktni čas [min]	Začetna koncentracija [mg/l]	Končna koncentracija [mg/l]	Adsorbirana barva [mg/l]	X/M [mg/g]
5	36,3	18,3	18	1,8
10	36	16,2	19,8	1,98
20	35,5	14	21,5	2,15
30	34,9	9,55	25,35	2,535
60	35	8,28	26,72	2,672
70	35,4	6,19	29,21	2,921
80	36	5,65	30,35	3,035
90	36,4	3,11	33,29	3,329
100	36,7	5,82	30,88	3,088



Slika 39: Obarvanost vodne raztopine (C=50 mg/l)

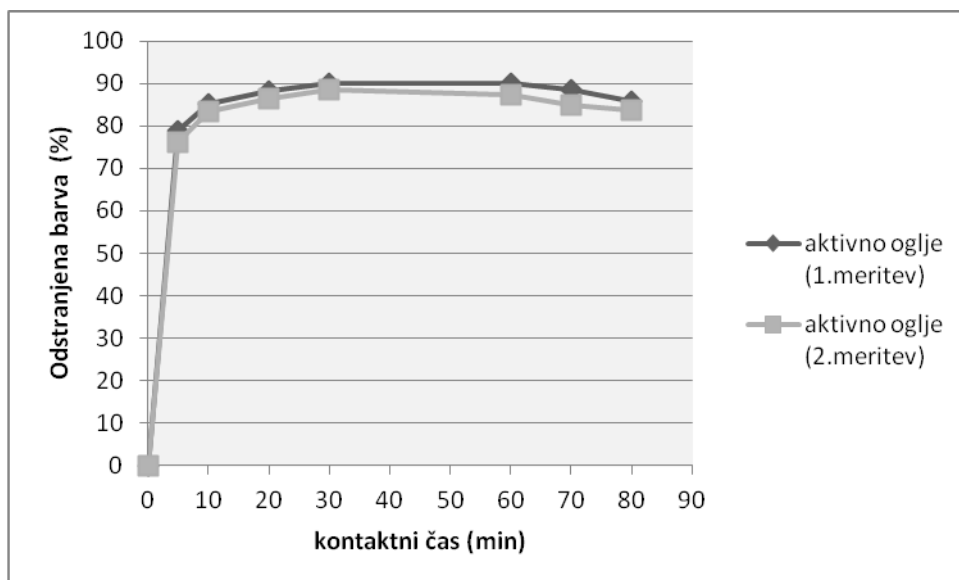


Slika 40: Obarvanost vodne raztopine po obdelavi z odpadnim blatom (časi mešanja, od leve proti desni: 5; 10; 20; 30; 60; 70; 80; 90; 100 min)

5.3.4 Aktivno oglje

Preglednica 38: Odvisnost odstotka razbarvanja od različnih kontaktnih časov (začetna koncentracija 50 mg/l, količina dodanega aktivnega oglja 10 g/l)

Kontaktni čas [min]	5	10	20	30	60	70	80
Začetna obarvanost vodne raztopine [m⁻¹]	36,8	36,6	35,5	36,4	35,5	35,6	36,4
Obarvanost vodne raztopine po obdelavi [m⁻¹]	7,82	5,4	4,22	3,61	3,54	4,12	5,13
Odstranjena barva [%]	78,75	85,246	88,113	90,082	90,028	88,427	85,907



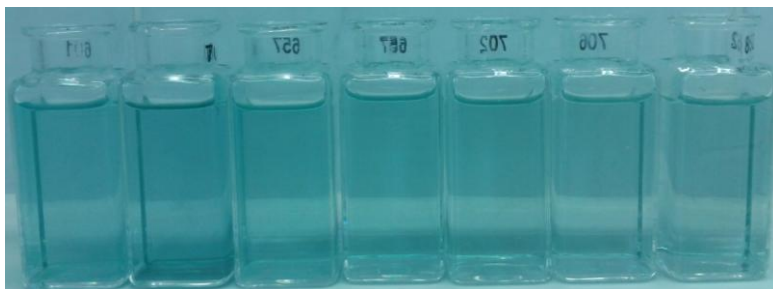
Grafikon 21: Odvisnost razbarvanja od različnih kontaktnih časov-aktivno oglje. Pogoji: začetna koncentracija 50 mg/l, količina dodanega aktivnega oglja 10 g/l.

Preglednica 39: Količina adsorbirane barve na enoto mase aktivnega oglja

Kontaktni čas [min]	Začetna koncentracija [mg/l]	Končna koncentracija [mg/l]	Adsorbirana barva [mg/l]	X/M [mg/g]
5	36,8	7,82	28,98	2,898
10	36,6	5,4	31,2	3,12
20	35,5	4,22	31,28	3,128
30	36,4	3,61	32,79	3,279
60	35,5	3,54	31,96	3,196
70	35,6	4,12	31,48	3,148
80	36,4	5,13	31,27	3,127



Slika 41: Obarvanost vodne raztopine (C=50 mg/l)



Slika 42: Obarvanost vodne raztopine po obdelavi z aktivnim ogljem (časi mešanja, od leve proti desni: 5; 10; 20; 30; 60; 70; 80 min)

5.3.5. Primerjava rezultatov

Koncentracija barve upada zelo hitro tekom začetnega vpijanja, vendar se postopoma zmanjšuje s časom do doseganja ravnotežja. Temu je tako zaradi večje razpoložljive aktivne površine adsorbenta na začetku procesa [12] [17]. Pri delu s pepelom je čas ravnotežja, pri katerem adsorbirana količina barve doseže optimalno vrednost, dosežen pri okoli 5-ih minutah, z žagovino pri okoli 60-ih minutah, z odpadnim blatom pri okoli 90-ih minutah in z aktivnim ogljem pri okoli 30-ih minutah.

6 ZAKLJUČEK

Voda je univerzalno topilo, ki se uporablja pri vseh industrijskih procesih, zato je v takih vodah prisotnih veliko različnih vrst snovi, npr. organske, anorganske, kovinske, itd. Velika raznolikost onesnaževalcev vode zahteva velik obseg metod čiščenja. Ena od metod je tudi adsorpcija.

Prvi korak k učinkovitemu adsorpcijskemu procesu je iskanje adsorbenta z visoko selektivnostjo, visoko zmogljivostjo in dolgo življenjsko dobo. Mora biti dosegljiv v velikih količinah, pri ekonomsko sprejemljivih cenah.

Oblikovanje industrijskih adsorbentov zahteva veliko informacij, raziskav. Stopnja adsorpcije je bistvenega pomena, prav tako čas ki ga določen adsorbent potrebuje, da se določen onesnaževalec odstrani iz raztopine. Naslednji pomemben parameter določitve adsorbentov je kapaciteta adsorbenta, oziroma odmerek, ki je potreben za odstranitev določenega onesnaževala.

Adsorpcijski proces se sicer vrši do vzpostavitve adsorpcijskega ravnotežja oziroma meje nasičenja adsorbenta. Adsorpcijsko ravnotežje je močno odvisno od lastnosti para adsorbat/adsorbent in od koncentracije adsorbata. Določeni adsorbenti vežejo določene skupine adsorbatov in adsorpcijsko ravnotežje je v prvi vrsti najbolj odvisno od tega ujemanja.

Pri nalogi smo pri procesu adsorpcije uporabili štiri adsorbentske materiale, in sicer odpadni pepel iz TE-TOL Ljubljana, žagovino, odpadno blato iz centralne čistilne naprave v Ljubljani in prašnato aktivno oglje proizvajalca Merck. Zanimalo nas je kako začetna koncentracija vodne raztopine, količina dodanega adsorbenta in kontaktni čas vplivajo na sam proces adsorpcije. Rezultati so sledeči:

Proces se je izvajal pri različnih koncentracijah vodne raztopine, in sicer pri 10, 20, 30, 50 in 70 mg/l. Odstotek odstranjene barve oziroma odstotek adsorpcije se je zmanjševal z večanjem začetne koncentracije vodne raztopine. Torej, pri večji začetni koncentraciji, se dogaja manjša adsorpcija na isti masi adsorbenta. Vendar stvarna količina adsorbirane barve raste z večanjem koncentracije vodne raztopine. S povečanjem koncentracije vodne raztopine iz 10 na 70 mg/l, se je količina adsorbirane barve na enoto mase pepela povečala iz 1,52 na 9,71 mg/g, na enoto mase žagovine iz 0,73 na 2,94 mg/g, na enoto mase odpadnega blata iz 0,85 na 5,12 mg/g ter na enoto mase aktivnega oglja iz 1,14 na 4,96 mg/g.

Odstotek odstranjene barve se je povečal z dodajanjem večje količine adsorbenta. To je posledica večjega števila razpoložljivih aktivnih mest na površini adsorbenta, ki so posledica povečanja količine le-tega. Najprimernejša količina dodanega pepela je okoli 10 g/l, žagovine okoli 70 g/l, odpadnega blata okoli 10 g/l in aktivnega oglja okoli 10 g/l vodne raztopine. Večje količine adsorbenta ne bi doprinesle toliko k odstotku razbarvanja, da bi bile ekonomsko upravičene, manjše so pa premalo učinkovite.

V toku časa se količina adsorbirane barve veča, tj. s trajanjem procesa adsorpcije se koncentracija barve v vodni raztopini manjša. Daljši čas omogoča, da se adsorbira večja količina barve na enoto mase adsorbenta. V določenem trenutku v času, količina adsorbirane barve doseže vrednost, preko katere se nič več barve v vodni raztopini ne odstrani. Pri tej točki je količina barve, ki se adsorbira na adsorbent v dinamičnem ravnotežju s količino barve, ki se desorbira iz adsorbenta. Čas, ki je potreben za doseg tega ravnotežja se imenuje čas ravnotežja. Količina adsorbirane barve pri času ravnotežja predstavlja maksimalno zmogljivost adsorbenta v procesu adsorpcije, pod pogoji pri katerih proces poteka.

Koncentracija barve upada zelo hitro tekom začetnega vpijanja, vendar se postopoma zmanjšuje s časom do doseganja ravnotežja. Temu je tako zaradi večje razpoložljive aktivne površine adsorbenta na začetku procesa.

Čas ravnotežja pri adsorpciji s pepelom je dosežen pri 10-ih minutah, količina adsorbirane barve na enoto mase pepela je 3,65 mg/g. Pri adsorpciji z žagovino je čas ravnotežja dosežen pri 60-ih minutah, količina adsorbirane barve na enoto mase žagovine znaša 0,35 mg/g. Količina adsorbirane barve na enoto mase odpadnega blata, pri 90-ih minutah, znaša 3,33 mg/g ter pri adsorpciji z aktivnim ogljem, pri 30-ih minutah, količina adsorbirane barve znaša 3,28 mg/g.

Uporabljeni materiali so se izkazali kot dobri adsorbenti za odstranjevanje barv iz vodne raztopine. Aktivno oglje, večinoma uporabljen adsorbentski material, je cenovno neugoden in potrebno ga je regenerirati, medtem ko je pepel lahko dostopen v velikih količinah, odpadno blato in žagovina sta materiala, ki sta ekonomsko upravičena in lahko dostopna, zato predlagam njihovo uporabo v procesih razbarvanja odpadnih vod.

VIRI

- [1] Zakon o varstvu okolja. UL RS, št. 39/2006:1-2.
- [2] Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih vod v vode in javno kanalizacijo. UL RS, št. 47/2005, 45/2007, 79/2009:1, 8.
- [3] Roš, M., Panjan, J. 2012. Gospodarjenje z odpadnimi vodami. Učbenik za modul gospodarjenje z odpadnimi vodami v programu okoljevarstveni tehnik. Ljubljana, Zbirka Zelena Slovenija: 147 str.
- [4] Panjan, J. 2002. Osnove zdravstveno hidrotehnične infrastrukture. Ljubljana, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo: 289 str.
- [5] Roš, M., Zupančič, G. D. 2010. Čiščenje odpadnih voda. Velenje, Visoka šola za varstvo okolja: 330 str.
- [6] Završnik, T. 1993. Čiščenje tekstilnih odpadnih vod s posebnim poudarkom na odstranjevanju barvil. Tekstilec 35, 321-329.
- [7] Žerjal, E., Pogačar A., Medved M., Slokar M, 1990. Čiščenje odpadnih vod tekstilne industrije. Tekstilec 33, 247-250.
- [8] Kolar, J. 1983. Odvod odpadne vode iz naselij in zaščita voda. Ljubljana, DZS: 523 str.
- [9] McKay, G. 1996. Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters. Boca Raton, CRC PRESS: 186 str.
- [10] Donlagić, J. 2001. Pregled tehnologij za čiščenje industrijskih odplak. Maribor, Fakulteta za strojništvo: 65 str.
- [11] Štimec, T., Hriberšek, M., Ravnik, J., Bašič, S. 2008. Sodobni adsorbenti v obliki adsorpcijskih satovij. ekolist 08, 47-49.
http://www.ekolist.si/documents/08_S078.pdf (Pridobljeno 12.10.2013)
- [12] Nevine, K., A. 2006. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith, ScienceDirect 223: 152-161.

[13] Deshuai, S., Xiaodong, Z., Yude, W., Xin, L. 2010. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash, *Journal of Hazardous Materials* 181 (2010): 335-342.

[14] Đorđević, D., Stojković, D., Stamenković, G., Šmelcerović, M. 2011. Kinetika adsorpcije reaktivne boje na pepelu. *Zbornik radova Tehnološkog fakulteta u Leskovcu*, str. 210-217.

[15] Nidheesh, V., P., Gandhimathi, R., Ramesh, T., S., Anantha, Singh, S., T. 2013. Modeling of Crystal Violet Adsorption by Bottom ash Column, *Water Environment Research* 85, 6: 495-502.

[16] Banat, F., Al-Bastaki, N. 2004. Treating dye wastewater by an integrated process of adsorption using activated carbon and ultrafiltration, *Desalination* 170:69-75.

[17] Ozacar, M., Sengil, I., A. 2002. Adsorption of reactive dyes on calcinated alunite from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* B98 (2003): 211-224.

