

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/>

V zbirki je izvirna različica izdajatelja.

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

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 a publisher's version PDF file.

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

Skenderović, G. 2016. Uporaba adsorpcije in membranske filtracije pri razbarvanju in razgradnji nekaterih vrst industrijskih odpadnih voda . Magistrsko delo = Use of adsorption and membrane filtration for decolorization and decomposition of some industrial wastewater. M. Sc. Thesis. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo: 134 str. (mentor: Panjan, J.).

<http://drugg.fgg.uni-lj.si/6148/>

Univerza
v Ljubljani

*Fakulteta za
gradbeništvo in
geodezijo*



Magistrski program
Univerzitetni
podiplomski študij
Varstvo okolja

Gordana Skenderović

**UPORABA ADSORPCIJE IN MEMBRANSKE FILTRACIJE PRI
RAZBARVANJU IN RAZGRADNJI NEKATERIH VRST
INDUSTRIJSKIH ODPADNIH VODA**

MAGISTRSKO DELO

**USE OF ADSORPTION AND MEMBRANE FILTRATION FOR
DECOLORIZATION AND DECOMPOSITION OF SOME INDUSTRIAL
WASTEWATER**

M. SC. THESIS

Ljubljana, september 2016

STRAN ZA POPRAVKE

Stran z napako

Vrstica z napako

Namesto

Naj bo

IZJAVA

Spodaj podpisani/-a študent/-ka __Gordana Skenderović_____, vpisna številka _____97404508_____, avtor/-ica pisnega zaključnega dela študija z naslovom: __Uporaba adsorpcije in membranske filtracije pri razbarvanju in razgradnji nekaterih vrst industrijskih odpadnih voda_____

IZJAVLJAM

1. Obkrožite eno od variant a) ali b)

- a) da je pisno zaključno delo študija rezultat mojega samostojnega dela;
 - b) da je pisno zaključno delo študija rezultat lastnega dela več kandidatov in izpolnjuje pogoje, ki jih Statut UL določa za skupna zaključna dela študija ter je v zahtevanem deležu rezultat mojega samostojnega dela;
2. da je tiskana oblika pisnega zaključnega dela študija istovetna elektronski obliki pisnega zaključnega dela študija;
 3. da sem pridobil/-a vsa potrebna dovoljenja za uporabo podatkov in avtorskih del v pisnem zaključnem delu študija in jih v pisnem zaključnem delu študija jasno označil/-a;
 4. da sem pri pripravi pisnega zaključnega dela študija ravnal/-a v skladu z etičnimi načeli in, kjer je to potrebno, za raziskavo pridobil/-a soglasje etične komisije;
 5. soglašam, da se elektronska oblika pisnega zaključnega dela študija uporabi za preverjanje podobnosti vsebine z drugimi deli s programsko opremo za preverjanje podobnosti vsebine, ki je povezana s študijskim informacijskim sistemom članice;
 6. da na UL neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve avtorskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico dajanja pisnega zaključnega dela študija na voljo javnosti na svetovnem spletu preko Repozitorija UL;
 7. da dovoljujem objavo svojih osebnih podatkov, ki so navedeni v pisnem zaključnem delu študija in tej izjavi, skupaj z objavo pisnega zaključnega dela študija.

V/Na: _____Ljubljani_____

Datum: _____14.9.2016_____

Podpis študenta/-ke:

BIBLIOGRAFSKO-DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK

UDK:	613.485:628.3(043)
Avtor:	Gordana Skenderović
Mentor:	izr. prof. dr. Jože Panjan
Naslov:	Uporaba adsorpcije in membranske filtracije pri razbarvanju in razgradnji nekaterih vrst industrijskih odpadnih voda
Tip dokumenta:	Magistrska naloga
Obseg in oprema:	134 str., 54 sl., 32 pregl., 28 graf.
Ključne besede:	tekstilne odpadne vode, adsorpcija, adsorbent, žagovina, odpadno blato, pripravljeno oglje, aktivno oglje, odpadni pepel, membranska filtracija

Izvleček

Izpusti barvil iz tekstilnih obratov so sporni tako z okoljskega kot estetskega vidika. Zakonodaja in vedno večja okoljska osveščenost ter vedno večja paleta barvil, ki se nahajajo na tržišču, so nas spodbudili, da iščemo čim boljše postopke za čiščenje odpadnih voda.

Kot dobra tehnološka postopka čiščenja te vrste odpadnih voda sta se izkazala adsorpcija in membranska filtracija. Najbolj znan in uporabljen adsorbent je aktivni ogljik, ki ga odlikuje velika specifična površina. Nekatere glavne prednosti membranskih procesov so, da sta koncentracija in separacija snovi, ki jih želimo filtrirati, doseženi brez spremembe agregatnega stanja, brez uporabe kemikalij in termične energije.

Cilj tega dela je, poiskati alternativo cenovno dragemu aktivnemu ogljiku, ter izkoristiti, reciklirati zavržen material iz bližnje okolice, ki je cenovno ugoden, lahko dostopen in ki ima določene adsorpcijske sposobnosti.

Pri delu smo uporabili šest različnih adsorbentov: grobo in fino žagovino, ki smo jo dobili pri lokalnem mizarju, odpadno blato iz Centralne čistilne naprave v Ljubljani, sami smo pripravili adsorbent iz oglja za žar, prašnato aktivno oglje proizvajalca Merck in odpadni pepel iz Termoelektrarne-toplarne Ljubljana. Merili smo, kako se obarvanost in koncentracija barvalne raztopine spreminjata z uporabo različnih adsorbentov, z različnimi količinami adsorbentov in pri različnih kontaktnih časih.

BIBLIOGRAPHIC-DOCUMENTALISTIC INFORMATION

UDC: 613.485:628.3(043)

Autor: Gordana Skenderović

Supervisor: assoc. prof. Jože Panjan, Ph.D

Title: Use of adsorption and membrane filtration for decolorization and decomposition of some industrial wastewater

Document type: M. Sc. Thesis

Scope and tools: 134 p., 54 fig., 32 tab., 28 graph.

Key words: wastewater from textile industry, adsorption, adsorbent, sawdust, activated sludge biomass, charcoal for grill, activated carbon, waste ashes, membrane filtration

Abstract

Dye discharges are problematic from both environmental and esthetic point of view. The legislation in force, the increasing environmental awareness, and the widening range of dyes available on the market have prompted us to look for the most efficient wastewater treatment possible.

Adsorption and membrane filtration have proven as efficient wastewater treatment measures. The best-known and the most often used adsorbent is activated carbon, characterized by great specific surface area. One of the main advantages of membrane processes is that concentration and separation can be obtained without any changes in physical state and without the use of either chemicals or thermal energy.

The present thesis aims at finding an alternative to the costly use of activated carbon, by utilizing recycled waste material from the environment, which is characterized by low price, easy accessibility, and specific adsorption characteristics.

Six different adsorbents were used, i.e. coarse and fine sawdust obtained from a local carpenter, sludge biomass from the central wastewater treatment plant in Ljubljana, an adsorbent made by ourselves from grill charcoal, powdered activated carbon produced by Merck, and waste ashes from the thermal power and heating plant in Ljubljana. We measured the changes in colorization and concentration of the coloring solution ensuing from the use of various adsorbents, varying quantities of adsorbents, and different contact times.

ZAHVALA

Zahvaljujem se svoji mami, ker mi je dolga leta »težila« in spraševala, kako daleč sem z nalogo, kaj sem naredila, kdaj bo konec, naj se potrudim ...

Velika zahvala gre tudi mentorju, profesorju dr. Jožetu Panjanu, ker ni obupal nad menoj.

Pri delu v laboratoriju in iskanju literature ne bi zmogla brez asistenta Renata Babiča, zato se zahvaljujem tudi njemu.

To delo štejem za svojega četrtega otroka, ki ga brez zgoraj naštetih ljudi ne bi bilo.

Hvala vsem.

Ta stran je namenoma prazna.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
2	TEORETIČNI DEL.....	3
2.1	Odpadne vode.....	3
2.2	Procesi	4
2.2.1	Adsorpcija	4
2.2.1.1	Osnove adsorpcije.....	4
2.2.1.2	Lastnosti adsorbentov	6
2.2.1.2.1	Celotna površina	6
2.2.1.2.2	Poroznost.....	6
2.2.1.2.3	Odpornost na obrabo	6
2.2.1.2.4	Trdota.....	7
2.2.1.2.5	Gostota	7
2.2.1.2.6	Elektronska mikroskopija.....	7
2.2.1.2.7	Fizikalno–kemijske lastnosti adsorbentov.....	7
2.2.1.2.8	Vlažnost	8
2.2.1.2.9	Kemične lastnosti adsorbentov.....	8
2.2.1.3	Vrste adsorbentov	12
2.2.1.3.1	Aktivno oglje.....	12
2.2.1.3.2	Šota	17
2.2.1.3.3	Lignit [8]	18
2.2.1.3.4	Ostali adsorbenti [8].....	19
2.2.1.4	Sistemi za adsorpcijo	20
2.2.1.4.1	Kontaktna adsorpcija.....	20
2.2.1.4.2	Adsorpcijska kolona s pritrjeno posteljico [8]	21
2.2.1.4.3	Pulzirajoča kolona	23
2.2.1.4.4	Gibajoča kolona	23
2.2.1.4.5	Fluidizirana kolona.....	23
2.2.1.4.6	Gibajoči filter	23
2.2.1.4.7	Čiščenje z aktivnim ogljikom v obliki prahu - PACT	23
2.2.1.5	Regeneracija adsorbenta	26
2.2.1.5.1	Termična oz. toplotna regeneracija	26
2.2.1.5.2	Regeneracija z infrardečimi žarki	27

2.2.1.5.3	Biološka regeneracija	27
2.2.2	Membranska filtracija	27
2.2.2.1	Membranski procesi	27
2.2.2.2	Membrane	29
2.2.2.2.1	Značilnosti membran	30
2.2.2.2.2	Moduli	31
2.2.2.2.3	Zamašitev membran in čiščenje	34
2.2.2.3	Mikrofiltracija	37
2.2.2.4	Ultrafiltracija	42
2.2.2.5	Reverzna osmoza	44
2.2.2.6	Nanofiltracija	47
2.2.2.7	Elektrodializa	47
2.2.2.8	Plinska separacija	48
2.2.2.9	Pervaporacija	48
2.2.3	Primerjava učinkovitosti in pogostosti uporabe adsorpcijo in membransko filtracijo pri razbarvanju industrijskih odpadnih voda	49
2.2.3.1	Splošne zahteve	49
2.2.3.2	Pregled literature	53
2.3	Snovi	62
2.3.1	Barvila	62
2.3.1.1	Splošno o barvilih in onesnaženju	62
2.3.1.2	Barva in barvilo	63
2.3.1.3	Delitev barvil [35]	65
2.3.1.3.1	Azo barvila	65
2.3.1.3.2	Trifenilmetanska barvila	66
2.3.1.3.3	Antrakinonska barvila	66
2.3.1.3.4	Indigoidna barvila	66
2.3.1.3.5	Žveplova barvila	66
2.3.1.3.6	Pigmenti	69
2.3.1.3.7	Reaktivna barvila	69
2.3.1.4	Lastnosti barvil	70
2.3.1.4.1	Topnost barvil	70
2.3.1.4.2	Asociacija barvil	70
2.3.1.4.3	Obstojnost barvil	70
2.3.1.5	Barvalni proces	70

2.3.1.5.1	Kinetika barvanja	71
2.3.1.5.2	Termodinamika barvanja	72
2.3.1.5.3	Vezi med barvilom in vlaknom	72
2.3.1.6	Odpadne vode tekstilne industrije	73
2.3.2	Motorna olja	74
2.3.2.1	Nafta in njene lastnosti	74
2.3.2.2	Motorno olje	75
3	MATERIALI IN METODE	77
3.1	Adsorpcija barvila	77
3.1.1	Priprava barvalne raztopine	77
3.1.2	Uporabljeni inštrumenti	79
3.1.3	Uporabljena aparatura	79
3.1.4	Priprava adsorbentov	80
3.1.4.1	Priprava žagovine	80
3.1.4.2	Priprava odpadnega blata iz Centralne čistilne naprave Ljubljana	80
3.1.4.3	Priprava oglja	80
3.1.4.4	Priprava aktivnega ogljika	81
3.1.4.5	Priprava odpadnega pepela iz toplarne Ljubljana	82
3.1.5	Potek eksperimenta	82
3.1.5.1	Groba žagovina	82
3.1.5.2	Fina žagovina	83
3.1.5.3	Odpadno blato	83
3.1.5.4	Pripravljeno oglje	83
3.1.5.5	Aktivni ogljik	84
3.1.5.6	Odpadni pepel iz toplarne	84
3.2	Adsorpcija motornega olja na žagovino	84
3.2.1	Motorno olje	84
3.2.2	Potek poskusa	84
3.3	Določitev velikosti delcev	84
4	MERITVE IN REZULTATI	87
4.1	Adsorpcija barvila	87
4.1.1	Zmanjšanje obarvanosti	87
4.1.1.1	Adsorpcija barvila na grobo žagovino	87

4.1.1.2	Adsorpcija barvila na fino žagovino	89
4.1.1.3	Adsorpcija barvila na odpadno blato iz Centralne čistilne naprave Ljubljana	90
4.1.1.4	Adsorpcija barvila na pripravljeno oglje	91
4.1.1.5	Adsorpcija barvila na aktivni ogljik	92
4.1.1.6	Adsorpcija barvila na odpadni pepel iz toplarne Ljubljana	93
4.2	Adsorpcija motornega olja na žagovino	94
4.2.1	Adsorpcija čistega in izrabljenega motornega olja na fino žagovino	94
4.2.2	Adsorpcija čistega in izrabljenega motornega olja na grobo žagovino	95
4.3	Zmanjšanje koncentracije barvila	97
4.3.1.1	Zmanjšanje koncentracije barvila v raztopini zaradi dodatka adsorbenta – groba žagovina	98
4.3.1.2	Zmanjšanje koncentracije barvila v raztopini zaradi dodatka adsorbenta – fina žagovina	98
4.3.1.3	Zmanjšanje koncentracije barvila v raztopini zaradi dodatka adsorbenta – odpadno blato	99
4.3.1.4	Zmanjšanje koncentracije barvila v raztopini zaradi dodatka adsorbenta – pripravljeno oglje	99
4.3.1.5	Zmanjšanje koncentracije barvila v raztopini zaradi dodatka adsorbenta – aktivni ogljik	100
4.3.1.6	Zmanjšanje koncentracije barvila v raztopini zaradi dodatka adsorbenta – odpadni pepel	100
4.3.2	Langmuirova in Freundlichova izoterma	101
4.3.2.1	Langmuirova izoterma	101
4.3.2.2	Freundlichova izoterma	112
4.4	Meritve velikosti delcev	119
5	RAZPRAVA	121
6	ZAKLJUČEK	123
7	SUMMARY	125
VIRI	129
PRILOGE	I
PRILOGA A: Zmanjšanje obarvanosti barvalne raztopine	ii
PRILOGA B: Zmanjšanje koncentracije barvila	viii
PRILOGA C: Langmuirova in Freundlichova izoterma	xiv

PRILOGA D: Merjenje velikosti delcev adsorbentov na granulometru Analysette 22 MicroTec plus
..... **xxvi**

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Sestava odpadne vode glede na koncentracijo posameznih primesi [7]	3
Preglednica 2: Eksperimentalno pridobljene tipične vrednosti konstant [11].....	10
Preglednica 3: Pomen separacijskega faktorja pri adsorpcijskem procesu [12]	12
Preglednica 4: Proizvodnja aktivnega oglja v tonah [8]	13
Preglednica 5: Primerjava lastnosti granuliranega in prašnjatega aktivnega oglja [9].....	15
Preglednica 6: Svetovne zaloge šote, po površini in masi [8].....	17
Preglednica 7: Testni rezultati značilnih efluentov iz tekstilnih obratov [9]	23
Preglednica 8: Predstavitev membranskih procesov [17]	28
Preglednica 9: Nekatere značilnosti poroznih anorganskih membran [19].....	39
Preglednica 10: Poroznost in porazdelitev velikosti por, odvisno od načina izdelave [19].....	41
Preglednica 11: Primerjava retenzijskih lastnosti [11].....	47
Preglednica 12: Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadne vode iz naprav za proizvodnjo, predelavo in obdelavo tekstilnih vlaken [27].....	49
Preglednica 13: Zmanjšanje parametrov onesnaženja z različnimi postopki čiščenja, učinkovitost izražena v % [28]	52
Preglednica 14: Adsorpcija C.I. Basic Blue 3 na nekatere adsorbente, primerjava stroškov [8]...	53
Preglednica 15: Adsorpcija C.I. Basic Red 22 na nekatere adsorbente [8].....	54
Preglednica 16: Lastnosti uporabljenih adsorbentov [31].....	54
Preglednica 17: Učinek čiščenja z nanofiltracijo na retencijo barvila in KPK; retencija barvila je navedena za tri različne mešanice barvil, KPK je funkcija redukcije volumna v napajalnem bazenu [2].....	58
Preglednica 18: Lastnosti odpadnih voda	60
Preglednica 19: Spektralna razdelitev barv [35]	64
Preglednica 20: Masni deleži posameznih elementov v nafti [59].....	74
Preglednica 21: Delitev nafte po °API [59]	75
Preglednica 22: Zmanjšane obarvanosti vzorca (pri treh valovnih dolžinah: 436 nm, 525 nm in 620 nm) zaradi dodatka adsorbenta – groba žagovina, podano v m ⁻¹	87
Preglednica 23: Masa odstranjenega motornega olja z adsorpcijo na fino žagovino, podano v gramih (g).....	94
Preglednica 24: Odstranjeno motorno olje z adsorpcijo na fino žagovino, podano v odstotkih (%)	95
Preglednica 25: Masa odstranjenega motornega olja z adsorpcijo na grobo žagovino, podano v gramih (g).....	96
Preglednica 26: Odstranjeno motorno olje z adsorpcijo na grobo žagovino, podano v odstotkih (%)	96
Preglednica 27: Vrednosti R _L – groba žagovina	102
Preglednica 28: Vrednosti R _L – fina žagovina	104
Preglednica 29: Vrednosti R _L – odpadno blato	106
Preglednica 30: Vrednosti R _L – pripravljeno oglje	108
Preglednica 31: Vrednosti R _L – aktivni ogljik	110
Preglednica 32: Vrednosti R _L – odpadni pepel	111

KAZALO GRAFIKONOV

Grafikon 1: Zmanjšanje obarvanosti vzorca (pri valovni dolžini 525 nm) zaradi dodatka adsorbenta – groba žagovina, podano v odstotkih (%).....	88
Grafikon 2: Zmanjšanje obarvanosti vzorca (pri valovni dolžini 525 nm) zaradi dodatka adsorbenta – fina žagovina, podano v odstotkih (%).....	89
Grafikon 3: Zmanjšanje obarvanosti vzorca (pri valovni dolžini 525 nm) zaradi dodatka adsorbenta – odpadno blato s čistilne naprave, podano v odstotkih (%).....	90
Grafikon 4: Zmanjšanje obarvanosti vzorca (pri valovni dolžini 525 nm) zaradi dodatka adsorbenta – pripravljeno oglje, podano v odstotkih (%).....	91
Grafikon 5: Zmanjšanje obarvanosti vzorca (pri valovni dolžini 525 nm) zaradi dodatka adsorbenta – aktivni ogljik, podano v odstotkih (%).....	92
Grafikon 6: Zmanjšanje obarvanosti vzorca (pri valovni dolžini 620 nm) zaradi dodatka adsorbenta – pepel, podano v odstotkih (%).....	93
Grafikon 7: Masa odstranjenega motornega olja z adsorpcijo na fino žagovino, podano v gramih (g).....	94
Grafikon 8 : Odstotek odstranjenega motornega olja na fini žagovini, podano v odstotkih (%) ...	95
Grafikon 9: Masa odstranjenega motornega olja z adsorpcijo na grobo žagovino, podano v gramih (g).....	96
Grafikon 10: Odstotek odstranjenega motornega olja na grobi žagovini.....	97
Grafikon 11: Zmanjšanje koncentracije barvalne raztopine zaradi dodatka adsorbenta – groba žagovina, pri različnih kontaktnih časih, podano v odstotkih (%).....	98
Grafikon 12: Zmanjšanje koncentracije barvalne raztopine zaradi dodatka adsorbenta – fina žagovina, pri različnih kontaktnih časih, podano v odstotkih (%).....	98
Grafikon 13: Zmanjšanje koncentracije barvalne raztopine zaradi dodatka adsorbenta – odpadno blato, pri različnih kontaktnih časih, podano v odstotkih (%).....	99
Grafikon 14: Zmanjšanje koncentracije barvalne raztopine zaradi dodatka adsorbenta – pripravljeno oglje, pri različnih kontaktnih časih, podano v odstotkih (%).....	99
Grafikon 15: Zmanjšanje koncentracije barvalne raztopine zaradi dodatka adsorbenta – aktivni ogljik, pri različnih kontaktnih časih, podano v odstotkih (%).....	100
Grafikon 16: Zmanjšanje koncentracije barvalne raztopine zaradi dodatka adsorbenta – odpadni pepel, pri različnih kontaktnih časih, podano v odstotkih (%).....	100
Grafikon 17: Graf $c_t/(x/M)$ proti c_t : a – 1 g grobe žagovine, b – 2 g, c – 3 g, d – 4 g, e – 5g.....	101
Grafikon 18: Graf $c_t/(x/M)$ proti c_t : a – 1 g fine žagovine, b – 2 g, c – 3 g, d – 4 g, e – 5g.....	103
Grafikon 19: Graf $c_t/(x/M)$ proti c_t : a – 1 g odpadnega blata, b – 2 g, c – 3 g, d – 4 g, e – 5g.....	105
Grafikon 20: Graf $c_t/(x/M)$ proti c_t : a – 0,5 g pripravljenega oglja, b – 1 g, c – 1,5 g, d – 2 g, e – 2,5g.....	107
Grafikon 21: Graf $c_t/(x/M)$ proti c_t : a – 0,5 g aktivni ogljik, b – 1 g, c – 1,5 g, d – 2 g, e – 2,5g.....	109
Grafikon 22: Graf $c_t/(x/M)$ proti c_t : a – 0,1 g odpadni pepel, b – 0,2 g.....	111
Grafikon 23: Graf $\log x/M$ proti $\log c_t$: a – 1 g grobe žagovine, b – 2 g, c – 3 g, d – 4 g, e – 5g.....	112
Grafikon 24: Graf $\log x/M$ proti $\log c_t$: a – 1 g fine žagovine, b – 2 g, c – 3 g, d – 4 g, e – 5g....	113
Grafikon 25: Graf $\log x/M$ proti $\log c_t$: a – 1 g odpadnega blata, b – 2 g, c – 3 g, d – 4 g, e – 5g.....	114
Grafikon 26: Graf $\log x/M$ proti $\log c_t$: a – 0,5 g pripravljenega oglja, b – 1 g, c – 1,5 g, d – 2 g, e – 2,5g.....	115
Grafikon 27: Graf $\log x/M$ proti $\log c_t$: a – 0,5 g aktivni ogljik, b – 1 g, c – 1,5 g, d – 2 g, e – 2,5g.....	116
Grafikon 28: Graf $\log x/M$ proti $\log c_t$: a – 0,1 g odpadnega pepela, b – 0,2 g.....	117

KAZALO SLIK

Slika 1: Prikaz delca aktivnega ogljika, na katerem je že potekla adsorpcija	5
Slika 2: Potek izotermne adsorpcije [10]	11
Slika 3: Prikaz por na aktivnem ogljiku [13]	13
Slika 4: Enostopenjska adsorpcija [8]	21
Slika 5: Zaporedne adsorpcijske kolone z delovanjem od zgoraj navzdol [8]	22
Slika 6: Paralelne adsorpcijske kolone z delovanjem od zgoraj navzdol [8]	22
Slika 7: Prikaz splošnega PACT sistema	24
Slika 8: Anaerobno–aerobni PACT sistem	25
Slika 9: Shematski prikaz membranskih filtracij, ki temeljijo na razliki tlakov [11]	27
Slika 10: Shema membranskega modula	31
Slika 11: Primer ravnih membran v ploskovnem modulu [20]	32
Slika 12: Primer cevnega modula [21]	33
Slika 13: Kapilarna vlakna iz PES v modulu [22]	33
Slika 14: Prikaz modula: 1. »inside-out« ali vtok skozi cev ter 2. »outside-in« ali vtok skozi ogrodje	33
Slika 15: Spiranje membran s sprednje strani z napajalno vodo ali permeatom	36
Slika 16: Čiščenje membran s povratnim tokom od znotraj ven	37
Slika 17: Izpiranje z zrakom ali zrak/voda izpiranje	37
Slika 18: Princip delovanja osmoze	44
Slika 19: Shema delovanja reverzne osmoze	45
Slika 20: Primer TFC membrane v posebnem modulu [26]	46
Slika 21: Barvilo kristal vijolično v vodni raztopini [39]	56
Slika 22: Barvilo kristal vijolično [38]	56
Slika 23: Metilensko modro (a) in acide orange 74 (b) [49]	59
Slika 24: Kemična struktura mikrocistina–LR [55]	61
Slika 25: Primer substantivnega barvila 24410 C.I. Direct Blue 1 [35]	66
Slika 26: Primer bazičnega barvila 11085 C.I. Basic Red 18 [35]	66
Slika 27: Primer kislega barvila 15510 C.I. Acid Orange 7 [35]	67
Slika 28: Primer razvijalnega barvila 59700 C.I. Vat Orange 9 [35]	67
Slika 29: Primer indigosolnega barvila 73000 C.I. Vat Blue 1 [35]	67
Slika 30: Primer reaktivnega barvila Reactive Red 43 [35]	68
Slika 31: Primer 1:2 kovinsko–kompleksno barvilo [35]	68
Slika 32: Primer disperznega barvila 11855 C.I. Disperse Yellow 3 [35]	68
Slika 33: Prikaz vezanja reaktivnega barvila in celuloznega vlakna [35]	69
Slika 34: Krivulja izčrpavanja [35]	71
Slika 35: Sorpcijska izoterma [35]	72
Slika 36: Barvanje v kopeli z reaktivnim barvilom	77
Slika 37: Barvalni diagram	77
Slika 38: Rdeča barvalna raztopina	78
Slika 39: Redčenje barvalne raztopine	78
Slika 40: Spektrofotometer DR 2800	79
Slika 41: Odpadno blato iz Centralne čistilne naprave Ljubljana	80
Slika 42: Oglje za žar [63]	80
Slika 43: Aktivno oglje v obliki zelo finega prahu [64]	81
Slika 44: Aktivno oglje tvori »mastni madež« na površini raztopine	81
Slika 45: Pripravljeni vzorci z grobo žagovino pred mešanjem; v zgornjih petih čašah je voda in žagovina, v spodnjih čašah pa je barvalna raztopina z žagovino	82
Slika 46: Priprava kivet pred merjenjem obarvanosti	83
Slika 47: Voda in odpadno blato ter barvalna raztopina in odpadno blato po mešanju	83
Slika 48: Laserski merilnik velikosti delcev Fritsch Analysette 22 [66]	85

Slika 49: Diagram zmanjšane obarvanosti vzorca zaradi dodatka adsorbenta – groba žagovina, podano v %	88
Slika 50: Diagram zmanjšane obarvanosti vzorca zaradi dodatka adsorbenta – fina žagovina, podano v %	89
Slika 51: Diagram zmanjšane obarvanosti vzorca zaradi dodatka adsorbenta – odpadno blato, podano v %	90
Slika 52: Diagram zmanjšane obarvanosti vzorca zaradi dodatka adsorbenta – pripravljeno oglje, podano v odstotkih (%)	91
Slika 53: Diagram zmanjšane obarvanosti vzorca zaradi dodatka adsorbenta – aktivni ogljik, podano v odstotkih (%)	92
Slika 54: Diagram zmanjšane obarvanosti vzorca zaradi dodatka adsorbenta – pepel, podano v odstotkih (%)	93

LIST OF TABLES

Table 1: Composition of adds in wastewater [7]	3
Table 2: Common values of constants [11]	10
Table 3: Meaning of separation factor for adsorption process [12]	12
Table 4: Production of activated carbon [8].....	13
Table 5: Comparison of properties between granulated and powdered activated carbon [9]	15
Table 6: World resources of peat [8]	17
Table 7: Experimental data from textile wastewater streams [9].....	23
Table 8: Presentation of membrane separation process [17]	28
Table 9: Some characteristics of porous inorganic membranes [19]	39
Table 10: Porosity of media and distribution of pore sizes, depending on how membranes may be produced [19].....	41
Table 11: Comparison of retention efficiency [11].....	47
Table 12: Slovenian regulations about maximal values of wastewaters from textile industry [27].....	49
Table 13: Removal efficiency with different wastewater treatments, efficiency in % [28].....	52
Table 14: Adsorption costs of C.I. Basic Blue 3 on different adsorbent material [8].....	53
Table 15: Adsorption costs of C.I. Basic Red 22 on different adsorbent material [8].....	54
Table 16: Specifications of carbons used in this study [31].....	54
Table 17: Color and COD retention by nanofiltration membrane: color as a function of wastewater type and COD as a function of volume reduction in the feed tank [2]	58
Table 18: Characteristics of the effluents	60
Table 19: Color spectrum [35].....	64
Table 20: Mass share of different oil elements [59]	74
Table 21: Composition of oil by API [59]	75
Table 22: Color removal from sample (three different wavelengths: 436 nm, 525 nm and 620 nm) because of addition of adsorbent – coarse sawdust, results are written in m^{-1}	87
Table 23: Motor oil removal by adsorption on fine sawdust, results are in grams (g)	94
Table 24: Motor oil removal by adsorption on fine sawdust, results are in percentes (%).....	95
Table 25: Motor oil removal by adsorption on coarse sawdust, results are in grams (g).....	96
Table 26: Motor oil removal by adsorption on coarse sawdust, results are in percentes (%).....	96
Table 27: Values of R_L – coarse sawdust.....	102
Table 28: Values of R_L – fine sawdust.....	104
Table 29: Values of R_L – activated sludge biomass from wastewater treatment plant	106
Table 30: Values of R_L – charcoal for grill.....	108
Table 31: Values of R_L – activated carbon	110
Table 32: Values of R_L – waste ashes	111

LIST OF GRAPHS

Chart 1: Color removal from sample (at wavelength 525 nm) because of addition of adsorbent – coarse sawdust, results are in percents (%).....	88
Chart 2: Color removal from sample (at wavelength 525 nm) because of addition of adsorbent – fine sawdust, results are in percents (%).....	89
Chart 3: Color removal from sample (at wavelength 525 nm) because of addition of adsorbent – activated sludge biomass from wastewater treatment plant, results are in percents (%)	90
Chart 4: Color removal from sample (at wavelength 525 nm) because of addition of adsorbent – charcoal for grill, results are in percents (%).....	91
Chart 5: Color removal from sample (at wavelength 525 nm) because of addition of adsorbent – activated carbon, results are in percents (%)	92
Chart 6: Color removal from sample (at wavelength 620 nm) because of addition of adsorbent – waste ashes, results are in percents (%).....	93
Chart 7: Motor oil removal by adsorption on fine sawdust, results are in grams (g)	94
Chart 8: Motor oil removal by adsorption on fine sawdust, results are in percents (%).....	95
Chart 9: Motor oil removal by adsorption on coarse sawdust, results are in grams (g)	96
Chart 10: Motor oil removal by adsorption on coarse sawdust, results are in percents (%).....	97
Chart 11: Effect of adsorbent on dye concentration in solution (diferent contact times), results are in percents (%).....	98
Chart 12: Effect of adsorbent on dye concentration in solution (diferent contact times), results are in percents (%).....	98
Chart 13: Effect of adsorbent on dye concentration in solution (diferent contact times), results are in percents (%).....	99
Chart 14: Effect of adsorbent on dye concentration in solution (diferent contact times), results are in percents (%).....	99
Chart 15: Effect of adsorbent on dye concentration in solution (diferent contact times), results are in percents (%).....	100
Chart 16: Effect of adsorbent on dye concentration in solution (diferent contact times), results are in percents (%).....	100
Chart 17: Chart $c_t/(x/M)$ vs. c_t : a – 1 g coarse sawdust, b – 2 g, c – 3 g, d – 4 g, e – 5g.....	101
Chart 18: Chart $c_t/(x/M)$ vs. c_t : a – 1 g fine sawdust, b – 2 g, c – 3 g, d – 4 g, e – 5g.....	103
Chart 19: Chart $c_t/(x/M)$ vs. c_t : a - 1 g of activated sludge biomass from wastewater treatment plant, b – 2 g, c – 3 g, d – 4 g, e – 5g.....	105
Chart 20: Chart $c_t/(x/M)$ vs. c_t : a – 0,5 g of charcoal for grill, b – 1 g, c – 1,5 g, d – 2 g, e – 2,5g	107
Chart 21: Chart $c_t/(x/M)$ vs. c_t : a – 0,5 g of activated carbon, b – 1 g, c – 1,5 g, d – 2 g, e – 2,5g	109
Chart 22: Chart $c_t/(x/M)$ vs. c_t : a – 0,1 g of waste ashes, b – 0,2 g	111
Chart 23: Chart $\log x/M$ vs. $\log c_t$: a – 1 g coarse sawdust, b – 2 g, c – 3 g, d – 4 g, e – 5g.....	112
Chart 24: Chart $\log x/M$ vs. $\log c_t$: a – 1 g fine sawdust, b – 2 g, c – 3 g, d – 4 g, e – 5g.....	113
Chart 25: Chart $\log x/M$ vs. $\log c_t$: a – 1 g of activated sludge biomass from wastewater treatment plant, b – 2 g, c – 3 g, d – 4 g, e – 5g.....	114
Chart 26: Chart $\log x/M$ vs. $\log c_t$: a – 0,5 g of charcoal for grill, b – 1 g, c – 1,5 g, d – 2 g, e – 2,5g.....	115
Chart 27: Chart $\log x/M$ vs. $\log c_t$: a – 0,5 g of activated carbon, b – 1 g, c – 1,5 g, d – 2 g, e – 2,5g.....	116
Chart 28: Chart $\log x/M$ vs. $\log c_t$: a – 0,1 g of waste ashes, b – 0,2 g.....	117

LIST OF FIGURES

Figure 1: Adsorption on activated carbon.....	5
Figure 2: Progress of izotherme adsorption [10].....	11
Figure 3: Demonstration of pores on activated carbon [13]	13
Figure 4: Single–stage batch adsorption [8]	21
Figure 5: Fixed–bed adsorption columns in series operating downflow [8].....	22
Figure 6: Downflow columns operating in parallel [8].....	22
Figure 7: Presentation of common PACT system.....	24
Figure 8: Anaerobic–aerobic PACT system	25
Figure 9: Schematic display of membrane filtration processes, based on pressure differences [11]	27
Figure 10: Schema of membranal module	31
Figure 11: Flate sheet membrane and moduls [20].....	32
Figure 12: Tubular membrane modul [21].....	33
Figure 13: Hollow fibre modules from PES fibres [22].....	33
Figure 14: Demonstration of membranal modul: 1. inside-out and 2. outside-in	33
Figure 15: Forward flush of membranes.....	36
Figure 16: Backward flush of membranes	37
Figure 17: Air flush or air/water flush	37
Figure 18: Principles of osmosis.....	44
Figure 19: Principles of reverse osmosis	45
Figure 20: Spiral – wound reverse osmosis module [26].....	46
Figure 21: Crystal violet in aqueous solution [39].....	56
Figure 22: Crystal violet [38].....	56
Figure 23: Methylene blue (a) and acide orange 74 (b) [49]	59
Figure 24: The chemical structure of microcystin–LR [55].....	61
Figure 25: For example 24410 C.I. Direct Blue 1 [35].....	66
Figure 26: For example 11085 C.I. Basic Red 18 [35]	66
Figure 27: For example 15510 C.I. Acid Orange 7 [35].....	67
Figure 28: For example 59700 C.I. Vat Orange 9 [35].....	67
Figure 29: For example 73000 C.I. Vat Blue 1 (indigo) [35]	67
Figure 30: For exampel Reactive Red 43 [35].....	68
Figure 31: For exampel 1:2 complex metal dye [35].....	68
Figure 32: For exampel 11855 C.I. Disperse Yellow 3 [35].....	68
Figure 33: Bounding between reactive dye and cotton fibres [35]	69
Figure 34: Curve of dye depletion [35].....	71
Figure 35: Sorption izotherm [35]	72
Figure 36: Dye bath with C.I. Reactive red 198	77
Figure 37: Diagram of dyeing.....	77
Figure 38: Red dyeing solution.....	78
Figure 39: Dilute of dyeing solution	78
Figure 40: Spectrophotometer DR 2800	79
Figure 41: Activated sludge biomass from wastewater treatment plant Ljubljana	80
Figure 42: Charcoal for grill [63].....	80
Figure 43: Very fine activated carbon [64].....	81
Figure 44: A »greasy layer« of activated carbon on the solution surface	81
Figure 45: Semple with bigger sawdust pieces before mixing; in the first five glasses there is water and sawdust, in the second five glasses there is dyeing solution and sawdust.....	82
Figure 46: Preparation of cuvettes before measuring the colour.....	83
Figure 47: Water with sewage sludge and dyeing solution with sewage sludge before mixing	83
Figure 48: Laser particle sizer Fritsch Analysette 22 [66].....	85

Figure 49: Color removal from sample because of addition of adsorbent – coarse sawdust, results are written in %	88
Figure 50: Color removal from sample because of addition of adsorbent – fine sawdust, results are written in %	89
Figure 51: Color removal from sample because of addition of adsorbent – activated sludge biomass from wastewater treatment plant, results are written in percents (%)	90
Figure 52: Color removal from sample because of addition of adsorbent – charcoal for grill, results are written in percents (%)	91
Figure 53: Color removal from sample because of addition of adsorbent – activated carbon, results are written in percents (%)	92
Figure 54: Color removal from sample because of addition of adsorbent – waste ashes, results are written in percents (%).....	93

KRATICE

AAO – Aktiviran aluminijev oksid

ACF – Aktivno oglje v obliki vlaken (ang. Activated Carbon Fibres)

AOX – Adsorbiljivi organski halogeni (ang. Adsorbable organic halogens)

BAC – Biološki aktivni ogljik (ang. Biological activated carbon)

B.E.T. – Brunnauer-Emmet-Teller

BPK – Biokemijska potreba po kisiku (ang. Biochemical oxygen demand, BOD)

CE – Celulozni estri

DOC – Raztopljen organski ogljik (ang. Dissolved organic carbon)

ED – Elektrodializa

GAC – Aktivno oglje v obliki granul

KPK – Kemijska potreba po kisiku (ang. Chemical oxygen demand, COD)

MTZ – Točka preboja (ang. Mass transfer zone)

N – Dušik

NH₄⁺– N – Amonijev dušik

NTU – Nefelometrične enote (ang. Nephelometric Turbidity Units)

PA – Alifatski poliamidi

PAC – Poliakrilamid

PAC – Aktivno oglje v obliki prahu

PACT – Obdelava z aktivnim ogljem v obliki prahu (ang. Powdered activated carbon treatment)

PC – Polikarbonati

PE – Populacijski ekvivalent

PE – Polietilen

PEEK – Polieter eterketon

pH – Merilo za koncentracijo hidroksilnih ionov v raztopini, posledično za njeno določanje kislost ali alkalnost raztopine

PI/PEI – Poliimid/polieter imid

PP – Polipropilen

PSf/PES – Polisulfon/polieter sulfon

PTFE – Politetra fluoretilen ali teflon

PVDF – Polivinil denfluorid

TFC – Vrsta membran za reverzno osmozo (ang. *Thin Film Composite*)

THM – Trihalometani

TOC – Celotni organski ogljik (ang. Total organic carbon)

TOD – Celotna potreba po kisiku (ang. Total oxygen demand)

TOX – Celotni organski halogeni (ang. Total organic halogens),

TS – Celotne trdne snovi

TSS – Celotne suspendirane snovi

SLOVAR MANJ ZNANIH BESED IN TUJK

Absorpcija – vsrkavanje snovi v maso druge snovi, kot raztapljanje plina v tekočini; prodiranje snovi v maso trdne snovi ali tekočine; oprijemanje plina, tekočine ali raztopljene snovi na površino trdne snovi ali tekočine

Adsorbat – snov, ki se pri procesu adsorpcije veže

Adsorbent – snov, ki procesu adsorpcije veže drugo snov

Adsorpcija – oprijemanje plina, tekočine ali raztopljene snovi na površino trdne snovi ali tekočine

Agregacija – združitev, spojitvev, kopičenje; agregacija molekul barvila v agregate, skupke

Aktivno blato – biološka masa (kosmi), ki se proizvede med čiščenjem odpadne vode z rastjo mikroorganizmov v aerobnih ali anoksičnih pogojih. Sestavljena je iz bakterij, gliv, praživali, mnogocelularjev ter mineraliziranih organskih in anorganskih snovi

Aktivno oglje – delci (prah) ali granule, običajno dobljeni s segrevanjem snovi, ki vsebuje oglje (premog, les), ob odsotnosti zraka in naknadno aktivacijo

Anion – negativno nabiti ion, ki ga privlači anoda pod vplivom električnega potenciala

Biokemijska potreba po kisiku, BPK_t – masna koncentracija raztopljenega kisika, ki se pri določenih pogojih (npr. v t dneh pri 20 °C) porabi (z inhibicijo nitrifikacije ali brez nje) za biološko oksidacijo organskih in/ali anorganskih snovi v vodi

Biološko čiščenje – proces, kjer metabolična aktivnost bakterij in ostalih mikroorganizmov razgradi kompleksne organske snovi v enostavne, bolj stabilne snovi

Celotna potreba po kisiku – množina vezanega ogljika v organskih spojinah, v vzorcu. Ker imajo vse organske spojine ogljik kot skupni element, predstavlja meritev celotnega ogljika osnovni delež organskega onesnaženja.

Celotni organski ogljik – masna koncentracija ogljika v organskih snoveh, ki so raztopljene ali suspendirane v vodi

Efluent – tekočina, ki teče iz nekega obrata; večinoma je govora o tekočih odpadkih

Gradient – sprememba neke količine (npr. tlaka) na enoto razdalje

Kemijska potreba po kisiku, KPK – masna koncentracija ekvivalenta kisika za količino porabljenega dikromata pri določenih pogojih

Koncentracija – razmerje med maso in volumnom

Kontaktni čas – čas, v katerem je odpadna voda v stiku z drugimi snovmi; čas v katerem je obdelana snov izpostavljena drugi snovi (npr. aktivno blato ali aktivno oglje) za izpolnitev zelene reakcije

Odpadna voda – voda, odvedena po uporabi iz gospodinjstev ali procesov, ali nastala v procesih, vključno s površinsko vodo, odvedeno v mešane kanalizacijske sisteme, in infiltrirana voda

Polutanti – onesnaževalci

Populacijski ekvivalent – je enota onesnaženja, ki ga povzroča en človek na dan in se lahko izraža z različnimi parametri; 1 PE je enak 60 g BPK₅/dan

Raztopljene trdne snovi – masna koncentracija snovi, ki ostanejo po filtraciji in izparevanju do suhega ostanka filtrata pri določenih pogojih

Raztopljen organski ogljik, DOC – masna koncentracija organsko vezanega ogljika, ki ostane v vodni raztopini po filtraciji pri določenih pogojih

Suspendirane snovi, neraztopljene snovi – masna koncentracija trdnih snovi v tekočini, običajno izločenih s filtracijo ali centrifugiranjem in nato določenih s sušenjem pri določenih pogojih

Trihalometani – hlapni halogenirani ogljikovodiki, ki v pitni vodi nastanejo kot stranski produkti dezinfekcije npr. s plinskim klorom, natrijevim ali kalcijevim hipokloritom

Van der Waalsova sila – je šibka privlačna medmolekulska sila, ki deluje med sosednjima molekulama in atomoma zaradi njunih induciranih električnih dipolov

Vertikalni tok (ang. Upflow) – izraz, ki se uporablja za opis čistilne enote, v kateri vstopa tok odpadne vode na dnu in izhaja na vrhu

Viskoznost – notranje trenje pri tekočinah in plinih, ki pojema z rastočo temperaturo

Ta stran je namenoma prazna.

1 UVOD

Voda je najpomembnejša naravna dobrina, brez katere se življenje na Zemlji sploh ne bi razvilo. Količina vode je skozi čas konstantna in nenehno kroži v tako imenovanem hidrološkem ciklu. Več kot 97 odstotkov vode je slane in manj kot 3 odstotke je sladke. Okoli dve tretjini sladke vode je zamrznjene v ledenikih, tretjina je prisotna v obliki vlage v zemlji in podtalnici. Manj kot en odstotek vse sladke vode na svetu pa je na voljo človeštvu za uporabo.

Čeprav ima voda določene samočistilne sposobnosti, pa zaradi človekovega delovanja postaja ta dobrina vedno bolj onesnažena. Človek proizvaja in spušča v okolje nova in nova onesnažila, ki so lahko tudi strupena. Te snovi večinoma končajo v vodnem okolju in lahko imajo usodne posledice za življenjske združbe.

Zaradi večje osveščenosti in strožjih zakonov moramo odpadno vodo, pred izpustom nazaj v okolje očistiti.

V grobem delimo odpadne vode v tri skupine [1]:

- komunalna odpadna voda (iz gospodinjstev),
- kmetijska odpadna voda (z živalskih farm),
- tehnološke odpadne vode (nastajajo v raznih industrijskih obratih).

Vse odpadne vode se med seboj razlikujejo po sestavi - najdemo lahko fizikalne, kemijske in biološke sestavine. Delimo jih na mineralne in organske ter oboje na usedljive, lebdeče in raztopljene.

Voda je univerzalno topilo, ki se uporablja pri skoraj vseh industrijskih procesih ter vsebuje razne organske, anorganske, kovinske in biološke komponente. Za primer naj le povem, da sta Weber in Smith (1986) v ameriških komunalnih vodah določila 700 različnih polutantov. Tako številni polutanti pa zahtevajo številne različne čistilne procese – aeracija, kemična oksidacija z ozonom, permanganatom in klorom, itd.

Obarvanost vode je eden prvih pokazateljev, da voda ni neoporečna ter kaže na prisotnost organskih snovi, ki zelo vplivajo na vrednosti ostalih sumarnih parametrov.

Obarvanost najprej določimo vizualno, odpadno vodo lahko podamo s svetlostjo (svetla, temna) in barvnim tonom.

Med postopki čiščenja nas bosta v nalogi najbolj zanimala adsorpcija in membranska filtracija.

Pri adsorpciji govorimo o vezavi plina, tekočine ali raztopljene snovi na površino trde snovi ali tekočine. To je proces, ki je v celoti odvisen od površine adsorbenta. Dober adsorbent mora odlikovati velika selektivnost, visoka kapaciteta in dolga življenjska doba ter seveda nizka cena. Kot adsorbenti se uporabljajo fina ilovica, aktivna glina, silicij in aktivno oglje ter mnoge druge snovi. Zaradi svoje velike specifične površine in sprejemljive cene ostaja aktivno oglje daleč najbolj razširjeno adsorpcijsko sredstvo za odstranjevanje nečistoč iz odpadnih vod. Za adsorpcijo snovi na površini aktivnega oglja sta odgovorna dva mehanizma. Prvi je kemična adsorpcija – kemisorpcija za katero so predpogoj interakcije med nečistočami in površino aktivnega oglja. Drugi mehanizem je fizična adsorpcija oz. vezava nečistoč v mikroporozni strukturi aktivnega oglja.

Membranska tehnologija se zelo hitro razvija, saj je čedalje pomembnejša in cenovno sprejemljiva pri čiščenju odpadnih voda in ponovni uporabi le-te. Nekatere glavne prednosti membranskih procesov so, da sta koncentracija in separacija doseženi brez spremembe agregatnega stanja, brez uporabe kemikalij in termične energije. Membrana predstavlja separacijsko mejo, ki omogoča specifičnim kemikalijam, da so fizično ločene. Membranske separacije so kombinacija ločevanja različnih komponent sistema na osnovi njihovih različnih mobilnosti. Različne molekule prečkajo membrano različno hitro in bolj kot so si lastnosti molekul med seboj drugačne, lažje in z večjo selektivnostjo je mogoče ločiti sestavine zmesi.

Vrste membranskih procesov so: nano-, mikro- in ultrafiltracija, reverzna osmoza, dializa, elektrodializa, separacija plinov in pervaporacija.

Procesne industrije so velik porabniki sveže vode. Ena največjih porabnikov in onesnaževalcev vode je tekstilna industrija, znotraj tekstilne tovarne pa je najbolj problematična barvarna. Za plemenjenje 1 kilograma tekstilije se porabi do 100 litrov vode, za celoten proces izdelave 1 kilograma tekstilije pa običajno od 200 do 400 litrov vode [2]. Z novejšo tehnologijo se porabi od 50 do 90 L/kg obdelane tekstilije, ocena stroškov pa znaša 0,4 €/m³ očiščene tehnološke odpadne vode [3]. Za pranje po barvanju z reaktivnimi barvili porabimo 10 do 15 litrov vode na kilogram materiala, od tega 4 do 8 litrov vroče vode. Za pranje po tiskanju z reaktivnimi barvili pa porabimo 15 do 20 litrov vode na kilogram materiala, od tega 12 do 16 litrov vroče vode [3]. Izpustne vode iz barvarne so sporne tako z okoljskega vidika, saj so barvila večinoma sintetizirana ter predstavljajo obremenitev za okolje, kot tudi z estetskega vidika. Barvila preprečujejo prodiranje svetlobe skozi vodo in s tem omejujejo fotosintezo, v nižjih plasteh ne nastaja kisik, prihaja do gnitja, ... Velik problem predstavlja količina uporabljenih barvil in dejstvo, da ostane precejšen delež barvil, zaradi slabše afinitete do vlaken, nevezan in se izloči z odpadnimi vodami.

Značilnost tekstilnih odpadnih voda je velika heterogenost, saj se npr.:

- uporablja detergente za odstranjevanje nečistoč, peska, olj in voskov,
- dodajamo belila, da izboljšamo svetlost,
- barvila, faksimilni agenti in številne druge anorganske snovi se uporabljajo, da zagotovimo ogromno paleto barv, ki je trenutno na tržišču,
- za boljše pletenje in tkanje dodajamo olja,
- različna lepila se uporabljajo kot veziva,
- v uporabi so tudi posebne kemikalije, ki se uporabljajo za mehčanje, lažje likanje, pranje, itd.

Vseeno pa imajo te odpadne vode tudi nekaj skupnih značilnosti – predvsem je to visoka kemijska potreba po kisiku (KPK), fotostabilnost in slaba biološka razgradljivost.

Naj tukaj še opozorim na problematiko drugih tekstilnih odpadkov (obleke, obutev, tekstilije za dom, ...), ki po zakonodaji spadajo med biorazgradljive materiale, vendar so v resnici to biološko slabo razgradljivi odpadki [4]. Biološko razgradljivi so v bistvu le izdelki iz bombažnih vlaken, ki pa ne smejo biti preveč obdelani. Odpadni tekstil se lahko odlaga na deponijo, pri tem moramo upoštevati pravila o odlaganju biorazgradljivega materiala, zažge ali reciklira. Pri sežigu moramo biti zelo pozorni na pline, ki se pri tem postopku sproščajo. Reciklirane tekstilije lahko nadalje uporabimo v gradbeni in avtomobilski industriji ter v kmetijstvu.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Odpadne vode

Pred čiščenjem je nujno potrebno poznavanje odpadnih vod. Ugotoviti moramo pri kakšnem procesu nastajajo odpadne vode, kje te vode iztekajo iz obratov ter pravilno vzorčiti odpadne vode, da omogočimo pravilno analiziranje le-te, tako na terenu kot v laboratoriju. Na sestavo in lastnosti odpadne vode vplivajo:

- število priključenih prebivalcev na kanalizacijski sistem,
- način življenja prebivalcev,
- priključena industrija in obrt,
- priključene prometne površine.

Zakonodaja s področja odvajanja odpadnih vod:

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 [5].

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 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 [6].

Po Imhoffu je povprečna sestava odpadne vode podana v Preglednici št. 1 [7].

Preglednica 1: Sestava odpadne vode glede na koncentracijo posameznih primesi [7]

Table 1: Composition of adds in wastewater [7]

V žarini in žarilni izgubi 24-urnega povprečnega vzorca	Mineralne [mg/L]	Organske [mg/L]	Skupaj [mg/L]	BPK ₅ [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

Številni polutanti zahtevajo številne postopke čiščenja odpadne vode:

1. Mehansko čiščenje: ločevanje večjih delcev, usedanje, filtracija, centrifugiranje, flotacija, odstranitev maščob.
2. Kemijsko čiščenje: nevtralizacija, oksidacija, redukcija, obarjanje.

3. Fizikalno-kemijsko čiščenje: koagulacija, flokulacija, adsorpcija, ionska izmenjava, uparevanje, destilacija.
4. Membranska filtracija: mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija, reverzna osmoza.
5. Biološko čiščenje: aerobno, anaerobno, nitrifikacija in denitrifikacija.

2.2 Procesi

2.2.1 Adsorpcija

2.2.1.1 Osnove adsorpcije

Zmožnost nekaterih poroznih materialov, da adsorbirajo velike količine pare, je znana že od 18. stoletja, kasneje pa so se s temi sposobnostmi začeli ukvarjati tudi na industrijski ravni.

Ena od najbolj zgodnjih aplikacij adsorpcije je proces čiščenja oz. purifikacije, kot je npr. odstranitev H₂S ali pa odstranitev organskih snovi iz vode. Drugi primeri purifikacije so odstranitev vonja in barve iz jedilnih olj, razbarvanje v sladkorni industriji, odstranitev raztopljenih snovi v tobačni industriji ter odstranitev nezaželenih ogljikovih hidratov v naftni industriji. Adsorpcija se uporablja tudi za regeneracijo nekaterih bioloških materialov in organskih komponent ter dragih materialov, kot je zlato v rudnikih. V zadnjem času, bolj natančno od sredine 70.-ih let 20. stoletja, pa se adsorpcija uporablja tudi za separacijo mešanic v dve ali več snovi. S tem postopkom so nadomestili energijsko manj ugoden proces destilacije. Adsorpcijo v novjšem času uporabljajo tudi za imobilizacijo encimov in mikrobnih celic za potek biokemičnih reakcij, npr. modifikacija jedilnih olj in obdelava odpadne vode z biosorpcijo. Na področju čiščenja odpadnih voda je adsorpcija učinkovita pri odstranjevanju topnih organskih komponent, ki niso biorazgradljive ali pa so kemično nestabilne [8].

Adsorpcija je fizikalni postopek, kjer se topne molekule (adsorbat) odstranjujejo z vezanjem na površino trdega substrata (adsorbent), pri tem se pojavljajo predvsem van der Waalsove, v manjši meri pa tudi kemične in električne sile. Za razliko od adsorpcije pa z absorpcijo označujemo proces v katerem molekule ali atomi prehajajo iz ene faze v drugo. S pojmom sorpcija pa zajamemo tako adsorpcijo kot absorpcijo [9].

Adsorpcija je torej rezultat privlačnih sil na površini trdega delca – adsorbenta (A), ki vežejo organske snovi (B). Reakcija je reverzibilna in jo lahko zapišemo:



Ko se proces adsorpcije začne, poteka dokler se ne približamo ravnotežju med koncentracijama adsorbirane snovi na adsorbentu in v raztopini. Ravnotežje pomeni konec procesa in je pokazatelj sorpcijske kapacitete ali afinitete za dani topjenec.

Matematično lahko ravnotežje zapišemo z adsorpcijskimi izotermami. Jaeger in Erdős sta določila splošno formulo [8]:

$$q_s = (K \cdot C_s) / (A + B \cdot C_s^D) \quad (1)$$

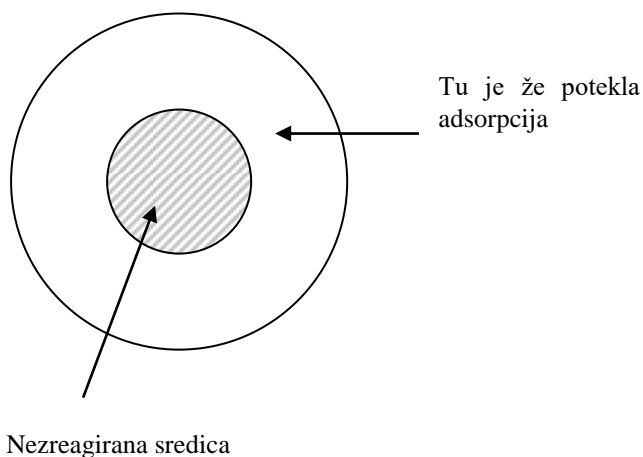
q_s – ravnotežna koncentracija topljenca v trdi fazi, [mg/g]

C_s – ravnotežna koncentracija topljenca v tekoči fazi, [mg/dm³]

K, A, B, D – izotermne konstante, [/]

Adsorbenti morajo imeti veliko specifično površino, pomembna je tudi razporeditev ter velikost por (mikropore s premerom manj kot 2 nm, makropore s premerom več kot 50 nm) ter kemijske lastnosti.

Prenos snovi med adsorpcijo običajno opisujemo z modelom nereaktivnega oz. neizkoriščenega jedra, ki se zmanjšuje [8]. Po tem modelu z adsorpcijo začne reakcija na zunanjem robu adsorbenta in se radialno premika proti sredini z določeno hitrostjo. Na koncu procesa ostane nekaj neizrabljene sredice (Slika 1).



Slika 1: Prikaz delca aktivnega ogljika, na katerem je že potekla adsorpcija

Figure 1: Adsorption on activated carbon

Na adsorpcijo vpliva topnost snovi v vodi (če je topnost majhna, je sposobnost adsorpcije večja), prisotnost anorganskih snovi (npr. kalcijev karbonat lahko zamaši pore in tako zmanjša adsorpcijo), ...

Podobno kot pri kinetiki barvanja je tudi adsorpcijska kinetika razdeljena v 4 stopnje; hitrost adsorpcije je predvsem odvisna od prenosa skozi sloj vode in potem v notranjost por:

- prenos snovi iz raztopine do mejne plasti adsorbant–adsorbent,
- prenos skozi mirujočo plast vode ob adsorbentu,
- prenos v notranjost por do mesta, kjer poteče adsorpcija,
- sama adsorpcija (fizikalna ali kemična; prva je zelo hitra, druga pa je lahko počasna in odloča o hitrosti celotne adsorpcije).

Vedno večji spekter uporabljenih adsorbentov nam kaže, da sta adsorpcija in ionska izmenjava iz vodnih raztopin vse pomembnejša pri čiščenju vode ter na številnih drugih področjih. Vse večji poudarek je na lastnostih adsorbenta, predvsem na poroznosti, površini adsorbenta in naboju površine; poznavanje teh lastnosti pa vodi do razvoja novih in bolj kvalitetnih adsorbentov.

Pri obdelavi vode in odpadne vode imamo na razpolago širok spekter organskih snovi, katere lahko odstranimo z adsorpcijo, med njimi se nahajajo tudi detergenti. Pri obdelavi vode se uporablja za odstranjevanje sledov organskih komponent, ki povzročajo spremembo okusa in

vonja ter za odstranjevanje obarvanosti in drugih organskih ostankov, predvsem sredstva za dezinfekcijo s klorom (npr. THM–ji). Pri procesih obdelave odpade vode se najpogosteje uporablja za izboljšanje posedanja aktivnega blata in za odstranjevanje toksičnih komponent.

2.2.1.2 Lastnosti adsorbentov

2.2.1.2.1 Celotna površina

Celotna površina adsorbenta je eden najbolj uporabnih parametrov pri ugotavljanju učinkovitosti adsorbenta. Izraža se v m²/g, meri pa po B.E.T. metodi (Brunnauer-Emmet-Teller).

B.E.T. enačba:

$$\frac{x}{V \cdot (1-x)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(C-1) \cdot x}{V_m} \quad (2)$$

V_m – potreben volumen plina za tvorbo monoplasti tekočine po trdi površini, [m³]

x – relativni tlak P/P_0 , pri katerem se adsorbira plin volumna V ; P predstavlja tlak plina, P_0 tlak saturirane vlage pri določeni temperaturi, [/]

C – konstanta, [/]

Metoda B.E.T. nam poda vrednost volumna monoplasti adsorbiranega plina na površini trdne snovi. Površino ene molekule adsorbiranega plina lahko izračunamo iz njegove gostote in molekulske teže. Preko tega podatka lahko dobimo celotno površino trdne snovi [8].

2.2.1.2.2 Poroznost

Poroznost delcev adsorbenta, ki smo mu odstranili plin, lahko ugotovimo z uporabo živosrebrovega porozimetra. Ta tehnika nam da tudi podatke o distribuciji notranje površine por, vendar le za tiste velikosti por, ki imajo premer večji kor premer molekul živega srebra.

Poroznost posteljice oz. nosilca (ang. *Bed Voidage*) določimo tako, da nosilec damo v kolono in ga popolnoma namočimo z znano količino vode. Nato se določen čas voda iz nosilca črpa in to vodo zberemo. Poroznost nosilca določimo iz razlike znane količine vode v koloni in količine vode, ki smo jo izčrpali iz nosilca. Postopek moramo večkrat ponoviti [8].

2.2.1.2.3 Odpornost na obrabo

Adsorbent najprej presejemo skozi sita premera 1,18 – 2,36 mm. Adsorbent, ki je ostal na situ velikosti 1,18 mm, nato temeljito izperemo, posušimo in ohladimo. 50 gramov tako pripravljenega adsorbenta damo v posodo z 200 mL vode. Vse skupaj damo na valje in vrtimo 24 ur. Sledi izpiranje vzorca preko sita velikosti 1,18 mm, sušenje, hlajenje in tehtanje. Odpornost na obrabo je določena kot izguba adsorbenta [8].

$$\frac{A-B}{C} \cdot 100\% \quad (3)$$

A – masa filtrirne membrane in delčkov adsorbenta, [g]

B – masa filtrirne membrane, [g]

C – začetna masa adsorbenta, [50 g]

2.2.1.2.4 Trdota

Ta meritev in meritev odpornosti na obrabo nam dasta podatke o obnašanju adsorbenta med transportom in obdelavo, ko prihaja do stika med delci in zaradi tega do drobljenja adsorbenta.

Tudi pri tej metodi adsorbent najprej presejemo, nato ga damo v posodo skupaj z jeklenimi kroglicami ter 30 minut vrtimo. Trdoto določimo z enačbo [8]:

$$H = 100 \cdot \frac{B}{A} \quad (4)$$

H – koeficient trdote, [/]

B – teža vzorca, ki ga zadržijo sita, [g]

A – teža začetnega vzorca, [g]

2.2.1.2.5 Gostota

Dejanska gostota adsorbenta je določena kot masa na enoto volumna in vključuje pore ter vmesne prostore med delci.

Absolutno gostoto poznanih adsorbentov najdemo v literaturi. Določimo jo s pomočjo topila znane gostote, ki lahko prodira v pore adsorbenta [8].

2.2.1.2.6 Elektronska mikroskopija

S pomočjo mikroskopske analize lahko bolje spoznamo površino adsorbenta ter dobimo oceno o poroznosti materiala. Tako lahko sklepamo na zmožnost adsorbenta, da adsorbira snovi v raztopini.

2.2.1.2.7 Fizikalno–kemijske lastnosti adsorbentov

- Aktivni test z ogljikovim tetrakloridom

Ta test se uporablja za določitev relativne adsorpcijske kapacitete. Najpogosteje ga izvajamo za merjenje aktivnosti adsorbentov, ki vsebujejo ogljik, vključno z aktivnim ogljikom in ki služijo za odstranjevanje polutantov iz vode.

Metoda se izvaja tako, da skozi vzorec adsorbenta znane teže pustimo pri standardnih pogojih tok zraka, ki vsebuje ogljikov tetraklorid. Ko se teža vzorca več ne povečuje, lahko ugotovimo maso adsorbiranega ogljikovega tetraklorida [8].

Aktivnost se izračuna po enačbi [8]:

$$A = 100 \cdot \frac{D-C}{C-B} \quad (5)$$

A – aktivnost adsorbenta izražena kot odstotek adsorbirane mase, [%]

B – začetna masa posode in adsorbenta, [g]

C – začetna masa posode v katero damo adsorbent, [g]

D – masa posode z vzorcem + dodatek ogljikovega tetraklorida, [g]

- Adsorpcija barvila – modri metilenski test

Pogosto ugotavljamo sposobnost adsorbenta, da adsorbira polutante tako, da ustvarimo laboratorijski poskus pod znanimi pogoji, ki simulira konkretno onesnaženje. Najpogosteje uporabljamo kot polutant barvilo in sicer metilensko modro barvilo. Poskus poteka tako, da v posebno posodo damo barvilo in adsorbent znane teže in eno uro mešamo. Nato raztopino prefiltriramo. S pomočjo spektrofotometra ugotovimo razliko med začetno raztopino barvila in raztopino, po obdelavi z adsorbentom [8].

- Jodova sorpcijska vrednost

Najprej zmešamo 2,7 g joda in 4,1 g kalijevega jodida v 1 L vode. V drugo erlenmajerico damo 0,5 g adsorbenta in 10 mL 5 % HCl. 100 mL jodove raztopine dodamo v posodo z adsorbentom in mešamo 5 minut ter nato prefiltriramo. Raztopino, ki je stekla skozi filtrirni papir, titriramo z 0,1 N raztopino natrijevega tiosulfata. Test se opravi za maso adsorbenta od 0,2 do 0,4 g na 100 mL iodove raztopine.

Jodovo število je definirano kot miligrami joda, ki ga adsorbira 1 g adsorbenta, ko znaša koncentracija joda v preostali prefiltrirani raztopini joda 0,02 N [8].

- Baylisov fenolni test

Test se uporablja za oceno sposobnosti adsorbenta, predvsem aktivnega ogljika, da odstrani okuse in vonjave iz pitne vode.

Kot fenolovo število označujemo potrebno maso adsorbenta, da reducira koncentracijo fenola v litru vode z 0,10 na 0,01 ppm [8].

2.2.1.2.8 Vlažnost

V vlažnih pogojih lahko nek adsorbent adsorbira tudi od 25 do 30 % vlage in še vedno zgleda suh. Vlažnost pa bistveno ne vpliva na učinkovitost adsorbenta, deluje le kot nekakšno razredčilo in ga zato potrebujemo nekoliko več za enak učinek.

Da bi se izognili oksidaciji ogljikovih adsorbentov, se vlažnost meri v inertni atmosferi, npr. dušikovi, pri temperaturi 105 °C [8].

2.2.1.2.9 Kemične lastnosti adsorbentov

- pH adsorbenta

Adsorbenti lahko v svoji strukturi vključujejo različne skupine, tako kisle kot bazične, in take skupine imajo pogosto velik vpliv na adsorpcijo in precipitacijo organskih in anorganskih polutantov v odpadni vodi.

pH lahko izmerimo suspenziji 2 g adsorbenta v 50 mL destilirane vode (pH 7), ki jo najprej segrejemo na 90 °C ter nato ohladimo na 20 °C.

V industrijskih odpadnih vodah se kaže največji učinek pH adsorbenta pri čiščenju tekočin. Kakšen pH bomo imeli, je odvisno od uporabljenega sistema adsorbent–adsorbat. V primeru tržnega aktivnega ogljika je pH prisoten že zaradi prisotnosti anorganskih komponent v izhodnem materialu ali pa vključen med aktivacijo. Zaradi aktivacije je večina ogljikov alkalnih (bazičnih), nevtraliziramo jih z dodatkom kisline, npr. H₂SO₄ [8].

- Analiza strukture

Za kvantitativno analizo strukture adsorbenta lahko uporabimo rentgenske žarke. S pomočjo avtomatične naprave za analizo elementov Perkin–Elmer 240 A določimo vsebnost ogljika,

vodika in dušika v adsorbentu preko vsebnosti CO₂, H₂O in NO₂, ki nastanejo z izgorevanjem suhega trdega adsorbenta v kisiku.

Skupine, ki se nahajajo na površini adsorbenta, lahko določimo tudi s pomočjo IR spektrometra [8].

Adsorpcijska sposobnost je enaka količini adsorbiranih nečistoč deljeni z maso aktivnega ogljika. Določamo jo v laboratoriju z adsorpcijskim izotermnim testom (uporabimo standardno jar-test aparaturo): v 500 mL erlenmajerici dodamo 200 mL vode iz katere bomo sledili adsorpciji neke snovi, dodamo 100 mL/L aktivnega ogljika ter pri konstantni temperaturi stresamo; po različnih kontaktnih časih opazujemo vsebnost določene komponente [9].

$$\text{Adsorpcijska kapaciteta} = \frac{\text{masa adsorbiranih nečistoč}}{\text{masa aktivnega ogljika}}$$

adsorpcijska kapaciteta, [l]

masa adsorbiranih nečistoč, [g]

masa aktivnega ogljika, [g]

Adsorpcijska kapaciteta je odvisna od številnih vplivov, med drugim od temperature in vrednosti pH. Zaradi poenostavitve pa količino adsorbanta določamo kot funkcijo koncentracije adsorbata v vodi in zasledujemo proces pri konstantni temperaturi. Tako pridemo do izotermnih funkcijskih odvisnosti oz. adsorpcijskih izoterm za katere velja enačba (6) [9]:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{m} \quad (6)$$

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]

Med izotermnimi funkcijskimi odvisnostmi sta znani predvsem Freundlichova in Langmuirova.

Freundlichova odvisnost, opisuje ravnotežje na heterogenih površinah [10]:

$$\frac{x}{M} = k \cdot c_t^{1/n} \quad (7)$$

x – masa adsorbirane snovi, [mg]

M – masa aktivnega oglja, [g]

c_t – ravnotežna koncentracija adsorbata v raztopini po adsorpciji, [mg/L]

k – konstanta, ki opisuje adsorpcijsko kapaciteto adsorbenta, [l]

n – konstanta, ki opisuje intenzivnost adsorpcije, [l]

Če logaritmiramo enačbo (7), dobimo:

$$\log \frac{X}{M} = \log \cdot k + \frac{1}{n} \cdot \log c_t \quad (8)$$

x – masa adsorbirane snovi, [mg]

M – masa aktivnega oglja, [g]

c_t – ravnotežna koncentracija adsorbata v raztopini po adsorpciji, [mg/L]

k – konstanta, ki opisuje adsorpcijsko kapaciteto adsorbenta, [/]

n – konstanta, ki opisuje intenzivnost adsorpcije, [/]

To je enačba premice z naklonom $1/n$ in odsekom k na ordinati pri $c_t = 1$.

Tudi konstanti imata svoj pomen – višja konstanta k kaže na višjo kapaciteto adsorpcije aktivnega ogljika; če pa je konstanta v nekem primeru nižja kot v drugem, to pomeni, da je adsorpcijska vez bolj šibka in zato se vezane organske snovi lažje odstranjujejo z aktivnega ogljika. Višje vrednosti $1/n$ pomenijo šibkejšje adsorpcijske vezi, nižje vrednosti $1/n$ pa pomenijo, da je adsorpcijska vez močna.

Običajno se eksperiment izvede v laboratoriju z uporabo PAC pri dani temperaturi, na katero se nanaša masa adsorbirane raztopljene snovi na maso adsorbenta; tako določimo koncentracijo raztopljenih snovi, ki ostanejo na koncu. Tipične vrednosti pomembnih organskih komponent se nahajajo v Preglednici 2.

Preglednica 2: Eksperimentalno pridobljene tipične vrednosti konstant [11]

Table 2: Common values of constants [11]

Organski onesnaževalci	k_f [mg · g ⁻¹]	1 / n
Klorobenzen	93	0,98
Dibromoklorometan	63	0,93
Heksaklorobutadien	360	0,63
Hidrokinon	90	0,25
α – naftol	180	0,31
Nitrobenzen	68	0,43
Pentaklorofenol	150	0,42
p – ksilen	85	0,16

Freundlichovo izotermo lahko uporabimo pri opisu adsorpcije patogenih organizmov, kot so npr. virusi, na delce v vodi ali sediment.

Langmuirjeva ravnotežna izoterma temelji na predpostavkah [10]:

- da je na površini adsorbenta na voljo omejeno število dostopnih mest, ki imajo enako energijo (homogena adsorpcija),

- da je adsorpcija reverzibilna.

Zapišemo jo:

$$\frac{X}{M} = \frac{a \cdot b \cdot c_t}{1 + b \cdot c_t} \quad (9)$$

x – masa adsorbirane snovi, [mg]

M – masa aktivnega oglja, [g]

a, b – empirični konstanti, [/]

c_t – ravnotežna koncentracija adsorbata v raztopini po adsorpciji, [mg/L]

V ravnotežju je hitrost adsorpcije molekul na adsorbent enaka hitrosti desorpcije molekul iz površine adsorbenta. Langmuirjevo ravnotežno adsorpcijsko izotermo narišemo na grafu c_t proti (X/M), kar zapišemo kot:

$$\frac{c_t}{X/M} = \frac{1}{a \cdot b} + \frac{1}{a} \cdot c_t \quad (10)$$

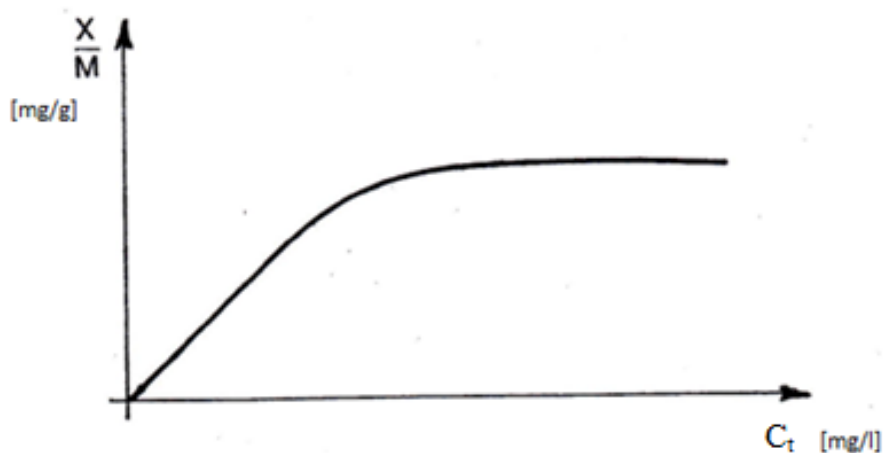
x – masa adsorbirane snovi, [mg]

M – masa aktivnega oglja, [g]

a, b – empirični konstanti, [/]

c_t – ravnotežna koncentracija adsorbata v raztopini po adsorpciji, [mg/L]

Ravnotežje v procesu je doseženo, če je število adsorbiranih molekul na površini adsorbenta enako številu desorbiranih molekul (adsorpcija je reverzibilna) [10].



Slika 2: Potek izotermne adsorpcije [10]

Figure 2: Progress of isotherme adsorption [10]

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 Langmuirju je razviden iz diagrama na Sliki 2.

V literaturi smo zasledili [12], da vrednost separacijskega faktorja R_L prikazuje potek adsorpcijskega procesa (Preglednica 3).

Preglednica 3: Pomen separacijskega faktorja pri adsorpcijskem procesu [12]

Table 3: Meaning of separation factor for adsorption process [12]

R_L (/)	Adsorpcijski proces
$R_L > 1$	neugoden
$R_L = 1$	linearen
$0 < R_L < 1$	ugoden
$R_L = 0$	ireverzibilen

Separacijski faktor R_L definiramo z enačbo:

$$R_L = 1 / (1 + bC_0) \quad (11)$$

C_0 – začetna koncentracija vodne raztopine, [mg/L]

b – empirična konstanta, [/]

Tako kot Freundlichova izoterma tudi Langmuirjeva izoterma velja le, če je krivulja na grafu ravna, torej če imamo opravka s premico. V resnici enačba preseže realne meje zaradi adsorpcije velikega števila organskih snovi po določenem času. Te izoterme zagotavljajo osnovne podatke iz katerih se lahko izračunajo volumen ogljika in prehodne čase GAC skozi volumen. V pitni vodi se le poredko nahajajo organske komponente, kar je posledica tekmovanja med adsorbativnimi komponentami za adsorpcijska mesta. Tekmovanje ni odvisno le od moči adsorpcije tekmovalnih molekul, temveč tudi od njihove relativne koncentracije in od uporabljenega tipa aktivnega ogljika. Zaradi tega je v praksi volumen aktivnega oglja, ki je potreben za odstranitev skupine komponent, večji, če imamo opravka z mešanico adsorbativnih komponent.

2.2.1.3 Vrste adsorbentov

2.2.1.3.1 Aktivno oglje

Kot sem že omenila, je najbolj uporabljan in hkrati eden od najstarejših adsorbentov, aktivno oglje. Razlog za tako veliko uporabnost aktivnega oglja je verjetno njegova dostopnost, saj ga lahko pridobijo iz premogov ter številnih drugih materialov, npr. šota, lignit, kokosova lupina, les in drugih snovi, ki vsebujejo ogljik (izhodna snov).

V Preglednici 4 je predstavljena proizvodnja aktivnega oglja po državah.

Preglednica 4: Proizvodnja aktivnega oglja v tonah [8]

Table 4: Production of activated carbon [8]

Države	Količina [t]
ZDA	150 000
Nizozemska	35 000
Nemčija	20 000
Velika Britanija	16 000
Francija	12 000
Belgija	10 000
Filipini	15 000
Japonska	30 000
Indija	5 000
Italija	4 000
Šrilanka	3 000
Tajska	1 000

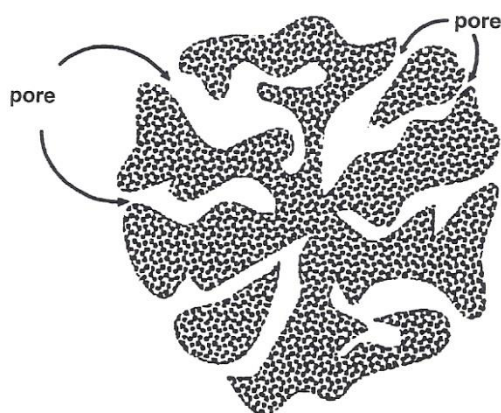
Aktivno oglje se tako uporablja pri obdelavi efluenta, pripravi pitne vode, regeneraciji topila, obdelavi zraka, razbarvanju, ... Kot podatek naj navedem, da je v ZDA bilo leta 1977 65 obratov, ki so za pripravo pitne vode uporabljali aktivni ogljik, leta 1986 135, leta 1996 približno 300 in še nekaj sto več, ki so aktivni ogljik uporabljali za čiščenje odpadne vode [13].

Proizvodnja aktivnega ogljika sestoji iz dveh faz:

1. V prvi fazi se izhodna snov segreva v peči do 600 °C, brez prisotnosti kisika. Tej fazi tudi pravimo karbonizacijska faza.
2. Nadalje to oglje aktivirajo s paro pri 1000 °C ali s kemično obdelavo s kislino ali soljo kisline.

Z aktivacijskim procesom se doseže povečanje površine adsorbenta in razvije se poroznost tega.

Na Sliki 3 je prikazan delček aktivnega ogljika s svojimi porami.



Slika 3: Prikaz por na aktivnem ogljiku [13]

Figure 3: Demonstration of pores on activated carbon [13]

V Sloveniji je oglarstvo že dolgo poznano. Kot primer naj navedem kraje na Dolah, kjer so tehniko pridobivanja oglja v kopah prinesli že italijanski oglarji pred 1. sv. vojno. Po 2. sv. vojni so oglje izvažali predvsem v Italijo, velika porabnika sta bila tudi ljubljanski Litostroj in strojna tovarna Trbovlje. Danes oglje uporabljamo predvsem za pripravo jedi na žaru, potreben je v fotokopirnih strojih, umetniki rišejo z njim itd.

Aktivni ogljik ima zelo porozno strukturo, kar se kaže v njegovi specifični površini, ki znaša od 600 do 1500 m²·g⁻¹. To veliko specifično površino pa lahko zagotovi le ogromno število majhnih kapilar – mikropore (10–30 Å) in makropore (30–100000 Å). V splošnem makropore malo pripomorejo k veliki specifični površini. Velik delež makropor ni zaželen, ker tako aktivni ogljik zgubi na gostoti. Po drugi strani pa adsorpcija v makropore poteče hitreje.

Delci so nepravilnih oblik s porozno notranjo strukturo, kar omogoča veliko adsorpcijsko sposobnost. Hrapava zunanja površina je idealna za vezanje mikroorganizmov, ki odstranjujejo snovi z dodatno biorazgradljivostjo.

Skupna stopnja adsorpcije je odvisna od velikosti delcev, ki se spreminjajo odvisno od kvadrata premera delcev. Stopnja adsorpcije se tudi povečuje s povečevanjem velikosti molekul raztopine in se zmanjšuje s povečevanjem pH (pri pH > 9 je adsorpcija zelo slaba). Stopnja adsorpcije je tudi proporcionalna kvadratu kontaktnega časa [11].

Aktivni ogljik se uporablja ali v obliki prahu, ki se doda v vodo v obliki suspenzije, ali v obliki granul (za zrnate delce štejemo zrnca nad 0,1 mm), ki se nahajajo v preprostem filtru ali koloni, skozi katero spuščamo onesnaženo vodo. Aktivni ogljik v obliki prahu in v obliki granul se pri pripravi pitne vode uporablja za izboljšanje okusa, vonja in barve. Običajno je to del kemične obdelave vode.

Na aktivno oglje se lahko adsorbirajo praktično vse v vodi raztopljene organske snovi; v praksi pa se uporablja predvsem za odstranitev organskih snovi, ki so nepolarne in imajo veliko molekulsko maso. Na aktivno oglje se lahko adsorbirajo tudi neraztopljene nečistoče (npr. oljne kapljice), vendar so drugi postopki kot je npr. koagulacija, flokulacija, filtracija, bolj ekonomični. Na aktivno oglje naj se ne bi adsorbirali kovinski ioni, adsorbirajo pa se njihovi organski kompleksi [14].

Zasičeno aktivno oglje se regenerira s prepihanjem s paro pri visoki temperaturi ali v posebnih pečeh brez dostopa zraka.

Na aktivnem ogljiku izvajamo določene teste, ki se včasih lahko uporabljajo tudi za druge adsorbente. Nekateri od teh testov so:

- Določanje vsebnosti pepela:

Aktivno oglje lahko vsebuje anorganske snovi že zaradi svojega izvora ali pa pepel nastane med procesom aktivacije. Količina anorganskih snovi se spreminja od enega adsorbenta do drugega. Vsebnost pepela merimo tako, da najprej 5 g vzorca presejemo skozi sito s porami velikosti 212 µm, nato ga 4 ure sušimo na temperaturi 110 °C. Nato 1 g adsorbenta damo v tako posodo, ki prenese visoke temperature, še prej to posodo stehtamo, ter žarimo v peči pri temperaturi 800 °C. Po določenem času dobimo pepel, ki ga stehtamo.

- Določitev hlapnih snovi:

Postopek je zelo podoben prejšnjemu, le da segrevanje v peči traja krajši čas (okoli 3 min) na nekoliko višji temperaturi (910 °C). Iz razlik v masi med začetnim vzorcem in končnim vzorcem ter znano maso posodice, v kateri segrevamo vzorec, določimo odstotek zmanjšanja mase.

- Test z molaso:

S tem testom lahko ocenimo količino barvila, ki ga lahko nek adsorbent odstrani.

Aktivno oglje se pripravlja v dveh oblikah, in sicer kot prašnato aktivno oglje PAC (Powdered Activated Carbon) s premerom delcev manjšim od 0,074 mm in kot granulirano aktivno oglje GAC (Granulated Activated Carbon) s premerom delcev večjim od 0,1 mm [9].

Preglednica 5: Primerjava lastnosti granuliranega in prašnjatega aktivnega oglja [9]

Table 5: Comparison of properties between granulated and powdered activated carbon [9]

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	0,1-2,36	5·10 ⁻³ -5·10 ⁻²
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

/ - ni podatka

2.2.1.3.1.1 Aktivno oglje v obliki prahu (PAC)

Aktivno oglje v obliki prahu omogoča edinstveno fleksibilnost pri načrtovanju. V postopek ga lahko dodamo v različnih fazah obdelave vode in odpadne vode. Lahko ga tudi uporabljamo pri kontroliranju sezonskih sprememb okusa in vonja pitne vode; te spremembe povzročajo alge, plesni, ... Pri obdelavi vode se PAC dodaja direktno v vodo kot suspenzijo med hitrim mešanjem kemičnega koagulant ali tik pred filtracijo skozi pesek. Ker PAC moramo odstraniti iz obdelane vode, njegova vezava med koagulacijo zagotavlja maksimalni kontaktni čas in mešanje ter kasnejše odstranjevanje s sedimentacijo in filtracijo skozi pesek. PAC poleg vpliva na dodatno proizvajanje blata vpliva tudi na zmanjšanje učinkovitosti filtra, zaradi povečanja pritiska, ki ga povzroči tekočina ter na zmanjševanje časa, ki je potreben, za izpiranje filtrov. Za razliko od granuliranega aktivnega oglja (GAC), PAC ne moremo regenerirati po onesnaženju z drugimi snovmi iz blata. Običajno dodajamo od 5 do 10 g·m⁻³, čeprav pri dodatku več kot 20 g·m⁻³ na kontinuirni GAC koloni je proces dosti bolj ekonomsko ugoden [11].

Ključni faktor pri izbiri PAC je dejanska gostota; večja kot je gostota, večja je adsorpcijska sposobnost.

Pri obdelavi odpadne vode se uporabljajo predvsem kot aditivi v aktivno blato, kjer izboljšajo strukturo agregatov ter s tem povečajo posedanje. Točna količina dodanega aktivnega oglja v odpadnih vodah se mora določiti v laboratoriju ali na pilotskih napravah, okvirno dodatek znaša od 50 do 300 g·m⁻³. Uporablja se tudi za odstranjevanje toksičnih snovi iz blata [11].

2.2.1.3.1.2 Aktivno oglje v obliki granul (GAC)

Z granuliranim aktivnim ogljem lahko lažje ravnamo kot s tistim v prahu in se uporablja za kontinuirano dodajanje v kompaktni obliki (*ang. packed bed*) ali kot razrahljano polnilo (*ang. expanded bed*). Prvi način je primeren za vode z nizko kalnostjo zaradi nevarnosti zamašitve; voda lahko doteka s spodnje strani ali od zgoraj.

Proces lahko poteka tako, da je plast adsorbenta nasuta v adsorpcijski koloni in da se skozi to plast preteka raztopina, ki jo nameravamo čistiti. Saturacija ogljika se prične pri vrhu in postopoma se pomika po toku navzdol. Kjer uporabljamo postopek tako za filtracijo kot za adsorpcijo, moramo izpirati, na enak način kot se izpira hitre peskovne filtre. Po izpiranju je stratifikacija aktivnega oglja v nadaljnjih fazah izgubljena, porušena.

Na začetku postopka deluje kolona s konstantnim učinkom čiščenja, to pomeni, da je razmerje koncentracij adsorbata v iztoku proti koncentraciji adsorbata na vtoku, nespremenljivo. Po preteku določenega časa pa se to razmerje spremeni. Ta obrat imenujemo točka preboja (MTZ, *ang. Mass transfer zone*), kar pomeni, da se kvaliteta iztoka od tu naprej slabša vse do točke, ko je koncentracija v iztoku enaka koncentraciji na vhodu. Ko se adsorbent saturira, se MTZ pomika navzdol. Obrat v procesu nastopi, ko še imamo na voljo potrebno debelino adsorpcijske plasti, vendar pa nimamo več dela neizkoriščenega adsorpcijskega materiala, ki zagotavlja maksimalno možen adsorpcijski učinek. Učinek se slabša, ker odslej debelina adsorpcijske plasti pada, dokler ni adsorpcijska sposobnost v celoti izkoriščena.

Proti točni sistemi (*ang. Upflow*) se pogosto uporabljajo in zagotavljajo kontinuiran potek postopka. Saturiran GAC se periodično odstranjuje z dna, na vrhu pa se dodaja svež ogljik. Ne glede na konfiguracijo bi moral biti minimalni kontaktni čas za GAC med 5 in 20 minut, ko je medij čist. Načrtovanje kolone z GAC je odvisno od čim manjše možne motnosti vode. Potreben volumen se izračuna iz saturacijske stopnje ogljika, ki ga pa lahko dobimo samo na pilotskih napravah. V praksi bi morale kolone z GAC imeti najmanjšo življenjsko dobo od 3 do 12 mesecev, preden se ogljik odstrani in regenerira [11].

Kot način regeneracije GAC se najbolj uporablja toplotna regeneracija, poznamo pa še pranje s topilom, pranje s kislinami ali jedko pranje ali obdelava s paro. Postopek se običajno izvaja po filtraciji skozi pesek za pripravo visoko kvalitetne vode [11].

Razvoj mikroorganizmov na GAC je pogost pojav in običajno ima pozitiven učinek, saj z biorazgradnjo delujejo na številne komponente, ki vplivajo na okus in vonj. Prednost je, da ta biološki proces poteka potem, ko je fizična adsorpcijska kapaciteta ogljika izčrpana. Kjer je mikrobiološka aktivnost pomembna, se GAC nanaša na biološko aktivni ogljik (BAC). S predpostopkom ozonizacije pitne vode se večje organske molekule zmanjšajo, s tem postanejo bolj naklonjene adsorpciji in, z vezavo mikrobne flore, bolj biorazgradljive. V praksi se kaže biološka rast na GAC filtru v povečani biološki obremenitvi in zaradi tega je potrebno pogostejše pranje. Kjer se uporablja GAC za delno nadomestitev standardnih medijev v peskovnih filterih, jih lahko oster pesek med izpiranjem poškoduje, spreminja, predvsem če je prisoten tudi pretok zraka. Če želimo doseči primerno ločevanje medija med izpiranjem, je bistvenega pomena pravilna izbira velikosti in tipa peska. V primeru, da smo izbrali optimalni pesek, bo to vplivalo tudi na zmanjšanje erozije GAC delcev [11].

2.2.1.3.1.3 Aktivno oglje v obliki vlaken (ang. ACF – Activated Carbon Fibres) [15]

To obliko aktivnega ogljika proizvajajo že od 60. let 20. stoletja in njegove prednosti so:

- vlaknata oblika z veliko specifično površino, ki znaša od približno $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ do krepko čez $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,
- ravna in enakomerna porazdelitev velikosti por (zaradi tega prihaja do močnejših interakcij z adsorbatom),
- majhen in enakomeren premer vlaken (hitro vezanje in desorpcija),
- velika jakost in elastičnost vlaken (omogoča večjo fleksibilnost oblik, npr. v obliki oblek in papirja).

Aktivno oglje v obliki vlaken se pripravi iz odpadnih vlaken, npr. iz bombažne tkanine. Odpadno tkanino predhodno delno razgradijo z 80 % fosforno kislino, sledi namakanje v 7,5 % raztopini diamonij hidrogen fosfata. Postopek se zaključi s karbonizacijo in aktivacijo.

2.2.1.3.2 Šota

V zadnjih dvajsetih letih se je uporaba šote na področju čiščenja vode zelo povečala; zasluga gre predvsem velikim zalogam šote, njeni nizki ceni in lahki dostopnosti ter nekaterim lastnostim, zaradi katerih je šota učinkovita pri adsorpciji ali pri procesih ionske izmenjave [8].

V Preglednici 6 so predstavljene največje zaloge šote po svetu oz. deset največjih površin šote.

Preglednica 6: Svetovne zaloge šote, po površini in masi [8]

Table 6: World resources of peat [8]

Države	Površina [hektarji · 10 ⁶]	Suha teža [tone · 10 ³]
Kanada	150,00	600,00
ZDA	59,64	238,56
Indonezija	17,00	68,00
Finska	10,40	41,61
Švedska	7,00	28,00
Južna Amerika	6,18	24,70
Kitajska	4,16	12,64
Afrika	3,80	15,21
Norveška	3,00	12,00
Centralna Amerika	2,89	11,55

V Sloveniji je tudi nekaj nahajališč šote, najdemo jo na primer na delu Ljubljanskega barja, zato je tam zemlja kislja.

Šota je po nastanku mlad premog, za nastanek potrebuje okoli 10 000 let. Je dokaj kompleksen material, ki vsebuje lignin, celulozo in predvsem huminske kisline. Vse te komponente imajo polarne funkcionalne skupine, kot so alkoholi, aldehidi, ketoni in podobno, ki lahko sodelujejo pri vezanju polutantov.

Predvsem se lahko dobro vežejo raztopljene trde snovi, kot so kovine in polarne organske molekule. Zaradi tega se šota pri obdelavi odpadnih voda uporablja predvsem kot komercialni

adsorbent za odstranitev toksičnih kovin. Že leta 1939 so odkrili, da je šota dober ionsko izmenjevalni medij za baker, cink, svinec in živo srebro [8].

Adsorpcija bakra in cinka poteče zaradi nastanka kompleksov s karbonilnimi in nitrilnimi skupinami na šoti.

Predvsem pa so za sposobnost šote, da adsorbira kovine, odgovorne huminske kisline. Težave so se pojavile pri bakru, saj so raziskovalci ugotovili, da se adsorpcija bakra na šoti in lignitu po odstranitvi huminskih kislin ne zmanjša (kot je bilo pričakovano), temveč poveča. Torej adsorpcijskega procesa ne moremo razložiti samo z nastankom kompleksa s huminskimi kislinami. Povečano adsorpcijsko kapaciteto bakra na šoti in ligninu, s katerih so odstranili huminske kisline, so razložili kot posledico povečane površine organske snovi, ki je izpostavljena za adsorpcijo kovine.

Šota lahko zaradi šibkih ionsko izmenjevalnih mehanizmov odstrani iz odpadnih voda tudi ione kalcija in magnezija.

Šota je zelo uspešna pri razbarvanju voda, ki vsebujejo bazična barvila.

Raziskovalci [8], ki so se ukvarjali s to temo, so si enotni, da je pH raztopine bistvenega pomena za sposobnost šote, da zadrži katione. Optimalni pH sistema znaša od 3,5 do 6,5; pH mora biti nižji od 8, da je adsorpcija sploh opazna in večji od 3, da preprečimo zamenjavo kovinskih ionov z vodikovimi.

Adsorpcija se poveča s povečanjem površine organske snovi (šota > lignit > premog); šota ima veliko poroznost, veliko notranjo površino, ki omogoča lažji dostop kationov do karboksilnih in fenolnih funkcionalnih skupin.

Pri proučevanju šote in lignita so tudi ugotovili [8], da določene kovine v raztopini med seboj tekmujejo za prosta mesta na organski snovi. Tiste kovine, ki imajo največji ionski potencial (razmerje naboja proti polmeru iona), se bodo prve adsorbirale, sledile bodo kovine z manjšimi ionskimi potenciali.

2.2.1.3.3 Lignit [8]

Lignit prištevamo k trdim gorivom in mu pogosto pravimo rjavi premog. Je bolj suh kot šota in ima večjo vsebnost ogljika.

Lignit in premog sta nastala iz odmrlih dreves ter drugih rastlin. Po spremembi rastline v lignit ta vsebuje 65 do 70 % ogljika, okoli 5 % vodika in 25 do 30 % kisika, ki je večinoma prisoten v obliki kislih skupin. Lignit je večinoma sestavljen iz aromatskih struktur na osnovi benzena in naftalenskih obročev.

Zaradi površine, poroznosti, funkcionalnih skupin, kalcijevih ter magnezijevih ionov, ima lignit lastnosti adsorbenta.

Lignit ima veliko afiniteto do bazičnih barvil. K sorpcijskemu procesu na lignitu pripomore v veliki meri prisotnost huminskih kislih skupin. Sam proces je nekakšna kombinacija ionskih privlačnih/odbojnih sil, vodikovih vezi, ion-dipol sil, kovalentnih sil in van der Waalsovih sil.

Lignit zmanjšuje KPK efluenta. Predvsem je učinkovit lignit, ki ga obdelajo z 50 % žveplovo kislino pri 100 °C, saj zmanjša KPK odpadnih voda iz klavnic do 60 %.

Lignit in njegovi derivati ravno tako adsorbirajo organske snovi kot so npr. benzojske kisline in klorobenzojske kisline, ter kovinske katione.

Lignit oz. huminske kisline na lignitu so se pokazale tudi kot dober adsorbent za stroncij, svinec, uran in torij, kar bi lahko v prihodnosti s pridom uporabili v nuklearni industriji.

2.2.1.3.4 Ostali adsorbenti [8]

- **Molekularna sita**

Med najbolj uporabljenimi sintetičnimi adsorbenti se nahaja skupina kovinskih alumosilikatov, znanih pod imenom molekularna sita. Ogrodje tvorita SiO_4 in AlO_4 . Skozi odprtine v tem ogrodju pa prehajajo molekule. »Sita« ločujejo molekule glede na velikost in polarnost. Uporabljajo se za dehidracijo plinov in tekočin ter separacijo plinskih in tekočinskih mešanic ogljikovodikov. Molekularna sita lahko regeneriramo s segrevanjem ali z izpiranjem.

- **Silikagel**

Zelo pogosto uporabljen adsorbent, ki ga pridobijo s segrevanjem zakisanega gela natrijevega silikata do približno 350 °C. Silikagel je trda, bela, steklena, zelo porozna snov v obliki granul. Večinoma se uporablja za dehidracijo zraka in drugih plinov, uporablja pa se tudi v procesih razbarvanja. Ko je silikagel uporabljen kot snov, ki izsušuje, ga lahko regeneriramo s sušenjem.

- **Aktivni aluminijev oksid**

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

- **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.

- **Oglja za razbarvanje**

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

- **Fullerjeve zemljine**

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

- **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. Adsorpcijske sposobnosti so nekoliko slabše izražene kot pri zeolitih.

- **Zeoliti**

Zeoliti so naravni minerali, ki so nastali s kristalizacijo in se nahajajo v obliki kristalne mreže. Obnašajo se kot kationski izmenjevalci in adsorbenti.

Primer naravnega zeolita je montanit 300, ki ga kopljejo v Zaloški Gorici pri Celju. V raziskavi [16] so ta zeolit uporabili pri čiščenju tehnoloških odpadnih voda in ugotovili, da se vrednost KPK zmanjša za 99 %, ker so se organske nečistoče, ki so bile predvsem v obliki koloidov, adsorbirale na delce zeolita in s tem izločile iz vode.

V zdravstvene namene jih lahko uporabljamo tako, da jih zaužijemo in z blatom lahko iz telesa izločimo težke kovine, posebej svinec, živo srebro, kadmij in arzen ter pesticide, herbicide, mikotoksine in druge toksine.

Kot zanimivost naj napišem, da so v času katastrofe v Černobilu uporabili zeolite za adsorpcijo radioaktivnih snovi. Uporabili so 500 ton zeolita z namenom, da odstranijo radioaktivni cezij in stroncij 90.

- **Žagovina**

Žagovina je dober adsorbent za odstranjevanje barvil, soli in težkih kovin. Vsebuje lignin, celulozo in hemicelulozo, s polifenolnimi skupinami, ki imajo pomembno vlogo pri vezavi barvil.

2.2.1.4 Sistemi za adsorpcijo

Za čiščenje odpadne vode so v uporabi različne adsorpcijske postavitve sistemov.

2.2.1.4.1 Kontaktna adsorpcija

V posebnem rezervoarju, ki se premika, zmešamo efluent ter adsorbent, ki je običajno v obliki prahu, da dosežemo ravnotežno stanje sistema, sledi ločitev trdega adsorbenta in adsorbata od tekočine. Čas, v katerem dosežemo ravnotežno stanje, je predvsem odvisen od koncentracije in velikosti trdih delcev, viskoznosti tekočine, koncentracije raztopine in jakosti premikanja rezervoarja. Premikanje bi moralo biti močno, da zagotovimo hiter stik med delci adsorbenta in tekočino [8].

- Enostopenjski proces

Raztopina, ki jo želimo čistiti, vsebuje L kg topila, koncentracija polutanta se zmanjša z X_0 na X_1 kg topljenca/kg topila. Količina dodanega adsorbenta je S (kg), koncentracija adsorbenta v topljencu pa naraste z Y_0 na Y_1 kg topljenca/kg adsorbenta. Če uporabimo svež adsorbent, je $Y_0 = 0$.

Masno ravnotežje ponazarja enačba:

$$L \cdot (X_0 - X_1) = S \cdot (Y_1 - Y_0) = S \cdot Y_1 \quad (12)$$

Če enačbo 11 nekoliko preuredimo, dobimo:

$$S / L = (X_0 - X_1) / Y_1 \quad (13)$$

Če Freundlichova izoterma ustreza ravnotežnim podatkom, potem je:

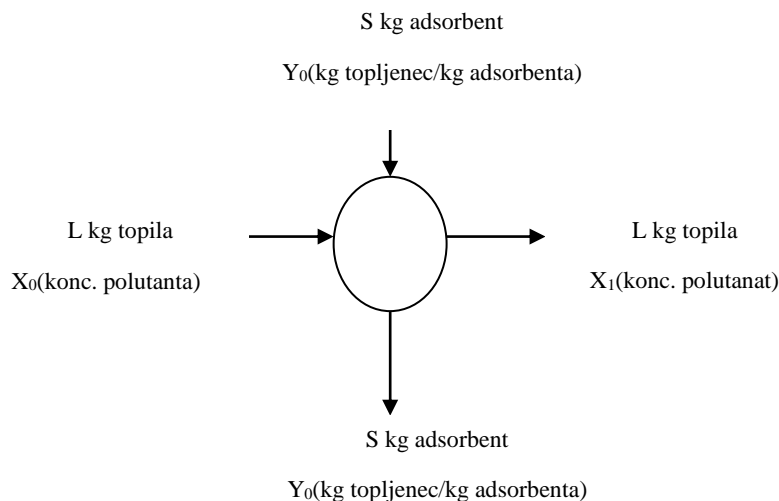
$$Y_1 = Y_e = k_f \cdot X_f^{1/n} \quad (14)$$

k_f in n – Freundlichovi konstanti, [/]

Y_e – ravnotežna koncentracija topljenca na trdem adsorbentu, [kg]

X_e – ravnotežna koncentracija topljenca v tekoči fazi, [kg topljenca/kg topila]

Shema enostopenjskega procesa je prikazana na Sliki 4.



Slika 4: Enostopenjska adsorpcija [8]

Figure 4: Single-stage batch adsorption [8]

- Dvostopenjski proces

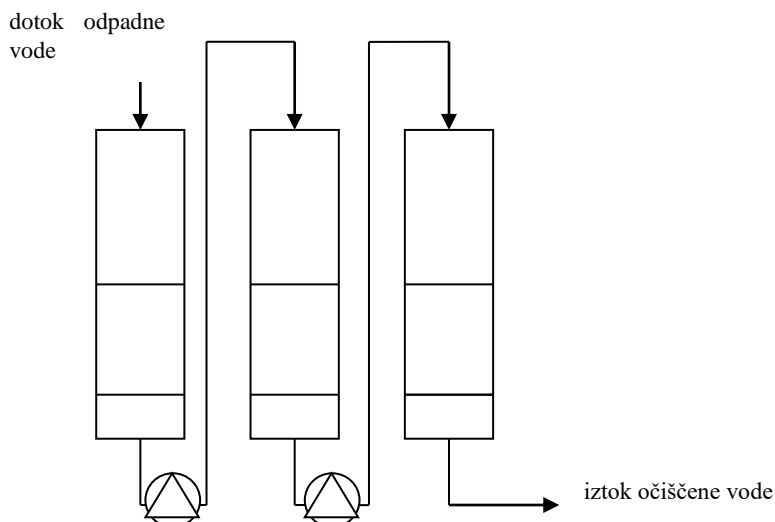
Učinkovitost odstranitve topljenca lahko povečamo, če raztopino čistimo v ločenih manjših kopelih z adsorbentom. Za drage adsorbente je pomembno, da povečamo ekonomičnost procesa, to pa dosežemo z večjim številom kopeli, vendar v tem primeru hitro narastejo stroški filtracije in vzdrževanja. Zaradi tega najpogosteje uporabljamo adsorpcijo v dveh kopelih.

2.2.1.4.2 Adsorpcijska kolona s pritrjeno posteljico [8]

O tem sistemu za adsorpcijo smo že govorili pri uporabi aktivnega oglja v obliki granul.

Efluent s koncentracijo topljenca X_0 vstopa v kolono z adsorbentom v kateri je dosežen koncentracijski gradient znotraj območja točke preboja (MTZ). V tem območju se koncentracija efluenta v raztopini spremeni od X_0 na X_e , X_e mora biti blizu nič. Znotraj območja točke preboja se spremeni tudi količina nakopičenega topljenca na trdi snovi z Y_e na nič. Ker je ta sistem dinamičen, se območje točke preboja počasi premika od vstopnega mesta proti izstopu iz kolone.

Kolone s fiksnimi nosilci za adsorpcijo tekoče faze so cilindrične vertikalne kolone. Pri čiščenju efluenta lahko uporabimo le eno kolono ali pa sistem z več kolonami. Če imamo več kolon, lahko le-te uporabimo ene za drugo, ali pa hkrati, paralelno. Dotok efluenta je lahko s spodnje ali zgornje strani kolone. Na Sliki 5 je prikazan primer zaporednega sistema kolon, z vtokom z zgornje strani kolone.



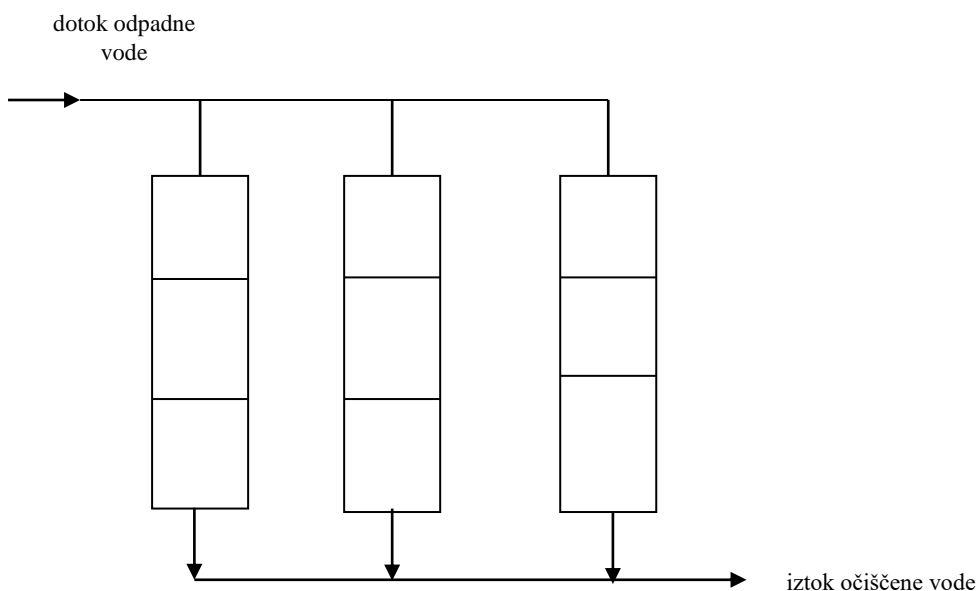
Slika 5: Zaporedne adsorpcijske kolone z delovanjem od zgoraj navzdol [8]

Figure 5: Fixed-bed adsorption columns in series operating downflow [8]

Take sisteme z več kolonami uporabljamo pri čiščenju velikih volumnov tekočin in ko je nujna visoka stopnja odstranitve nečistoč.

Pri vstopu efluenta od zgoraj je filtracija bolj učinkovita in suspendirane snovi se vežejo že na vrhu kolone. Črpalke so v tem primeru podvržene velikim nihanjem v tlaku, moramo pa tudi imeti naprave za protitočno čiščenje ter potrebne cevi. Pri vstopu efluenta od spodaj je sistem cevi bolj enostaven, saj je smer toka enaka za adsorpcijo in izpiranje. Pri tem načinu so tudi razlike v padcu tlaka manjše, potrebni so krajši časi pretoka skozi kolone in manj izpiralne vode. Žal pa so manj učinkoviti pri filtraciji suspendiranih snovi.

Na Sliki 6 je prikazan primer paralelne postavitve kolon.



Slika 6: Paralelne adsorpcijske kolone z delovanjem od zgoraj navzdol [8]

Figure 6: Downflow columns operating in parallel [8]

2.2.1.4.3 Pulzirajoča kolona

Pulzirajoče ali premikajoče se nosilce lahko uporabimo v primerih, ko nekaj ogljika odstranujemo po intervalih z dna kolone, na vrhu kolone pa dodajamo svež adsorbent. Hitrost ponovnega polnjenja adsorbenta mora biti v sorazmerju s porabo adsorbenta, t.j. MTZ moramo vzdrževati na konstantnem mestu. V tem primeru so kolone običajno popolnoma polne, kar preprečuje širjenje nosilca in nevarnost mešanja, ki bi lahko znižala adsorpcijsko učinkovitost [8].

2.2.1.4.4 Gibajoča kolona

Zagotovljeno je konstantno premikanje skozi napravo tako tekočine kot adsorbenta [8].

2.2.1.4.5 Fluidizirana kolona

Pri čiščenju odpadne vode je zaželeno, da so delci čim manjši in da tako dosežemo velike hitrosti adsorpcije. Glavne težave pri čiščenju majhnih delcev na fiksnih nosilcih so prevelike začetne izgube gornjega dela nosilca, vezanje zraka ter zamašitev s suspendiranimi delci [8].

2.2.1.4.6 Gibajoči filter

Dolgo časa je bila prednostna naloga znanstvenikov kako očistiti efluente iz tekstilnih obratov. V ta namen je bil razvit postopek z uporabo šote (ang. Hussong–Couplan Water Treatment System). Proces temelji na postopku drgnjenja plasti šote, medtem ko efluent teče preko šote. Postopek vključuje kemično adsorpcijo in kompleksiranje. Snovi iz efluenta se z ionskimi in koordinacijskimi vezmi vežejo na šoto in pri tem nastane netopen kompleks [8].

Šoto odložimo v velik zbiralnik ter dodamo nekaj vode, da odstranimo prašne delčke šote in tako olajšamo delovanje. V mešalni rezervoar dodajamo vodo in šoto v razmerju 100 proti 1. Tako mešanico odložimo na perforiran trak, kjer odvečna voda odteče, dobimo homogeno plast iz šote. Preko tako pripravljene šote brizgamo efluent in sicer v dveh stopnjah – najprej efluent spustimo preko prve plasti šote, nato ta isti efluent čistimo še preko druge plasti ter s tem zaključimo postopek čiščenja [8].

Številni testi čiščenja tekstilnih efluentov so pokazali, da se s takimi postopki čiščenja zmanjša obarvanost za 99,6 % in motnost za 100 % [9]. Ostali podatki so prikazani v Preglednici 7.

Preglednica 7: Testni rezultati značilnih efluentov iz tekstilnih obratov [9]

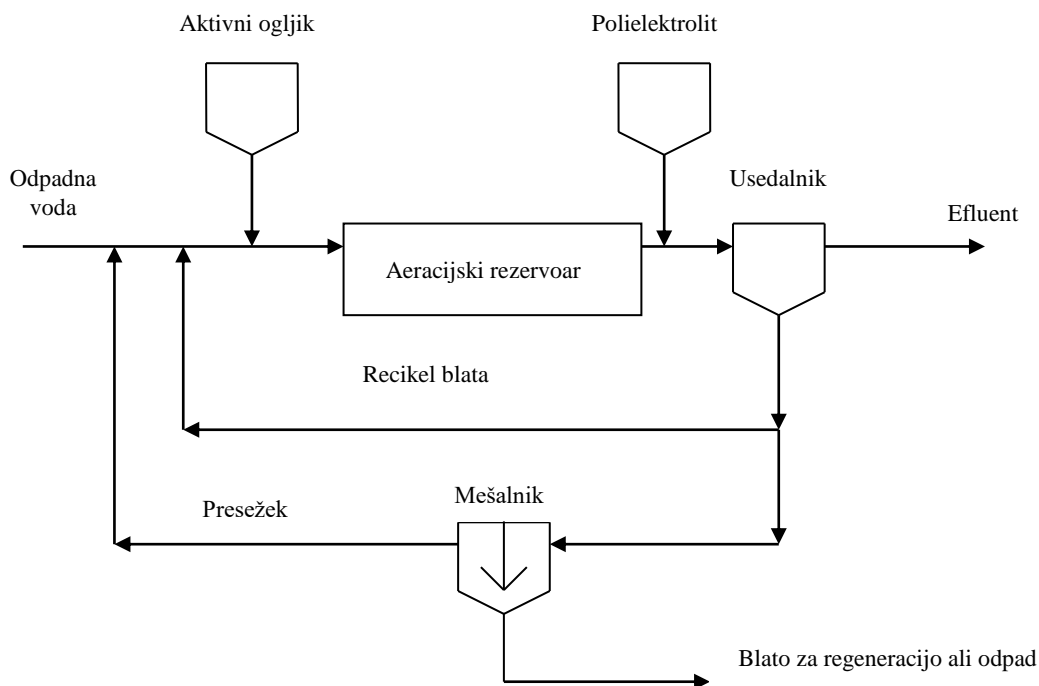
Table 7: Experimental data from textile wastewater streams [9]

Značilnost	Prej	Po čiščenju
KPK (mg/L)	1200,0	85,0
BPK (mg/L)	150,0	8,0
Celotni fosfor (mg/L)	33,6	0,8
Suspendirani delci (mg/L)	216,0	4,0

2.2.1.4.7 Čiščenje z aktivnim ogljikom v obliki prahu - PACT

Pri takem sistemu čiščenja se aktivni ogljik (ali neki drugi ustrezen adsorbent) doda k aerobnemu ali anaerobnemu postopku čiščenja. S pomočjo adsorbenta stabilizirano biološki sistem, tako da odstranimo toksične ali druge škodljive snovi. Pri tem hkrati potečeta fizikalna adsorpcija in biološka asimilacija [8].

Na Sliki 7 je prikazana splošna aerobna postavitve sistema za čiščenje z aktivnim ogljikom v obliki prahu. Na začetku doziramo odpadni vodi ogljik v obliki prahu in nastane mešanica s suspendiranimi snovmi. Sledi aeracija ali prezračevanje ter nato usedalnik, kjer se blato in izrabljen ogljik posedeta. Za čiščenje zelo onesnaženih odpadnih voda lahko uporabimo dvostopenjski PACT sistem. V tem primeru odpadno vodo vodimo najprej na prezračevanje, sledi dodajanje aktivnega ogljika, ponovna aeracija ter usedanje [8].

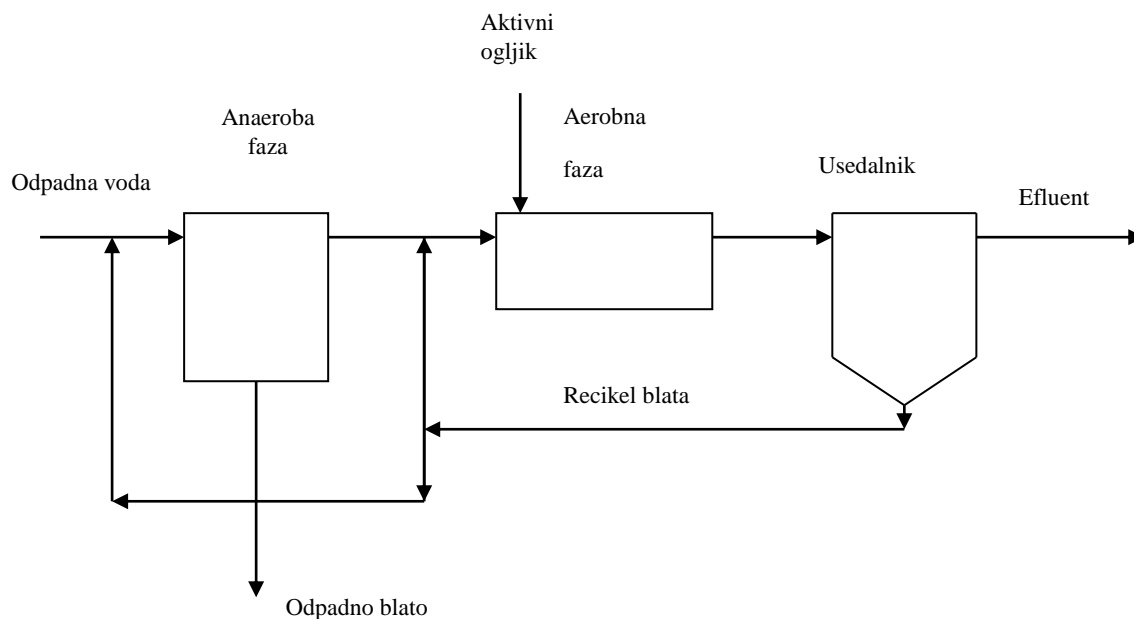


Slika 7: Prikaz splošnega PACT sistema

Figure 7: Presentation of common PACT system

Na Sliki 8 je prikazan primer anaerobno-aerobnega PACT sistema. Metan, ki nastane pri anaerobni razgradnji, lahko izkoristimo kot gorivo.

Sledi faza v kateri po izbrani metodi del recikliranega ogljika in odpadne biomase spremenimo v obliko nekakšne prsti. Izbira te metode je odvisna od količine odpadne prsti, stroškov odlaganja in uporabe ogljika. Iz odpadne mase lahko odstranimo vodo in dobimo kompaktno, stabilno pogačo ali pa tekočo maso prečrpamo na mokro zračno oksidacijo, kjer se aktivni ogljik regenerira [8].



Slika 8: Anaerobno–aerobni PACT sistem

Figure 8: Anaerobic–aerobic PACT system

Med PACT procesi in biološkimi postopki ter adsorpcijo z granularnim aktivnim ogljikom obstajajo številne razlike v izvedbi procesov. Kot primer naj navedem aerobni PACT sistem, kjer se organske snovi adsorbirajo na površino ogljika in so izpostavljene biološki obdelavi za daljši zadrževalni čas trdih snovi kot pri sistemih z aktivnim blatom; zato se poveča odstranitev KPK [8].

V primerjavi z aktivnim ogljikom v obliki granul, je PACT bolj ekonomičen, saj je ogljik v obliki prahu cenejši in manj ga potrebujemo, da dosežemo primerljivo stopnjo obdelave.

Izdelava adsorpcijskih kolon za industrijske namene je v zadnjih desetletjih temeljila na rezultatih, ki so jih znanstveniki pridobili na pilotskih napravah. Čeprav je tak način razvijanja naprav dolgotrajen in drag, je edini primeren zaradi povečanja števila, količin in vrst industrijskih odpadnih voda.

Aktivno oglje ima veliko afiniteto do nepolarnih organskih snovi z veliko molekulsko maso in aromatskim značajem. Manj je učinkovit pri čiščenju disperznih barvil in pigmentov – netopna barvila, učinkovitejše pa je pri kisljih, bazičnih, reaktivnih azo barvilih – vodotopna barvila. Pri čiščenju odpadnih vod tekstilne industrije je aktivni ogljik učinkovit pri razbarvanju, manj pa je uspešen pri zmanjševanju organske obremenitve (KPK oz. TOC). Če se bomo odločili za uporabo aktivnega ogljika, je najbolj pomembno vprašanje ekonomičnosti, saj je kakovostno aktivno oglje in regeneracija le-tega draga. Regeneracija aktivnega ogljika je ekonomično upravičena, če je dnevna poraba večja od 200 kilogramov. Uporaba aktivnega ogljika za čiščenje je smiselna, če TOC odpadnih vod ne presega 200 mg. V nasprotnem primeru moramo pred fazo adsorpcije vpeljati neki drugi fizikalno kemijski postopek čiščenja, npr. koagulacijo, s katero odstranimo snovi, ki jih z adsorpcijo ne bi.

Kot sem že povedala poznamo aktivno oglje v obliki prahu in granul. Prva oblika ogljika je cenejša, investicijski stroški so manjši, krajši je kontaktni čas, zato pa je zahtevnejša regeneracija. V primeru, da uporabimo aktivni ogljik v obliki granul, moramo s pilotnimi meritvami pri znani hidravlični obremenitvi določiti potrebni kontaktni čas in stopnjo nasičenja ogljika. Tako pridobljeni podatki so osnova za dimenzioniranje kolone. V praksi se raje kot aktivni ogljik uporabljajo anorganski adsorbenti (silikagel, bentonit, zeolit), zaradi enostavnejše termične regeneracije. V literaturi omenjajo predvsem testiranje aktiviranega aluminijevega oksida (AAO) v obliki granul. Ugotovili so, da z nakisanjem vode pred adsorpcijo (pH 2,5) ostane adsorpcijska kapaciteta tudi po 90–kratni regeneraciji nespremenjena. Pri tem pH-ju je za enak učinek zadostoval dvakrat krajši kontaktni čas. Vpliv pH vrednosti je opazen tudi pri drugih adsorbentih, pri uporabi AAO v kislem mediju je še toliko bolj izrazit, ker vzporedno poteka še koagulacija.

2.2.1.5 Regeneracija adsorbenta

V preteklosti je bil izrabljen adsorbent najpogosteje sežgan, v prihodnje pa bo najverjetneje velik poudarek na regeneraciji le–tega.

Regeneracija je postopek, s pomočjo katerega s površine adsorbenta, tako makropor kot mikropor, odstranjujemo adsorbirane komponente.

2.2.1.5.1 Termična oz. toplotna regeneracija

V ta namen so v uporabi različni tipi peči – peč z več ognjišči, rotirajoča žgalna peč, itd.

Najbolj je uporabljena peč z več ognjišči, kjer izrabljen adsorbent vstopa na vrhu peči in ga nato vodimo preko dela, kjer kroži topel plin. Topel plin se dodaja skozi stranske stene peči na vseh nivojih. Nadalje adsorbent lahko pade skozi luknje, ki se nahajajo ali na sredini tega predela ali na robovih, do naslednjega ognjišča in tako dalje. Zadnje ognjišče ima le eno luknjo skozi katero pade adsorbent v prostor za ohlajanje in skozi katero se topel plin vrne nazaj v višje nivoje peči. V uporabi so različni topli plinski sistemi: sežigalni produkti kontrolirane sestave, dušik, para ali zrak.

Medtem ko adsorbent prehaja skozi peč, prehaja sam skozi tri faze [8]:

- sušenje: Kmalu po vstopu v peč iz adsorbenta izhlapi vsa voda in se začne segrevati.
- segrevanje: V tej fazi temperatura adsorbenta še naprej raste in določene adsorbirane snovi začnejo izhlapevati z njegovega površja. Višina temperature je odvisna od adsorbata, jakosti vezi med adsorbatom in adsorbentom ter termične stabilnosti adsorbenta. Če je plinu prisoten prosti kisik, obstaja nevarnost vžiga.
- reakcija: V primeru, da med fazo segrevanja iz por niso bile odstranjene vse snovi, je potrebna še faza regeneracija/reaktivacija. V tej fazi se temperatura povzpne od 750 °C do 1000 °C, ob prisotnosti ogljikovega dioksida in pare. Če smo uporabili aktivni ogljik, je le–ta po fazi segrevanja na primer v obliki koksa ali ostankov prvotnega adsorbenta; regeneracija je potrebna, da ponovno aktiviramo adsorpcijska mesta in da ustvarimo nova.

Če je adsorbent relativno hitro hlapljiv, t.j. če ima vrelišče pod 200 °C, potem lahko regeneracijo izpeljemo z uporabo pare. Polutante, ki so se vezali na paro, lahko kasneje pri ustrezni temperaturi kondenziramo.

2.2.1.5.2 Regeneracija z infrardečimi žarki

Proces z uporabo infrardečih žarkov je zelo podoben procesu s termično regeneracijo. Plast izrabljenega adsorbenta, debeline 1,5 do 2,5 cm, vodimo pod infrardečo svetlobo. Sledi sušenje, piroliza in reaktivacija.

Med postopkom kontroliramo štiri parametre:

- spremembe temperature v peči,
- zadrževalni čas v peči,
- vsebnost kisika,
- debelino plasti adsorbenta.

2.2.1.5.3 Biološka regeneracija

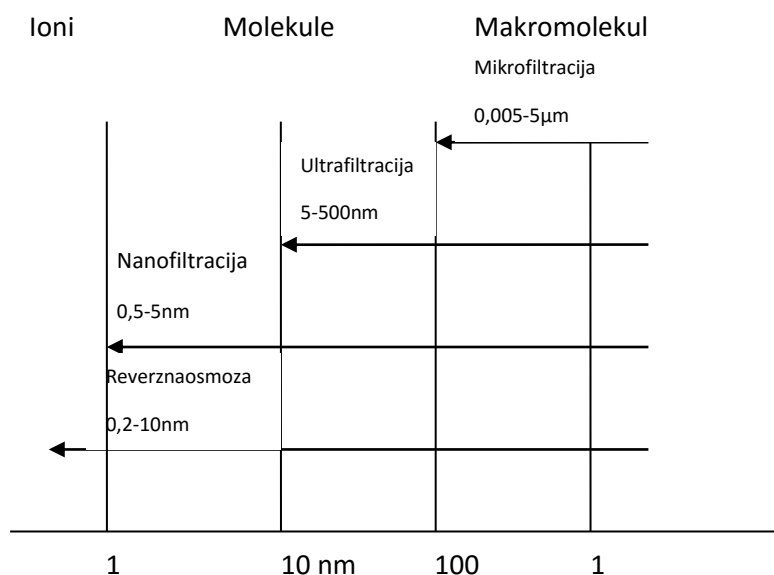
Za regeneracijo adsorbentov se uporabljajo tudi biosorpcijski sistemi in biološki filtre.

2.2.2 Membranska filtracija

2.2.2.1 Membranski procesi

Filtracija vključuje fizikalno ločitev ene ali več komponent iz suspenzije ali raztopine s pomočjo filtrirnega medija. Filtracija je proces, ki je danes zelo v uporabi; uporabljamo ga v industriji, v gospodinjstvih, uporabljamo ga za pripravo pitne vode z reverzno osmozo, razbarvanje piva, separacijo odpadnih blat, itd. S standardno filtracijo lahko filtriramo le delce večje od 10^{-2} mm, sintetične membrane pa se lahko uporabljajo za odstranjevanje delcev velikosti pod 10^{-7} mm [11].

Poznamo več tipov membranskih procesov, ki se med seboj ločijo po gonilni sili, ki povzroča transport skozi membrano, po lastnosti delcev, ki jih želimo ločiti in po vrsti uporabljenih membran. Nekateri od teh membranskih procesov so predstavljeni na Sliki 9 in v Preglednici 8.



Slika 9: Shematski prikaz membranskih filtracij, ki temeljijo na razliki tlakov [11]

Figure 9: Schematic display of membrane filtration processes, based on pressure differences [11]

Preglednica 8: Predstavitev membranskih procesov [17]

Table 8: Presentation of membrane separation process [17]

	Membranski procesi				
	MF	UF	NF	RO	ED
Gradient oz. gonilna sila	Razlika hidrostatičnih tlakov	Razlika hidrostatičnih tlakov	Razlika tlakov	Razlika hidrostatičnih tlakov	Razlika elektro potencialov
Transportni medij	Voda	Voda	Voda	Voda	Ioni
Odstranitev primesi	Koloidi in suspendirani delčki, bakterije	Večje organske molekule, virusi	Manjše organske molekule, divalentni ioni	Vse raztopljene snovi	Ločevanje ionov iz vode
Tlak (bar)	0,2 do 2	1 do 5	5 do 20	20 do 80	1 do 3
Fluks (L/m ² ·h)	100 do 1000	50 do 200	20 do 50	10 do 50	/
Tip membrane	Simetrične in asimetrične mikroporozne	Asimetrične, mikroporozne	Asimetrične	Asimetrične, kompozitne z ultratankim homogenim slojem	Membrane za ionsko izmenjevanje
Področje uporabe	Čiščenje vode	Čiščenje vode	Mehčanje vode, odstranitev obarvanosti, odstranitev mikropolutantov	Razsoljevanje morske in brakične vode	Razsoljevanje brakične vode, odstranitev ionov (NO ₃ ⁻)

kjer pomenijo:

MF – mikrofiltracija

NF – nanofiltracija

ED-elektrodializa

UF – ultrafiltracija

RO – reversna osmoza

/ - ni podatka

Kot pri filtraciji, so tudi pri membranski filtraciji velikosti delcev za eno magnitudo manjši od velikosti por filtra. Membranska filtracija se pogosto uporablja za napredno in terciarno čiščenje pitnih vod in odpadnih vod, z razvojem tehnologije bo nadomestila marsikateri konvencionalni obdelovalni postopek.

Razlogi zakaj je prišlo do takega razvoja membran in membranske filtracije so:

- prvotno je nezadostna količina sveže vode vodila do razvoja membran za potrebe razsoljevanja,
- vse strožji zakoni na področju kvalitete vode so zahtevali vse boljše postopke čiščenja vode, da bi lahko odstranili tudi najmanjše delce in pri tem naj ne bi nastajali novi nezaželeni stranski produkti,
- vse večje zavedanje pomena ponovne uporabe vode, t.j. recikliranja,
- tehnološke prednosti na področju čiščenja odpadnih voda.

Glavi razlogi za tako »popularnost« membranske tehnologije je dejstvo, da deluje brez dodatkov kemikalij, da za optimalno delovanje procesa potrebujemo majhne količine energije in da je to enostavno voden in vzdrževan proces. To je okolju prijazen proces, v katerem nastanejo visoko kvalitetni produkti.

2.2.2.2 Membrane

Membrana je selektivna meja med dvema fazama, katere učinkovitost je določena s selektivostjo in pretokom skozi membrano. Membrana loči napajalno raztopino na dva toka:

- retentat oz. koncentrat, kar membrana zadrži,
- permeat oz. filtrat, preide preko membrane.

Prvotno so vse membrane bile narejene iz naravnih materialov ali derivatov celuloze, danes pa so membrane večinoma narejene iz sintetičnih polimerov. Sintetične membrane so tako narejene iz akrilov, amidov in imidov, estrov, fluoropolimerov, ketonov itd.

Čeprav so membrane iz anorganskih materialov (keramične in kovinske) skoraj enkrat dražje kot organske membrane, pa postajajo vedno bolj priljubljene zaradi svoje trpežnosti, dolge življenjske dobe, odpornosti na ekstremne pogoje (visoke temperature, agresivne kemikalije).

Hitro so se razvijale tudi posebne membrane (*affinity membrane*), ki lahko ločijo molekule glede na kemične lastnosti in ne več le glede na velikost. Te membrane so del molekularno prepoznavne tehnologije, za katero je bila leta 1987 podeljena Nobelova nagrada za kemijo [18].

Pretok (fluks oz. hitrost pretoka) je definiran kot volumen na enoto površine in časa.

Selektivnost membrane lahko definiramo na dva načina:

1. z retenzijo oz. zadrževalnim faktorjem (R)

$$R = 1 - \frac{c_p}{c_f} \cdot 100 [\%] \quad (15)$$

R – retenzija, [%]

c_f – koncentracija raztopljene snovi na vtoku, [mol/L]

c_p – koncentracija raztopljene snovi v permeatu, [mol/L]

Vrednosti R znašajo od 100 % (vsa snov se »ujame« na membrani) do 0 % (raztopljena snov in topilo popolnoma preideta skozi membrano).

2. s separacijskim faktorjem (α), kateri običajno uporabljamo pri plinskih mešanica in mešanica organskih tekočin [16]

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (16)$$

$\alpha_{A/B}$ – selektivni faktor za mešanico iz komponent A in B, [/]

y_A , y_B – koncentracija komponent A in B v permeatu, [mol/L]

x_A , x_B – koncentracija komponent A in B v vtoku, [mol/L]

Membrane se delijo po strukturi in funkcionalnosti; glede na izvor pa jih delimo:

- biološke
- sintetične:
 - simetrične:
 - cilindrično porozne,
 - porozne,
 - homogene (neporozne)
 - asimetrične:
 - porozne,
 - porozne z vrhnjim slojem,
 - kompozit

Debelina simetričnih membran znaša od 10 do 200 μm . Z zmanjšanjem debeline membrane se poveča hitrost pretoka preko membrane.

Asimetrične membrane so zelo uporabne v industrijske namene, saj so sestavljene iz gostega vrhnjega sloja (od 0,1 do 0,5 μm), ki ga podpira porozni spodnji sloj (od 50 do 150 μm). Taka specifična struktura pripomore k veliki selektivnosti in visoki hitrosti pretoka permeata.

Za kompozitne membrane je značilno, da sta zgornji in spodnji sloj iz različnih materialov in ju lahko izberemo po potrebi (običajno je podporni sloj asimetrična membrana, na kateri je tanek in gost vrhnji sloj).

2.2.2.2.1 Značilnosti membran

Kot sem že napisala, razlikujemo membrane po strukturi in funkcionalnosti, in ta razlika vpliva tudi na transport snovi. Preko značilnosti membran pridemo do povezave med strukturnimi lastnostmi (npr. velikost por, porazdelitev por, prosti volumen in kristaliničnost) in separacijskimi lastnostmi membran. Pri določanju značilnosti delimo membrane na porozne in neporozne.

Membrane za mikrofiltracijo so porozni medij, sestavljen iz makropor večjih od 50 nm. Membrane za ultrafiltracijo pa sestavlja dodatni mezoporni zgornji sloj debeline od 2 nm do 50 nm.

Pri poroznih membranah so značilnosti določene z velikostjo por, pomembna je tudi oblika ter geometrija por. Zaradi lažje razlage so pore definirane kot vzporedni cilindri ali kot praznine med gosto zloženimi krogli iste velikosti, vendar v praksi takih por ni.

Površinska poroznost določa pretok skozi membrano, ki je odvisen od debeline zgornjega sloja ali dolžine por. Membrane za mikrofiltracijo imajo visoko površinsko poroznost (od 5 do 70 %), za ultrafiltracijo pa zelo nizko (od 0,1 do 1 %).

Pore lahko predstavimo z nominalno velikostjo – predstavimo delež delcev ali molekul, ki jih membrana zadrži (95 % ali 98 %) ali absolutno velikostjo – membrana zadrži delce, ki so enako veliki ali večji od por. Lastnost, ki določa hitrost pretoka, je najmanjše zoženje por.

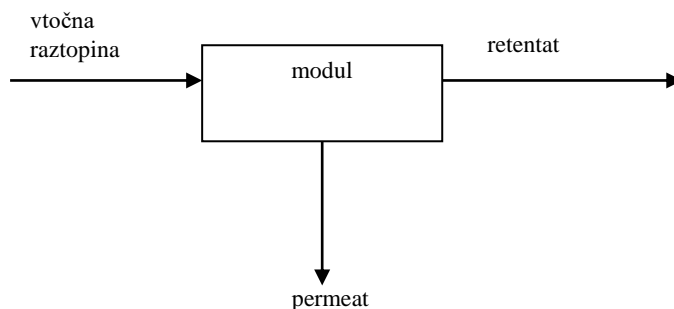
Na prepustnost gostih polimernih membran vpliva morfologija polimerov iz katerih je izdelana – delež kristalinične in amorfnе faze, krhkost, elastičnost. Na gibanje delcev v raztopini, ki potujejo preko membrane, pa tudi močno vpliva temperatura, interakcije topila in raztopine s polimernim materialom.

Membrane so lahko hidrofilne ali hidrofobne, kar je odvisno od skupin, ki se nahajajo na površini le-teh. Hidrofobne membrane so bolj podvržene zamašitvi, predvsem so nevarni proteini [18].

Številne polimerne membrane imajo določene adsorpcijske značilnosti. Taka adsorpcija zmanjšuje fluks in lahko povzroča težave pri čiščenju membran. Hidrofilne membrane so ravno zaradi tega bolj uporabljane, saj je pri njih opazna manjša adsorpcijska sposobnost.

2.2.2.2.2 Moduli

Za industrijske namene potrebujemo zelo velike površine membran, zato membrane združujemo v module. Na Sliki 10 je prikazana najenostavnejša konstrukcija iz enega modula.



Slika 10: Shema membranskega modula

Figure 10: Schema of membranal module

Vtočna raztopina ima določeno sestavo in hitrost. Znotraj modula pa membrane različno prepuščajo določene komponente – v notranjosti modula se spremenita sestava in hitrost toka kot funkciji razdalje.

Module v grobem delimo na ravne in cevne.

Ravne membrane imajo:

- ploskovno in
- spiralno oblikovane module,

Cevaste membrane pa imajo:

- cevne,
- kapilarne in
- votlovlaknaste module, ki se med seboj razlikujejo po premeru membran (cevnne imajo približno premer >10 mm, kapilarne od 0,5 do 10,0 mm, votlovlaknaste pa <0,5 mm).

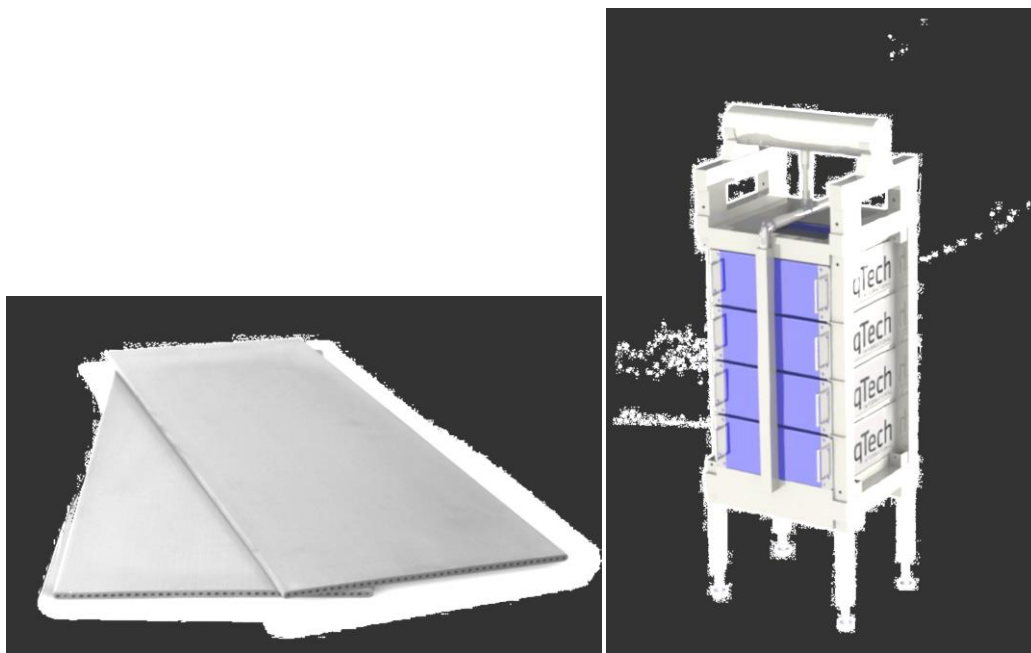
V praksi so sistemi sestavljeni iz večjega zaporedja modulov. Moduli se izbirajo glede na vrsto separacije, zmožnost čiščenja, vzdrževanja in delovanja, trdnost sistema, merilo in možnost zamenjave membrane.

2.2.2.2.2.1 Ploskovni moduli

Ploskovni modul je sestavljen iz dveh vzporednih membran med katerima je vmesna plast. Več takih »sendvičev« se poveže v membransko površino, katera je z obeh strani obdana s končnimi ploščami, ki lahko tvorijo ploskovno-okvirni sklad. Vhodni tok vstopi v modul vzporedno z membranami, permeat pa odteče pravokotno na membrane.

Po podatkih, ki sem jih zasledila, je znašala cena membran iz celuloznega acetata okoli 120 \$/m², za necelulozne membrane za RO okoli 230 \$/m² in 140 \$/m² za polisulfonske membrane [18].

Specifična vrednost membranske površine na modularni volumen je med 600 in 1000 m²/m³ [19].



Slika 11: Primer ravnih membran v ploskovnem modulu [20]

Figure 11: Flate sheet membrane and moduls [20]

2.2.2.2.2 *Spiralni membranski modul*

V tem primeru imamo ploskovno oblikovan sistem, ki je ovit okoli centralne zbiralne cevi. Pretok gre skozi cilindrični modul, vzporedno s centralno osjo, permeat pa teče radialno proti centralni cevi.

Stroški so dokaj nizki. Nadomestne membrane, tako iz celuloznega acetata, kot polisulfonske membrane so znašale leta 1998 okoli 35 – 140 \$/m² [18].

Specifična vrednost membranske površine na modularni volumen je približno enaka kot pri ploskovnem modulu [19].

2.2.2.2.3 *Cevni modul*

Ker taki moduli niso samopodporni, vstavijo membrane v porozne cevi premerov večjih od 10 mm, ki so lahko iz nerjavečega jekla, keramike ali plastike. Običajno je takih cevi od 4 do 8. Membrane so večinoma keramične. Vtočna raztopina teče skozi središče cevi, permeat pa odteka pravokotno na središčne cevi skozi porozni del.

Stroški cevni modulov zelo nihajo in sicer stane zamenjava membran iz celuloznega acetata, polisulfonskih ali kompozitnih, od 100 do 800 \$/m² [18].

Specifična vrednost membranske površine na modularni volumen je relativno nizka in sicer manj kot 300 m²/m³ [19].



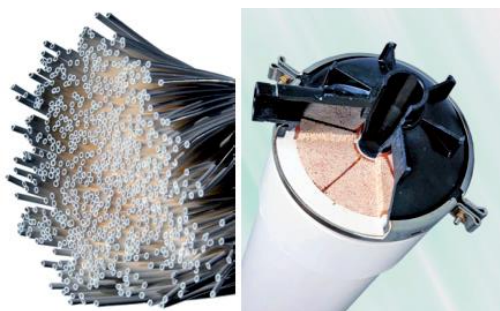
Slika 12: Primer cevnega modula [21]

Figure 12: Tubular membrane modul [21]

2.2.2.2.4 Kapilarni modul

Kapilarni moduli so sestavljeni iz velikega števila kapilar, ki so na koncih zgoščeni s poliuretanom, umetno smolo ali silikonsko gumo.

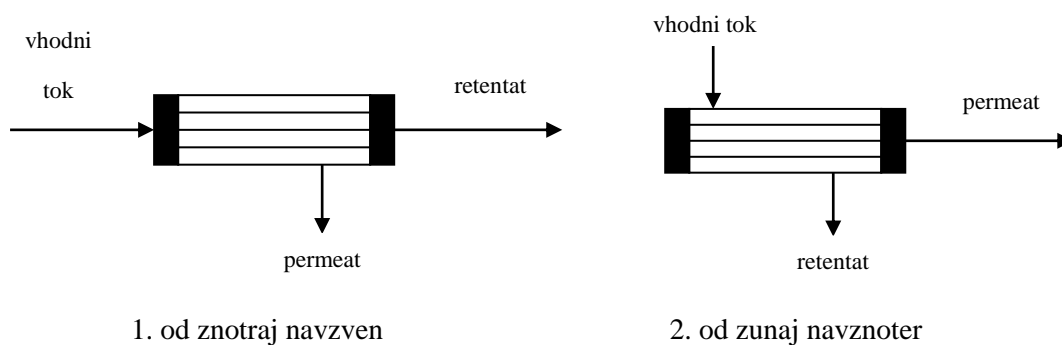
Kapilarne membrane so samopodporne.



Slika 13: Kapilarna vlakna iz PES v modulu [22]

Figure 13: Hollow fibre modules from PES fibres [22]

Obstajata dve možnosti postavitve modula.



Slika 14: Prikaz modula: 1. »inside-out« ali vtok skozi cev ter 2. »outside-in« ali vtok skozi ogrodje

Figure 14: Demonstration of membranal modul: 1. inside-out and 2. outside-in

Za katero možnost se bomo odločili je odvisno od tlaka, znižanja tlaka, razpoložljivega tipa membran itd.

2.2.2.2.5 *Votlovlaknasti modul*

Pri votlovlaknastih modulih je oblika modulov enaka kot pri kapilarnih, razlika je v dimenzijah.

Zamenjava membran je relativno draga, saj poškodba ene same membrane od 50 do 3000, zahteva zamenjavo celega vložka membran. Stroški 7,5 cm industrijskega vložka membran znašajo okoli 700 \$, neodvisno od površine. Zamenjalni stroški pa znašajo od 230 do 350 \$/m² [18].

Ker je struktura takega modula gostejša, lahko specifična vrednost membranske površine na modularni volumen doseže vrednost do 300000 m²/m³ [19].

Take module uporabljamo v primeru, ko je vtočna raztopina relativno čista (pervaporacija), za razsoljevanje morske vode (seveda mora biti voda zelo učinkovito predobdelana).

Trenutno je cena membranske tehnologije še vedno draga, vendar cena membran pada. Cena kvadratnega metra membran za mikro- in ultrafiltracijo znaša od 80 \$ do 10 \$, za nanofiltracijo in reverzno osmozo pa od 15 \$ do 10 \$ [23].

2.2.2.2.3 *Zamašitev membran in čiščenje*

Pretok raztopine skozi membrano je časovno odvisen – pretok se pogosto znižuje s časom. Do zmanjševanja pretoka lahko prihaja zaradi različnih vzrokov, npr. zaradi koncentracijske polarizacije, adsorpcije, nastajanja sloja gela, zamašitve por.

Splošna enačba za pretok skozi membrano:

$$\text{pretok} = \frac{\text{sila}}{\text{viskoznost} \cdot \text{skupna upornost}} \quad (17)$$

Za mikrofiltracijo, ultrafiltracijo, nanofiltracijo in reverzno osmozo zapišemo enačbo 17 kot [17]:

$$J = \frac{\Delta P}{\eta \cdot R_{\text{tot}}} \quad (18)$$

J – pretok, [L/s]

ΔP – sprememba tlaka, [Pa]

η – dinamična viskoznost, [Pa·s]

R_{tot} – skupna upornost, [m⁻¹]

K skupni upornosti lahko prištejemo upornost membrane – R_m (v idealnem primeru je prisotna le ta upornost), do katere pride, ker se na membrani zadržuje določena količina delcev in se tu akumulira. Zaradi tega nastane blizu membrane sloj z visoko koncentracijo delcev – koncentracijska upornost polarizacije, R_{cp} . Z dodatnim večanjem koncentracije molekul na membrani nastane sloj gela – R_g . Pri poroznih membranah lahko pride tudi do prodiranja delcev v membrane in zamašitve njenih por – R_p .

Takim upornostim se lahko izognemo na različne načine, z raznimi napravami, ki povzročajo turbulenco (statično mešalo, različne ovire), z uporabo utripajočega toka, s postavitvijo membran ali površin vzporednih z membrano, ki vibrirajo ali rotirajo.

Zamašitev por povzroči nenehen padec pretoka; t.j. ireverzibilno nalaganje delcev, koloidnih snovi, emulzij, suspenzij, makromolekul, soli, ... Pore lahko mašijo organske usedline (makromolekule, biološke snovi itd.), anorganske usedline (kovinski hidroksidi, kalcijeve soli itd.), posebni delci.

Zamašitev lahko zapišemo z modelom zaporednih upornosti:

$$J = \frac{\Delta P}{\eta \cdot (R_{tot} + R_c)} \quad (19)$$

J – pretok, [L/s]

ΔP – sprememba tlaka, [Pa]

η – dinamična viskoznost, [Pa·s]

R_{tot} – skupna upornost, [m^{-1}]

R_c – skupna upornost prekrivnega sloja, [m^{-1}]

Raztopljeni delci tvorijo sesedeni sloj konstantne koncentracije. R_c dobimo po enačbi 20:

$$R_c = l_c + r_c \quad (20)$$

R_c – skupna upornost prekrivnega sloja, [m^{-1}]

r_c – specifična upornost sloja, [$mm^2 \cdot m^{-1}$]

l_c – debelina sloja, [m]

Specifična upornost je po vsej debelini sloja konstantna. Debelina prekrivnega sloja znaša nekaj μm , torej nastane od 100 do 1000 slojev makromolekul (odvisno od vrste raztopljenih delcev in predvsem od delovnega tlaka in časa).

Zamašitev je pogosta pri mikrofiltracijskih in ultrafiltracijskih procesih; razlog so porozne membrane in lastnosti raztopine, ki jo vodimo na membrane. Do zamašitve ne prihaja le znotraj por, temveč se lahko zamašijo tudi pretočni kanali (ko uporabljamo votla vlakna ali spiralne konfiguracije).

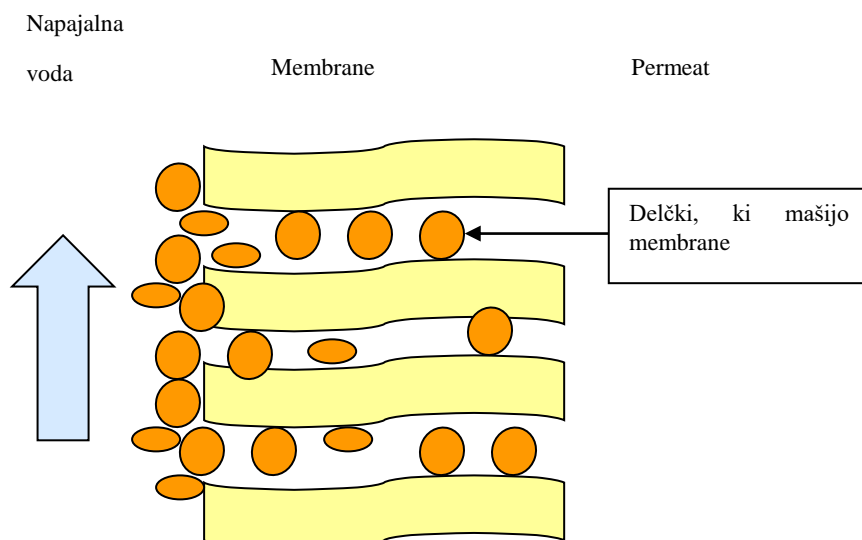
Metode za zmanjšanje zamašitev:

- Predhodna obdelava vhodne raztopine – toplotna obdelava, uravnavanje pH, dodajanje kompleksantov, kloriranje, adsorpcija na aktivno oglje, kemično čiščenje, mikrofiltracija in ultrafiltracija.
- Zamašitev se lahko zmanjša z ozko porazdelitvijo velikosti por. Če vtočna raztopina vsebuje negativno nabite koloidne delce, se lahko zamašitvi izognemo z negativno nabitimi membranami.
- Z zmanjšanjem koncentracijske polarizacije – s povečanjem koeficienta masnega prenosa (visoke hitrosti vtokov) in z membranami z nižjimi pretoki. Zamašitev se lahko zmanjša tudi z uporabo različnih turbulentnih pospeševalcev.

Vseeno pa membrane moramo čistiti:

- hidravlično čiščenje: uporabno edino pri membranah za mikrofiltracijo in ultrafiltracijo, kjer čistimo s povratnim tokom ali izmeničnim večanjem in manjšanjem pritiska ali s spreminjanjem smeri toka raztopine;
- mehansko čiščenje: uporabno predvsem pri cevnih modulih, poteka z uporabo gobastih ali penastih kroglic;
- kemično čiščenje: s kislinami, alkalijami, detergenti, kompleksanti, dezinfekcijskimi sredstvi, s sterilizacijo s paro ali plinom;
- električno čiščenje: na elektroprevodne membrane učinkujemo z električnim poljem, zato se delci in molekule z nabojem premikajo v smeri električnega polja.

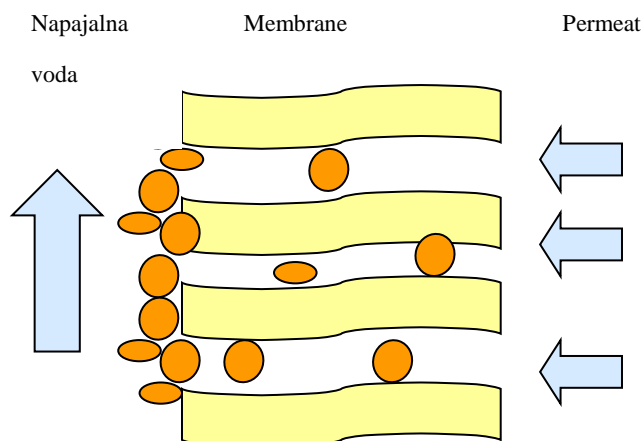
Forward flush ali izpiranje s sprednje strani se uporablja, ko se membrane spirajo z napajalno vodo ali permeatom s sprednje strani (Slika 15). Hitrost te »izpiralne« vode je med čiščenjem večja, zato prihaja do turbulence in delci, ki so se naložili na membrane, se odstranijo. Žal ta postopek ne more odstraniti delcev, ki so se absorbirali v pore membran.



Slika 15: Spiranje membran s sprednje strani z napajalno vodo ali permeatom

Figure 15: Forward flush of membranes

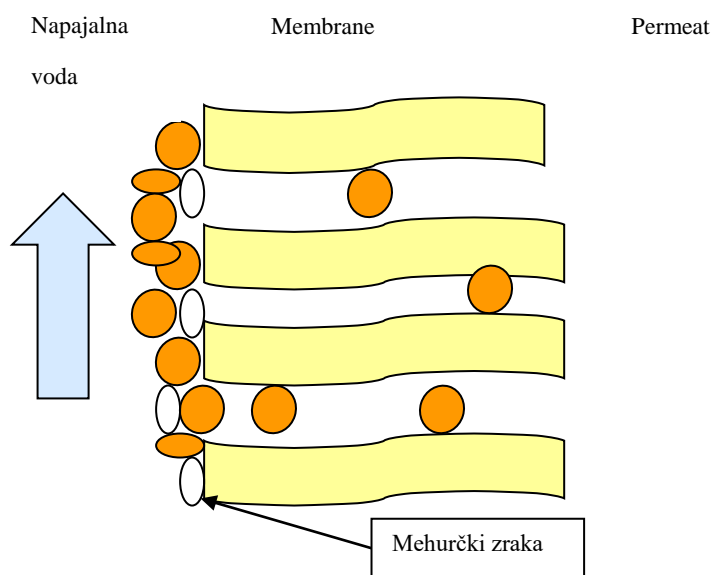
Backward flush ali čiščenje s povratnim tokom je nasprotno procesu filtriranja. S pomočjo tlaka se permeat (ki je očiščen vsakršnih primesi) usmeri na stran, kjer teče napajalna voda, pri tem se uporabi dvojni fluks, kot se je uporabil med filtracijo. Pri tem načinu se pore membran sperejo od znotraj navzven (Slika 16).



Slika 16: Čiščenje membran s povratnim tokom od znotraj ven

Figure 16: Backward flush of membranes

Izpiranje z zrakom ali zrak/voda izpiranje je v bistvu spiranje s sprednje strani, le da v tem primeru v napajalno črpalko dovajamo tudi zrak. Ker je uporabljen zrak (hitrost vode ostaja enaka), nastajajo mehurčki zraka, kar povzroči nastajanje večje turbulence in s tem boljših pogojev za čiščenje membran (Slika 17). Prednost tega postopka pred enostavnim spiranjem s sprednje strani je manjša uporabljena kapaciteta črpalke.



Slika 17: Izpiranje z zrakom ali zrak/voda izpiranje

Figure 17: Air flush or air/water flush

2.2.2.3 Mikrofiltracija

Mikrofiltracija (MF) je fizikalni komercialni proces pripravljen za uporabo v cilindrični ali modularni obliki, ki lahko odstrani delce velikosti 0,005 – 5 μm , torej se uporablja za filtriranje emulzij in suspenzij. Membrane so različnih oblik: cevne, kapilarne, iz votlih vlaken in spiralno navite; simetrične in asimetrične.

Membrane, ki se uporabljajo za MF, so običajno narejene iz tankega polimernega filma (organske), pore so enakih velikosti in imajo veliko gostoto razporeditve (75 – 80 %), ali iz anorganskih materialov (keramika, kovina, steklo). Visoka gostota omogoča nizek hidrodinamični upor in visoke pretoke. Za izdelavo polimernih membran se uporabljajo različni postopki [19]:

- **Sintranje:**
Ta postopek vključuje stiskanje delčkov točno določene velikosti in nato segrevanje do neke visoke temperature. Z ustrezno določitvijo temperature specifičnega materiala dosežemo, da medprostorji med delčki izginejo in tako nastane porozna struktura. Velikost por je odvisna od velikosti delčkov in porazdelitve velikosti delčkov, vendar pa je velikost 0,1 μm in več. Poroznost membran je relativno nizka, običajno od 10 do 20 % za polimere in celo do 80 % za kovinske membrane. Ta postopek se uporablja tudi za izdelavo keramičnih, ogljikovih in steklenih membran.
- **Raztezanje:**
Postopek temelji na tem, da vroč polimerni film pri temperaturi 320 $^{\circ}\text{C}$ zelo hitro raztezamo v eni smeri. Sledi toplotna obdelava pri še višji temperaturi, ki ustvari kristalino strukturo in posledično ima membrana višjo mehansko trdnost. Membrane imajo visoko trdnost in poroznost, vendar so debeline takih membran od 12 do 75 μm in zato potrebujemo še ustrezen substrat, ki zagotavlja zadostno trdnost membran.
- **Jedkanje:**
Ta postopek je sestavljen iz dveh faz. Med prvo fazo tanek polimerni film navijamo pri visoki hitrosti ter ga »obstreljujemo« z ioni argona. Sledi obdelava z agresivnimi kemikalijami (npr. natrijev hidroksid), ki naredijo čiste, cilindrične pore. Prva faza vpliva na gostoto por (z uravnavanjem hitrosti filma), faza jedkanja pa vpliva na premer por (s spremembo časa, ki je film potopljen v kopeli z agresivnimi kemikalijami). Ker so take membrane simetrične, je njihova odpornost na tok vode proporcionalna debelini membrane, zato če želimo doseči primerljive flukse, morajo te membrane biti tanjše kot asimetrične mikroporozne membrane.
- **Fazna inverzija:**
S tem postopkom lahko izdelamo večino polimernih membran. V prvi stopnji pripravimo polimer raztopljen v topilu, ki lahko vsebuje določene aditive in ki ga nato porazdelimo na ustrezen raven nosilec (če delamo ploskovne membrane). Tako pripravljen polimerni film prenesemo v kopel, običajno je to voda, v kateri se polimer izobori iz topila kot zelo tanek film. Kot primer naj navedem izdelavo ultrafiltracijskih membran iz celuloznega acetata, kjer je topilo acetodioksan in formamid.

Membrane iz anorganskih materialov odlikujejo boljše kemične in termične lastnosti. Take membrane so lahko homogene, asimetrične ali kompozitne. Za izdelavo takih membran je v uporabi predvsem:

- **Sintranje:** Večina keramičnih membran je narejena po tem postopku. Tako narejena plast je zelo krhka in zato so vse keramične membrane narejene kot kompoziti, kjer membrano pred sintranjem položimo na porozen substrat (npr. iz ogljika).
- Sol/gel postopek,
- Anodna oksidacija.

V Preglednici 9 so našteve nekatere kompozitne porozne anorganske membrane.

Preglednica 9: Nekatere značilnosti poroznih anorganskih membran [19]

Table 9: Some characteristics of porous inorganic membranes [19]

Membranski material	Podporni material	Premer por membrane (nm)	Oblika membrane
Ni, Au	/	>500	Cevna
Ag/Pd	/	0	Cevna
ZrO ₂	C	4	Cevna
ZrO ₂	C	4 – 14	Cevna
ZrO ₂	Kovina	Dinamičen	Cevna
ZrO ₂	Al ₂ O ₃	10	Cevna
SiC	SiC	150 – 8000	Cevna
SiO ₂ (steklo)	/	4 – 120	Kapilarno cevna
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	4 – 5000	Monolit / cevna
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	200 – 5000	Cevna
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	200 – 5000	Cevna
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	200	Cevna
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	25 – 200	Disk

/ - ni potrebno

Način, na kateri so bile membrane izdelane, ima velik vpliv na strukturo ali morfologijo posamezne membrane.

Debelina membran znaša od 10 do 150 µm.

Materiali, ki se uporabljajo za izdelavo membran so [19]:

1. Hidrofobni polimerni materiali:
 - politetra fluoretilen (PTFE, teflon),
 - polivinil denfluorid (PVDF),
 - polipropilen (PP) in polietilen (PE).

Vse te polimere odlikujejo odlična oz. dobra kemična stabilnost. Najbolj je stabilen PTFE, ki je netopen v večini običajno uporabljenih topil.

2. Hidrofilni polimerni materiali:
 - celulozni estri (CE),
 - polikarbonati (PC),
 - polisulfon/polieter sulfon (PSf/PES),
 - poliimid/polieter imid (PI/PEI),
 - alifatski poliamidi (PA),
 - polieter eterketon (PEEK).

Najbolj znani hidrofilni polimeri so derivati celuloze, kot je npr. celulozni ester (acetat, triacetat, nitrat). Celuloza je polisaharid, ki je precej kristaliničen, polimer je zelo hidrofilen, vendar ni topen v vodi. Celulozni acetat je relativno poceni hidrofilen material, ki ni nagnjen mašenju, proteini mu ne povzročajo težav. Lahko je podvržen pH v območju od 3 do 7 in temperaturi do 35 °C in je dovzeten za biološko degradacijo.

Polisulfoni se lahko uporabljajo za MF in UF membrane. Za njih je značilna dokaj dobra kemična in temperaturna (do 80 °C) stabilnost, krajši čas lahko zdržijo tudi čiščenje pri pH 1,5 – 12. Značilna je tudi kratkotrajna odpornost na oksidante (npr. klor), vendar po predolgi izpostavljenosti taka membrana izgubi svojo separacijsko sposobnost.

Podobne lastnosti, če ne celo boljše, kot polisulfonske membrane imajo membrane iz PVDF, katere lahko čistimo z bolj agresivnimi kemikalijami dlje časa.

3. Keramične membrane:

- aluminij (Al_2O_3),
- cirkonij (ZrO_2),
- titan (TiO_2),
- silicijev karbid (SiC).

Te membrane se večinoma uporabljajo v bolj specialne namene.

Večina MF procesov ni kontinuirnih, temveč potekajo po stopnjah, kjer se permeat stalno tvori med procesom, vendar pa koncentracija trdnih delcev na membrani (retentat) s časom narašča. Membrane moramo občasno izpirati z vodo ali plinom, da odstranimo delce, ki so se ujeli med porami.

Poznamo več tipov MF sistemov, ločijo se po načinu vodenja neobdelane vode na membrane oz. glede na smer toka:

- Statična filtracija (ang. *Dead-end-Filtration*) je filtracija, pri kateri napajalni tok teče pravokotno na površino membrane. Delci, ki jih membrana zadrži, povzročijo rast sloja, debelina narašča sorazmerno s količino pretečene suspenzije. Ko je plast na membrani predebela, moramo membrano sprati ali celo zamenjati.
- Dinamična filtracija (ang. *Crossflow Filtration*) je filtracija, kjer se voda dovaja vzporedno z membrano, kar zagotavlja samočiščenje in posledično daljše čase med spiranjem ali zamenjavo membran.

Z mikrofiltracijo lahko odstranimo mikroorganizme, večje koloide in manjše delce (manj kot 0,5 μm). Pogosto se uporablja za odstranjevanje patogenih organizmov, ki so odporni na kloriranje. Odstranimo lahko tudi večje bakterije, virusi se odstranijo le, če so vezani na večje delce. Obstaja velik interes, da bi MF zamenjala konvencionalne postopke obdelave pitne vode (npr. koagulacijo, flokulacijo, sedimentacijo in filtracijo).

V industriji se uporablja npr. za odstranjevanje plesni iz mošta in vina, pripravo vode za električno, kemično, farmacevtsko in živilsko industrijo, v teh primerih se odstranjujejo nereaktivni delci (npr. steklo) in alge. Mikrofiltracija lahko poteka pri vseh temperaturah. Uporablja se tudi na področju biotehnologije (membranski bioreaktorji) in biomedicinske tehnologije (plazmofereza).

Z zmanjšanjem koncentracije delcev v suspenziji, se zmanjša BPK₅, KPK in motnost tekočine.

Volumski pretok skozi mikrofiltracijske membrane opisuje Darcy-jev zakon:

$$J = A \cdot \Delta P \quad (21)$$

J – pretok skozi membrano, [L/s]

A – permeabilna konstanta, ki je odvisna od poroznosti, velikosti por, viskoznosti permeata, [l]

ΔP – sprememba tlaka, [Pa]

Ko membrano sestavljajo ravne kapilare, se uporabi Hagen–Poiseuilleva enačba, pretok je premosorazmeren gonilni sili $\Delta P/\Delta x$:

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8 \cdot \eta \cdot \tau} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (22)$$

r – polmer por, [m]

Δx – debelina membrane, [m]

η – dinamična viskoznost, [m²/s]

τ – faktor ukrivljenosti, [/]

ε – poroznost, [/]

ΔP – sprememba tlaka, [Pa]

V primeru sferičnih delcev:

$$J = \frac{\varepsilon^3}{K \cdot \eta \cdot S} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (23)$$

K – konstanta, odvisna od geometrije por, [/]

S – površina sferičnega delca na enoto volumna, [m²/m³]

Δx – debelina membrane, [m]

η – dinamična viskoznost, [m²/s]

ε – poroznost, [/]

ΔP – sprememba tlaka, [Pa]

V Preglednici 10 so predstavljeni različni načini izdelave membran in kako vplivajo na poroznost ter porazdelitev velikosti por.

Preglednica 10: Poroznost in porazdelitev velikosti por, odvisno od načina izdelave [19]

Table 10: Porosity of media and distribution of pore sizes, depending on how membranes may be produced [19]

Proces	Poroznost	Porazdelitev velikosti por
Sintranje	Nizka / srednja	Ozka / široka
Raztezanje	Srednja / visoka	Ozka / široka
Jedkanje	Nizka	Ozka
Fazna inverzija	Visoka	Ozka / široka

Če želimo doseči čim boljše delovanje mikrofiltracijskih membran, moramo zagotoviti določene strukturne parametre, npr. čim višja površinska poroznost s čim nižjo porazdelitvijo velikosti por.

Kot zanimivost naj navedem PTFE membrane Gore-tex, ki so izdelane po postopku fazne inverzije. To so hidrofobne in oleofobne membrane, ki so najbolj uporabne za mikrofiltracijo (zaradi relativno velikih por niso primerne za fino filtracijo) in se zelo uporabljajo v oblačilni in obutveni industriji, industrijskem odpraševanju, tekočinski filtraciji, bioloških čistilnih napravah, cestnih telesih, ... Zaradi hidrofobnega značaja zadržujejo vodo, čeprav imajo relativno velike pore, prepuščajo paro, zaradi oleofobnosti pa »odbijajo« nečistoče s površine [23].

2.2.2.4 Ultrafiltracija

Ultrafiltracija (UF) je podobna MF in temeljita na istem separacijskem principu (mehanizem presejanja), le da imajo membrane za ultrafiltracijo gostejši vrhnji sloj (manjša velikost por in nižja površinska poroznost) in je zato hidrodinamična upornost skozi membrane dosti večja. Z UF odstranjujemo delce velikosti od 5 do 500 nm.

Večina membran je izdelanih iz polimernih materialov, pridobljenih s fazno inverzijo. Za UF membrane se večinoma uporabljajo naslednji materiali:

- polisulfon/poli (eter sulfon)/sulfonirani polisulfon,
- poli (vinildien) fluorid,
- poliakrilonitril (in sorodni blok kopolimeri),
- celuloza (npr. celulozni acetat),
- poliimid/poli (eter imid),
- alifatski poliamid,
- polieterketon.

Poliakrilonitril se uporablja ali sam ali kot kopolimer, kateremu se doda kak drugi polimer z namenom, da se mu poveča hidrofilnost. Take membrane so odporne na številna organska topila.

Semi-kristalinični aromatski polieterketoni predstavljajo zelo uporabno skupino polimerov, katere odlikuje posebna kombinacija mehanske trdnosti, visokih modulov, hidrolitske stabilnosti, odpornosti na oksidacijo in na dokaj visoke temperature (do 250 °C) ter na organska topila kot sta toluen in tetrakloroetilen.

Poliamidne membrane so še ena pomembna skupina membran z dobrimi kemičnimi, temperaturnimi in mehanskimi obstojnostmi. Alifatski poliamidi kot so Nylon 6, Nylon 6-6 in Nylon 4-6 se uporabljajo za MF in UF.

Za določene industrijske procese se uporabljajo tudi anorganske keramične membrane (predvsem aluminijev trioksid in cirkonijev dioksid).

Membrane so zelo tanke (0,1 do 1,0 μm debeline), zato se v praksi uporabljajo vgrajene v module (50 do 250 μm debeline), ki imajo lahko cilindrično, kapilarno ali spiralno obliko. Vsak modul je sestavljen iz skupine votlih membran na katere pada neobdelana voda tangencialno, da se ne bi membrane poškodovale. Permeat preide skozi membrano, koncentrat pa se črpa v odpadni bazen. Skozi membrane prehajajo manjši delci (0,001 do 0,02 μm), medtem ko membrana večje delce zadrži.

Z UF iz raztopin ločujemo makromolekule (sladkorje, polimere) in koloidne delce (glina). Obarvanost in humidne snovi odstranimo iz pitne vode z UF, medtem ko pa makromolekule (kot so barvila) lahko ločimo kot olja.

Ultrafiltracijska tehnika se uporablja v mlečni in živilski industriji (za koncentriranje mleka in pri izdelavi sira, obnavljanju proteinov sirotke, obnavljanju krompirjevega škroba in proteinov), metalurgiji (obnavljanje barvil), tekstilstvu (indigo), usnjarstvu, industriji papirja, avtomobilski industriji (barvila) in seveda pri obdelavi vode.

UF se uporablja v številnih tekstilnih obratih [19]:

1. Tiskanje:

Pri postopku tiskanja se porabijo velike količine izpiralne vode, ki vsebujejo fine pigmente in polimerna veziva, kateri dajejo toku veliko obarvanost in BPK. Permeat, ki ga čistimo preko ultrafiltracijskih membran, ima 90 % redukcijo BPK in 100 % odstranjena barvila. Tako očiščena voda je primerna za ponovno uporabo v postopku tiskanja.

2. Postopki pranja in drgnjenja materialov:

Med tem postopkom nastaja visok BPK, izloča se veliko olj in maščob (npr. volna), ki se lahko nalagajo na dele strojev ter težkih kovin. Membrane zadržijo od 30 do 50 % olj, ki se lahko kasneje izkoristijo in znižajo količino težkih kovin na manj kot 1 ppm.

3. Barvanje:

Večina barvalnih kopeli ima tri glavne polutante – barvilo, ki predstavlja estetski problem, težke kovine, ki so vgrajene v molekule barvila in dodane soli, ki so potrebne za potek barvanja. Z UF lahko popolnoma ločimo skoraj vsa barvila: redukcijska, kislina, disperzna, direktna.

Za ločitev reaktivnih in kationskih barvil od soli uporabimo lahko NF, ki se lahko ponovno uporabi, barvila pa se odvrže.

4. Reciklacija veziva (lateksa):

Lateks je drago vezivo, ki se uporablja pri proizvodnji preprog. Uporaba UF za reciklacijo veziva je pogost postopek, ki zniža tudi BPK.

5. Reciklacija indigo barvila:

Med postopkom barvanja se le 80 % indiga veže na vlakna, ostalo barvilo se izpere. Oksidirana oblika indiga ni topna v vodi in jo lahko koncentriramo na UF membranah. Koncentrat lahko pomešamo s čistim indigom, ga reduciramo in ponovno uporabimo za barvanje.

6. Mehčanje vode:

NF je odlična zamenjava pri mehčanju vode za ionsko izmenjavo. Velikokrat uporabijo NF za mehčanje, razbarvanje ter odstranitev bakterij in virusov iz pitne vode.

Pretok topila skozi porozno membrano opiše Kozeny–Carmanova enačba [24]:

$$J = \frac{\varepsilon^3}{K \cdot \eta \cdot S^2 \cdot (1 - \varepsilon)^2} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (24)$$

K – konstanta, odvisna od geometrije por, [/]

S – površina sferičnega delca na enoto volumna, [m²/m³]

Δx – debelina membrane, [m]

η – dinamična viskoznost, [m²/s]

ε – poroznost, []

ΔP – sprememba tlaka, [Pa]

Poroznost, viskoznost, gonilna sila in pretok imajo enake enote kot pri Hagen–Poiseuillevi enačbi. K je funkcija oblike por in faktorja ukrivljenosti in S je specifična površina [24].

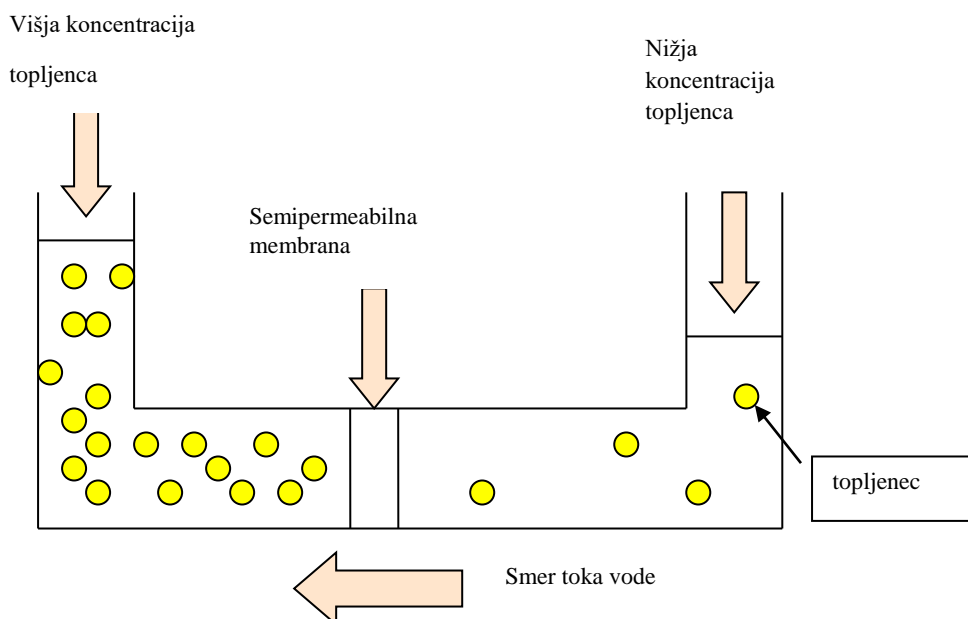
Pretok skozi ultrafiltracijsko membrano je podoben kot pri mikrofiltraciji in je direktno proporcionalen uporabljenemu tlaku.

2.2.2.5 Reverzna osmoza

Pri reverzni osmozi (RO) se uporablja semipermeabilna membrana, ki pa nasprotno od MF in UF, nima por; separacija poteče zaradi difuzije preko membrane. Membrana deluje kot selektivna meja, ki odstranjuje nezaželene primesi, kot so npr. soli (zadržijo od 96 do 99 % NaCl [25]), iz vode.

Princip delovanja osmoze

S semipermeabilno membrano razdelimo neko posodo na dva dela in v en predel vstavimo slano vodo ter v drugega čisto vodo. Dve tekočini z različnima koncentracijama znotraj enakega sistema bosta težili, da dosežeta ravnotežje (t.j. enako koncentracijo) na obeh straneh membrane. Seveda je edini način, da to dosežeta, prehod čiste vode preko membrane in redčenje slane vode. Osmoza je torej premikanje vode (ali katerega drugega topila) skozi semipermeabilno membrano iz manj koncentrirane raztopine v bolj koncentrirano. Ta princip je prikazan na Sliki 18.



Slika 18: Princip delovanja osmoze

Figure 18: Principles of osmosis

Gonilna sila pri osmozi je razlika hidrostatičnih tlakov; proces se zaustavi, ko se izenači tlak na obeh straneh membrane. Razlika v tlakih, ki omogoča potek osmoze, se imenuje **osmotski tlak**.

Osmotski tlak ψ raztopine se izračuna:

$$\Psi = 1,12 (T + 273) \sum m_i \quad (25)$$

Ψ - osmotski tlak, [Pa]

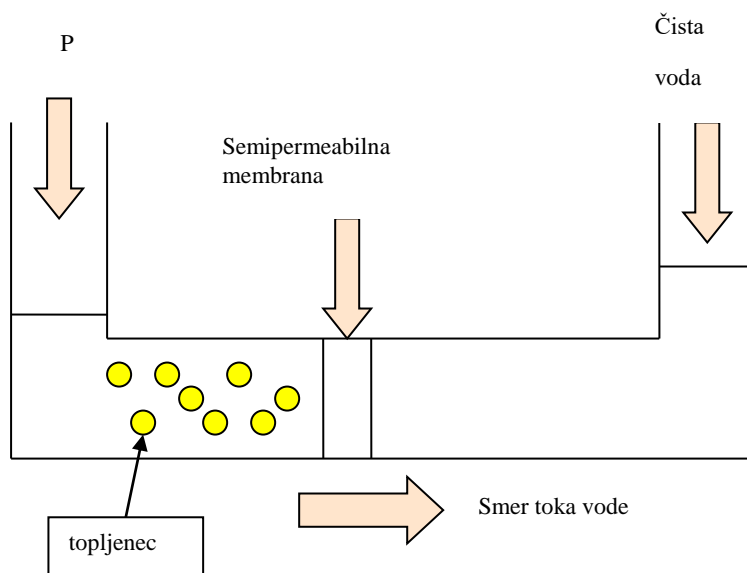
T – temperatura, [° C]

$\sum m_i$ - vsota molarnosti ionskih in neionskih sestavin raztopine, [/]

Princip delovanja reverzne osmoze

Reverzna osmoza je nasprotna naravnemu toku osmoze. Pri procesih čiščenja vode ni cilj razredčiti slane raztopine, temveč ločiti čisto vodo od soli in drugih primesi. Ko je naravni tok osmoze obrnjen v nasprotno smer, potiskamo vodo iz bolj slane raztopine z uporabo tlaka v nasprotno smer – od tod je nastal izraz reverzna osmoza.

Princip delovanja reverzne osmoze je prikazan na Sliki 19.



Slika 19: Shema delovanja reverzne osmoze

Figure 19: Principles of reverse osmosis

P - tlak

Proces reverzne osmoze ne more potekati zelo dolgo, saj se na membrani nabirajo soli oz. druge primesi (npr. kovinski ioni), membrana se maši in če želimo, da proces še naprej poteka, morajo biti uporabljeni vedno večji tlaki, ki silijo vodo, da teče preko membrane. Da bi se izognili problemu zamašitve membrane, so tok vode razdelili v dva dela – en tok vode se čisti, drugi tok pa se uporablja, da spere delce, ki se naberejo na membrani.

Membrane za reverzno osmozo so večinoma izdelane iz acetata in triacetata celuloze ter poliamida. Sestavljene so iz številnih tankih plasti, ki so povezane skupaj in zvite v spiralno konfiguracijo okoli nekega plastičnega tulca. Take membrane so tudi znane kot TFC (ang. *Thin Film Composite*) membrane.



Slika 20: Primer TFC membrane v posebnem modulu [26]

Figure 20: Spiral – wound reverse osmosis module [26]

Izvedba membran je zelo odvisna od kvalitete surove vode. Življenjsko dobo membran podaljšamo, če npr. s predpostopkom odstranimo klor z aktivnim ogljikom, železo odstranimo z uporabo membranskega filtra iz kataliziranega manganovega dioksida, ki oksidira železo v netopno obliko, katerega nato lahko odstranimo z enostavnim vlaknatim filtrom.

Kot sem že zapisala selektivnost membrane za dano raztopino izrazimo z retenzijo (zadrževanje):

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (26)$$

R – retenzija, [%]

c_f – koncentracija raztopljene snovi na vtoku, [mol/L]

c_p – koncentracija raztopljene snovi v permeatu, [mol/L]

Z naraščanjem tlaka narašča tudi selektivnost, saj pada koncentracija raztopine v permeatu. Mejni primer R_{\max} je dosežen, ko velja $\Delta P \rightarrow \infty$.

Izbira materiala ima neposreden vpliv na separacijsko učinkovitost - membrana mora imeti visoko afiniteto do topila (voda) in nizko afiniteto do raztopljene snovi.

Reverzna osmoza se lahko uporablja za čiščenje topil (produkt je permeat) in koncentriranje raztopin (produkt je retentat) [11].

Reverzna osmoza je idealna za odstranitev večine anorganskih in organskih delcev velikosti 0,2 do 10 nm. Kovine, predvsem aluminij, baker, nikelj, cink in svinec, se odstranijo od 94 do 98 %. Odstranimo lahko tudi od 85 do 90 % vseh organskih komponent. Odstranitev nitrata je le 60 do 75 %, zato uporabimo še ionsko izmenjavo ter tako odstranimo do 99 % nitrata. Namestitev ionsko izmenjevalnega sistema poveča kapaciteto RO do desetkrat. Reverzna osmoza se tudi uporablja pri pripravi vode za živilsko industrijo in elektronsko industrijo, za pripravo vode za kemično in papirno industrijo, ...[11]

Do nevšečnosti prihaja zaradi prevelikih tlakov, ki se lahko gibajo od 600 do 10^4 kPa, ali mikrobnе degradacije membranskega materiala, kar povzroča poškodbe membran in napake v postopku.

2.2.2.6 Nanofiltracija

Nanofiltracija (NF) je proces, ki je podoben RO, gonilna sila je tudi razlika tlakov, membrane so sposobne tako fizikalnega mehanskega precejanja kot tudi difuzijskega transporta, kar omogoča razvoj tankega filma membrane, ki ni iz celuloze. Za razliko od RO, NF poteka pri nižjih tlakih (500 – 2000 kPa), pretok permeata (fluks) pa je dosti večji. Čeprav je kvaliteta permeata slabša kot pri RO, se NF uporablja tam, kjer UF ni zadosti učinkovita.

NF se uporablja za odstranjevanje delcev velikosti od 0,5 do 5 nm (dvovalentni ioni (Ca^{2+} , Mg^{2+})), obarvanosti, TOC (celotni organski ogljik), huminskih kislin in organskih molekul [11].

Membrane, ki se uporabljajo za NF, so narejene iz celuloznega acetata in aromatskih poliamidov. Divalentne ione odstranijo z 95 % učinkovitostjo, monovalentne pa s približno 40 % učinkovitostjo. NF ni učinkovita pri odstranjevanju organskih snovi z majhno molekulsko težo, kot je npr. metanol [11].

V Preglednici 11 so predstavljene retenzijske lastnosti membran za nanofiltracijo in reverzno osmozo.

Preglednica 11: Primerjava retenzijskih lastnosti [11]

Table 11: Comparison of retention efficiency [11]

Raztopljena snov	Učinkovitost, [%]	
	RO	NF
Monovalentni ioni (Na, K, Cl, NO_3)	> 98	< 50
Divalentni ioni (Ca, Mg, SO_4 , CO_3)	> 99	> 90
Bakterije in virusi	> 99	< 99
Mikrodelci	> 90	> 50
Makrodelci	0 - 99	0 - 50

2.2.2.7 Elektrodializa

To je elektro-membranski proces, pri katerem se zaradi električnega potenciala ioni prenašajo preko membrane iz ene raztopine v drugo.

ED se lahko uporablja za številne separacijske postopke, kot so npr.:

- separacija in koncentracija soli, kislin in baz iz vodnih raztopin,
- separacija in koncentracija monovalentnih ionov iz večvalentnih komponent,
- separacija ionov iz nenabitih molekul.

ED membrane so običajno narejene iz sulfoniranega polistirena in običajno so to ploskovne membrane, ki vsebujejo okoli 30 do 50 % vode. Membrane naredijo tako, da se na nosilni material vgradijo polimeri, ki so anionskega značaja in polimeri, ki imajo kationski značaj [11].

Sistem membran je sestavljen iz dveh vrst membran – kationske in anionske, ki so umeščene v električno polje. Posledica transporta ionov preko membrane je povečanje ionov v nekaterih celicah in zmanjšanje koncentracije ionov v drugih [11].

ED se uporablja za pripravo pitne vode iz morske in brakične vode, za pripravo ultra čiste vode, pri razsoljevanju sirotke, ... V zadnjih letih so zabeležili okoli 15 % rast ED industrij in v

prihodnje vidijo možnost uporabe elektrodialize pri obdelavi radioaktivnih odpadnih voda (z uporabo membran, ki so odporne na radiacijo), pri izločanju kislin iz sadnih sokov, pri reciklaciji težkih kovin, pri pH kontroli brez dodatka kislin ali baz, itd [11].

2.2.2.8 Plinska separacija

Plinska separacija je proces, ki predstavlja konkurenco nekaterim tradicionalnim postopkom separacije, kot je npr. adsorpcija. Prednost tega separacijskega procesa je v kompaktnosti, majhni teži, enostavno vzdrževanje (ni gibajočih se delov), nizki porabi energije in nizki ceni, ...

Membrane so narejene iz polimerov in kopolimerov v obliki tankih filmov ali votlih vlaken.

Različni plini prehajajo preko določenih membran z bistveno različnih hitrostih, kar omogoča delno separacijo. Hitrost prehoda je sorazmerna razliki tlakov preko membrane in obratno sorazmerna debelini membrane. Hitrost prehajanja je ravno tako sorazmerna topnosti plina v membrani in difuzivnosti plina preko membrane. Gonilna sila tega procesa sta hidrostatični tlak in gradient koncentracije [11].

Plinska separacija se uporablja za separacijo in regeneracijo vodika, čiščenje amonijaka, pri proizvodnji dušika, pri odstranitvi vodika iz zraka, ...

V prihodnje naj bi se uporabljala za bogatitev zraka z N_2 , za povrnitev helija, dehidracijo naravnih plinov itd.

2.2.2.9 Pervaporacija

To je membranski proces za ločevanje tekočin, ki se med seboj mešajo. Pri tem gre za absorpcijo ene izmed komponent tekočine na membrano, difuzijo te komponente preko membrane in evaporacijo v obliki pare permeata v posebni predel na drugi strani membrane. Pervaporacija se razlikuje od vseh drugih membranskih procesov ravno zaradi te spremembe agregatnega stanja. Transport preko membran zagotavlja gradient tlaka pare preko membrane. Membrane so običajno iz poliakrilonitrila [11].

Pervaporacija je zelo učinkovita pri separaciji snovi, ki so z drugimi, bolj konvencionalnimi tehnikami, težje ločljive (npr. separacija mešanice katere komponente imajo podobno temperaturo vrelišča). Uporablja se tako za separacijo mešanice etanol–voda, regeneracijo topila, separacijo produktov, ki so občutljivi na segrevanje itd.

Prednosti tega postopka so:

- učinkovita in ekonomična separacija mešanic, katerih komponente se malo razlikujejo v temperaturi vrelišča ter azeotropnih mešanic,
- modularni dizajn membran,
- nobenih dodatkov za separacijo azeotropnih mešanic,
- manjši stroški v primerjavi s konvencionalnimi sistemi.

2.2.3 Primerjava učinkovitosti in pogostosti uporabe adsorpcijo in membransko filtracijo pri razbarvanju industrijskih odpadnih voda

2.2.3.1 Splošne zahteve

Preden izpustimo odpadno vodo v vodotoke, mora po slovenskih zakonih le-ta izpolnjevati določene omejitve. Mejne vrednosti pri izpustu industrijskih odpadnih voda iz tekstilne industrije so prikazane v Preglednici 12.

Preglednica 12: Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadne vode iz naprav za proizvodnjo, predelavo in obdelavo tekstilnih vlaken [27]

Table 12: Slovenian regulations about maximal valuables of wastewaters from textile industry [27]

Parameter	Enota	Mjerne vrednosti izpusta za	
		VODOTOKE	KANALIZACIJE
1. SPLOŠNI PARAMETRI			
Temperatura	° C	30	40
Neraztopljene snovi	mg/L	80	(a)
Usedljive snovi	mg/L	0,5	10
pH vrednost		6,5-9,0	6,5-9,5
Obarvanost: pri 436 nm pri 526 nm pri 620 nm	m ⁻¹	7,0 5,0 3,0	(b)
2. BIOLOŠKI PARAMETRI			
Strupenost		3	ni omejitve
Biološka razgradljivost	%	ni omejitve	(c)
3. ANORGANSKI PARAMETRI			
Bor ! (B)	mg/L	1,0	10,0
Aluminij (Al)	mg/L	3,0	(d)
Arzen ! (As)	mg/L	0,1	0,1
Baker ! (Cu)	mg/L	0,5	0,5
Barij ! (Ba)	mg/L	5,0	5,0
Cink ! (Zn)	mg/L	2,0	2,0
Kadmij ! (Cd)	mg/L	0,1	0,1
Kobalt ! (Co)	mg/L	1,0	1,0
Kositer ! (Sn)	mg/L	2,0	2,0
Celotni krom ! (Cr)	mg/L	0,5	0,5
Šestvalentni krom ! (Cr)	mg/L	0,1	0,1
Nikelj ! (Ni)	mg/L	0,5	0,5
Srebro ! (Ag)	mg/L	0,1	0,1
Svinec ! (Pb)	mg/L	0,5	0,5
Železo (Fe)	mg/L	2,0	(d)
Živo srebro ! (Hg)	mg/L	0,01	0,01
Se nadaljuje...			

...nadaljevanje Preglednice 12			
Prosti klor ! (Cl ₂)	mg/L	0,2	0,5
Celotni klor ! (Cl ₂)	mg/L	0,5	1,0
Amonijev dušik (NH ₄ ⁺)	mg/L	10	(e)
Nitritni dušik !	mg/L	1,0	10
Nitratni dušik	mg/L	(f)	ni omejitve
Celotni cianid (CN)	mg/L	0,5	10
Prosti cianid ! (CN)	mg/L	0,1	0,1
Fluorid (F)	mg/L	10	20
Klorid (Cl)	mg/L	(g)	ni omejitve
Celotni fosfor (P)	mg/L	2,0 (1,0 (h))	ni omejitve
Sulfat (SO ₄)	mg/L	(f)	(e)
Sulfit (SO ₃)	mg/L	1,0	10
Sulfid (S)	mg/L	0,1	1,0
4. ORGANSKI PARAMETRI			
Kemijska potreba po kisiku - KPK	mg/l	120	ni omejitve
Biokemijska potreba po kisiku - BPK ₅	mg/L	25	ni omejitve
Celotni organski ogljik –TOC	mg/L	30	ni omejitve
Lahkohlapni aromatski ogljikovodiki, BTX!	mg/L	0,1	1,0
Adsorbiljivi organski halogeni, AOX !	mg/L	0,5	0,5
Vsota anionskih in neionskih tenzidov	mg/L	1,0	(a)
Fenoli !	mg/L	0,1	10
Celotni ogljikovodiki (mineralna olja) !	mg/L	10	20
Težko hlapne lipofilne snovi (maščobe, mineralna olja...)	mg/L	20	(a)
Lahkohlapni klorirani ogljikovodiki, LKCH ! (i)	mg/L	0,1	0,1
PAH (j)	mg/L	0,000001	ni omejitve
Polarna organska topila (k)	mg/L	(l)	(m)

Parameter z oznako ! je s to uredbo določen kot nevarna snov.

- a) mejne koncentracije neraztopljenih snovi, težkohlapnih lipofilnih snovi in tenzidov v industrijski odpadni vodi so določene s koncentracijo, ki nima več vpliva na kanalizacijo ali čistilno napravo,

- b) mejna vrednost obarvanosti je določena z vrednostjo obarvanosti iz čistilne naprave, ki ne presega mejne vrednosti za iztok v vode,
- c) pri običajnem razredčevanju odpadne vode na čistilni napravi mora biti stopnja biološke razgradljivosti (KPK ali TOC) najmanj 80 % stopnje razgradnje odpadnih vod na čistilni napravi,
- d) mejna vrednost je določena preko mejne vrednosti za usedljive snovi,
- e) na čistilnih napravah z zmogljivostjo manjšo od 2000 PE znaša mejna vrednost 100 mg/L, za zmogljivost enako ali večjo od 2000 PE pa je mejna vrednost 200 mg/L,
- f) mejno vrednost določimo z enačbo:

$$MVK = 0,3 \cdot MVK_r \cdot Q_v / Q$$
MVK – mejna vrednost koncentracije nitratnega dušika oz. sulfatov za odvajanje odpadne vode neposredno v vode, (mg/L),
MVK_r - mejna vrednost koncentracije nitratnega dušika oz. sulfatov za površinsko vodo prvega kakovostnega razreda, ki za nitratni dušik znaša 5 mg/L in za sulfate 150 mg/L,
Q_v – srednji nizki pretok vodotoka, [L/s],
Q – največji 6-urni povprečni pretok odpadne vode, ki se odvaja v vodotok pri polni obremenitvi vira onesnaženja, [L/s].
- g) mejna vrednost je določena posredno s strupenostjo,
- h) velja za odvajanje vod v vode na občutljivem območju v skladu s predpisom, ki ureja emisije emisijo snovi pri odvajanju odpadnih vod iz komunalnih čistilnih naprav,
- i) policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH), PAH so značilen parameter naftnih derivatov, mejno vrednost predstavlja meja določanja,
- j) alifatski klorirani ogljikovodiki z vreliščem do 150 °C,
- k) topila, ki se z vodo povsem ali delno mešajo ter so biološko razgradljiva,
- l) mejna vrednost je določena posredno z vrednostjo KPK,
- m) mejna vrednost je enaka koncentraciji, ki predstavlja 90 % topnosti te snovi v vodi, največ 5000 mg/L.

Tekstilna industrija je ena od večjih porabnikov sveže vode, ki ustvarja tudi velike količine odpadne vode. V grobem delimo odpadno vodo iz tekstilnih obratov na tri različne tokove:

- **Odpadna voda**, ki nastane **med pripravo tekstilij**: taka voda lahko vsebuje manjša vlakna, škrobila zaradi postopka razškrabljanja, belila (bombažna vlakna belimo z natrijevim hipokloridom, natrijevim kloridom, vodikovim peroksidom), NaOH iz postopka mercerizacije (zaradi postopka mercerizacije bombažna vlakna nabreknejo, zavoji na vlaknih se izravnavajo, posledično se na vlakno veže tudi do 20 % več barvila in ima višji lesk).
- **Odpadna voda**, ki izhaja **iz postopka barvanja ali tiskanja**: med tema postopkoma nastaja odpadna voda po barvanju, izpiranju ter naknadnih obdelav.
- **Odpadne vode postopkov mehčanja vode**, iz kotlov za segrevanje vode, itd.

Čiščenje odpadne vode iz tekstilne industrije vključuje številne postopke, ki se med seboj dopolnjujejo:

- S koagulacijo, sedimentacijo in flokulacijo čistimo organska barvila, pigmente in netopna barvila (žveplova, disperzna in redukcijska barvila).
- Degradacija stabilnih komponent z različnimi oksidacijsko/redukcijskimi tehnikami:
 - Oksidacijske snovi kot so kalcijev hipoklorit, vodikov peroksid in ozon lahko z razgradnjo barvila dosežejo visoko stopnjo razbarvanja.
 - Kemična redukcija azo barvil povzroči prekinitev azo vezi, pri tem nastanejo amini, ki se lažje obdelujejo med biološkim čiščenjem in med čiščenjem z aktivnim ogljikom.
- Biološko čiščenje:
 - Aerobno

Tekstilne odpadne vode so le delno biorazgradljive – okoli 50 % barvil se odstrani z biodegradacijo in adsorpcijo na lebdeče blato, odstranitev KPK znaša 70 %. Kombinacija fizikalno–kemičnih in bioloških procesov naj bi odstranila do 85 % KPK [28].

- Anaerobno

Na ta način s prelomom azo vezi odstranimo tudi do 90 % obarvanosti z azo barvili.

- Adsorpcija:
Aktivni ogljik se uporablja kot zaključni korak pri odstranjevanju barvil in KPK. Tako odstranimo okoli 90 % kationskih in kislih barvil, ter okoli 40 % žveplovih, disperznih in reaktivnih barvil [28].
- Čiščenje z aktivnim ogljikom v obliki prahu:
Ogljik, ki ga dodamo k aktivnemu blatu, je zelo učinkovit pri zmanjševanju BPK, KPK in obarvanosti.

V Preglednici 13 so prikazane tipične vrednosti parametrov, ki jih dosežemo z različnimi postopki čiščenja.

Preglednica 13: Zmanjšanje parametrov onesnaženja z različnimi postopki čiščenja, učinkovitost izražena v % [28]

Table 13: Removal efficiency with different wastewater treatments, efficiency in % [28]

Proces	Biološko čiščenje			Filtracija	Delna oksidacija	Membranski sistemi		
	Primarna sedimentacija	Aeracija	Celokupno (prim. sedimentacija+aeracija)			UF	NF	RO
KPK (mg/L)	60	70	88	7→47	20	98	90	90
BPK (mg/L)	60	75	90	17→54	10	/	90	100
TSS (mg/L)	70	80	94	46→98	10	100	100	100
TDS (mg/L)	/	/	/	/	/	0	70	86-89
Težke kovine (mg/L)	30	15	40	80	20	/	100	100
Obarvanost (m ⁻¹)	80	40	88	90	40	/	100	100
Delež reciklirane vode (%)	/	/	99,9	100	100	90	70	80

TSS – totalne suspendirane snovi

TDS – totalne raztopljene snovi

/ - ni podatka

V teh odpadnih vodah so pogosto prisotni tudi ostanki barvil, ki so že v majhnih koncentracijah zelo opazni in nezaželeni. Izpust vode v okolje, ne da bi jo prej očistili, je toksičen za življenje v vodah.

Kratek povzetek uporabe membranske tehnologije v tekstilstvu [28]:

- UF se uporablja za pridobivanje polivinil alkohola, indigo barvil in razredčenega natrijevega hidroksida.
- V zadnjem času se v industriji pogosto uporablja NF za odstranjevanje številnih polutantov, KPK, barvil in biološko nerazgradljivih snovi. Permeat, ki ga tako dobimo, je pripravljen za ponovno vračanje v proces, koncentrat pa lahko nadalje ustrezno čistimo.
- RO je uporabna tako za recikliranje barvil, kot za čiščenje vroče procesne vode iz barvarn.

2.2.3.2 Pregled literature

V literaturi smo zasledili, da s čiščenjem odpadnih voda iz barvarn z UF membranami lahko ponovno uporabimo okoli 70 % vode, ki jo lahko očistimo do te mere, da je primerna za barvanje [29]. V raziskavi so uporabili tri različne membrane: Desal-5 (Osmonics), NE-70 (Saehan) in TS-40 (TriSep). Ker so pri TS-40 membranah opazili manjšo retenzijo barvil, so v nadaljnjem delu uporabili le druga dva tipa membran. Zadrževanje barvila na Desal-5 in NE-70 je znašala 99,2 %, pri membranah NE-70 je opažen dvakrat večji fluks kot v primeru membran Desal-5. Desal-5 membrane so odstranile od 88,8 do 98,8 % TOC, NE-70 pa od 95,4 do 99,1 %.

Z aktivnim ogljem lahko odstranimo fenole, nitrofenole, klorofenole, ... Adsorpcija fenolovih spojin na aktivnem ogljiku v obliki granul poteče zelo hitro, saj se približno 60 do 80 % snovi adsorbira že v prvi uri [30].

Aktivno oglje se uporablja tudi za razbarvanje sladkorja in alkohola.

V literaturi [8] smo opazili primerjavo med nekaterimi adsorbenti in njihovo sposobnostjo adsorpcije barvil, v tem primeru barvila bazično modro 3 in bazično rdeče 22, ter jih prikazala v Preglednici 14 in 15.

Preglednica 14: Adsorpcija C.I. Basic Blue 3 na nekatere adsorbente, primerjava stroškov [8]

Table 14: Adsorption costs of C.I. Basic Blue 3 on different adsorbent material [8]

Adsorbent	q [mg/g]	Primerjalni stroški, [/]		M [kg]
		Na kg adsorbenta	Za odstranitev 1 kg barvila	
Aktivni ogljik	448	1,00	1,00	2,23
Šota	375	0,04	0,05	2,67
Aktivni ogljik iz lignita	560	0,85	0,67	1,77
Lignit	392	0,15	0,17	2,55
Fullerjeve zemljine	500	0,66	0,60	2,00

q – sorpcijska kapaciteta (mg barvila na g adsorbenta), [mg/g]

M – masa adsorbenta, ki je potrebna za odstranitev 1 kg barvila, [kg]

Za osnovo smo vzeli ceno enega kilograma aktivnega ogljika in ostale stroške izračunali relativno na aktivni ogljik.

Preglednica 15: Adsorpcija C.I. Basic Red 22 na nekatere adsorbente [8]

Table 15: Adsorption costs of C.I. Basic Red 22 on different adsorbent material [8]

Adsorbent	q [mg/g]	Primerjalni stroški		M [kg]
		Na kg adsorbenta	Za odstranitev 1 kg barvila	
Aktivni ogljik	500	1,00	1,0000	2,000
Šota	314	0,04	0,0637	3,185
Aktivni ogljik iz lignita	520	0,85	0,8173	1,923
Lignit	400	0,15	0,1875	2,550
Fullerjeve zemljine	460	0,66	0,7200	2,500

Pri obeh barvilih kažeta največjo sorpcijsko kapaciteto aktivni ogljik in Fullerjeve zemljine. Ekonomsko gledano pa sta najbolj ugodna šota in lignit.

Raziskave kažejo, da je za čiščenje industrijskih odpadnih voda (tekstilna industrija) učinkovita kombinacija čiščenja z adsorpcijo in ultrafiltracijo [31].

UF deluje pri nižjih tlakih in višjih pretokih kot RO in NF ter porabi manj energije, vendar pa ima nižji zadrževalni koeficient barvil. Taka kombinacija čistilnega postopka je ugodna zaradi visoke adsorpcijske sposobnosti aktivnega ogljika in sposobnosti UF membran, da odstranijo delce iz vode. Adsorbent je tudi učinkovit pri zniževanju koncentracije organskih snovi, ki bi lahko povzročile zamašitev membran. V omenjeni raziskavi so ugotovili, da je taka postavitev čistilnih naprav zelo učinkovita pri odstranjevanju barvila metilensko modro, ki je pogosto uporabljano v tekstilstvu. Eksperiment so izvedli na pilotski napravi firme L'Ingegneria Didattica Nel Mondo (Italija). Membrane so polisulfonske in predstavljajo pozitivno mejo za doseganje učinkovite odstranitve delčkov velikosti 0,01 μm in koloidnih delcev. Adsorbent (v obliki prahu in granul) je dodan pred vodenjem na membranske module. Uporabili so tri različne adsorbente, ki so podani in predstavljeni v Preglednici 16 in ki se zelo pogosto uporabljajo za odstranjevanje organskih snovi, vonja ali barve ter mikropolutantov kot so npr. pesticidi [31].

Preglednica 16: Lastnosti uporabljenih adsorbentov [31]

Table 16: Specifications of carbons used in this study [31]

Tip adsorbenta (proizvajalec)	Povprečna velikost delčkov [mm]	Jodovo število [mg/g]	Specifična površina BET metoda [m^2/g]
ROW 8S (Norit)	<0,6000	1100	1150
Pulsorb GW (Chemviron Carbon)	<0,1800	700	700
05105 (Fulka)	<0,1125	1050	1300

Koncentracijo barvila metilensko modro, proizvajalca BDH, so določili s spektrofotometrom Spectronic 21 MV.

Ker je premer por membran znašal 100 Å, premer molekul barvila pa le 15 Å, membrane niso zadržale barvila. Ko so se molekule barvila vezale na adsorbent, pa je poteklo tudi čiščenje.

Pri postopku čiščenja v kombinaciji z UF se je najbolje izkazal adsorbent 05105 (Fulka), kar pa ni presenetljivo, saj ima večjo specifično površino in jodovo število kot ostala dva adsorbenta. V tem primeru se je odstranilo 85 % snovi pri koncentraciji ogljika 800 mg/L in koncentraciji barvila 90 mg/L. Procent odstranjenega barvila narašča z naraščanjem količine adsorbenta, kar je posledica večjega števila dostopnih aktivnih mest, pri tem pa je fluks ostal skoraj konstanten. Pretok permeata je linearno odvisen od tlaka (Darcy-jev zakon), optimalna odstranitev barvila je bila dosežena pri približno 1,5 bar.

Kot adsorbent so za odstranjevanje bazičnih barvil uporabili tudi aktivno blato [32]. Aktivno blato so pripravili tako, da so ga spirali, dokler ni vrednost KPK znašala manj kot 20 mg/L. V raztopino barvila so dodali biomaso, mešali pri različnih temperaturah (20, 30 in 40 °C) in pri različnih kontaktnih časih (do 6 ur). Sledila je filtracija in merjenje koncentracije KPK. Odstranitev KPK kaže, da je aktivno blato primeren adsorbent za bazična barvila, optimalni pogoji so bili doseženi po 6 urah mešanja in pri temperaturi 20 °C. Na adsorpcijsko kapaciteto ima vpliv kemična struktura barvila, bazičnost in molekulska teža barvila.

Isti znanstveniki so raziskavo še nadgradili [33] in ugotovili:

- pri hitrejšem mešanju potrebujemo krajši kontaktni čas za odstranitev barvila z biomaso,
- višja začetna koncentracija barvila, pomeni krajši kontaktni čas za odstranitev le-tega,
- z manjšanjem delcev biomase se adsorpcijska kapaciteta povečuje,
- z zviševanjem temperature raztopine se zmanjša količina vezanega barvila, kar kaže, da je adsorpcijski proces eksoterm.

Srbski znanstveniki [34] so zaradi nizke cene in učinkovitosti raziskali uporabo naravnih zeolitov pri obdelavi obarvanih tekstilnih voda. V kolono so dodali zeolit, skozi so spustili odpadno vodo in ugotovili, da je stopnja učinkovitosti adsorpcijske kolone zadovoljiva, saj se giblje okoli 80 %.

Med naravnimi vlakni ima še vedno vodilno vlogo bombaž, ki se skoraj ves barva z reaktivnimi barvili [35].

V novejši raziskavi je kot dober adsorbent izkazal odpadni **pepel** iz mestne toplarne [36]. Ugotovili so, da se količina vezanega barvila veča s podaljšanjem kontaktnega časa in da večja začetna koncentracija barvila pomeni večjo količino vezanega barvila na adsorbent.

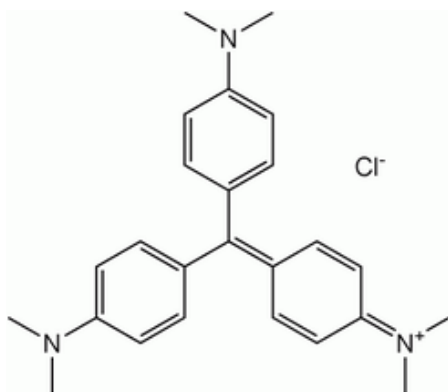
Tudi **kitajski** raziskovalci so uporabili pepel [37] za adsorpcijo reaktivnih in kislih barvil iz odpadne vode. Ugotovili so, da je adsorpcija barvil odvisna od začetnega pH, optimalni pH za reaktivna barvila je bil med 7,5 in 8,5, maksimalna adsorpcijska kapaciteta za kislina barvila pa je bila pri pH od 5 do 6. Adsorpcijsko ravnotežje so vsa barvila dosegla po 60 minutah.

Indijska raziskava [38] govori o adsorpciji barvila kristal vijolično oz. Basic Violet 3 na pepel iz termoelektrarne in je zanimiva, ker se v tem primeru pepel nahaja v koloni s premerom 2 cm in višino 50 cm. Na Sliki 21 vidimo raztopino barvila Basic Violet 3 in njegovo kemijsko strukturo.



Slika 21: Barvilo kristal vijolično v vodni raztopini [39]

Figure 21: Crystal violet in aqueous solution [39]



Slika 22: Barvilo kristal vijolično [38]

Figure 22: Crystal violet [38]

Rezultati so pokazali, da z večanjem pretoka, pri konstantni koncentraciji in višini kolone, pada vrednost adsorpcijske kapacitete pepela. Ravno tako se adsorpcijska kapaciteta pepela znižuje z večanjem višine kolone in koncentracije barvila.

Za odstranitev reaktivnih barvil so tudi uporabili odpadke iz industrije pridelave trsnega sladkorja [40]. V nalogi so spreminjali začetno koncentracijo reaktivnega barvila, kontaktni čas, količino adsorbenta in pH. Odstotek odstranitve barvila iz raztopine je padal z naraščanjem začetne koncentracije barvila, adsorpcija pa je bila večja pri začetnem pH 1 in pri večji količini dodanega adsorbenta.

V Indiji so kot možni adsorbent raziskovali uporabo **riževih luščin** [41]. Adsorbent so pripravili tako, da so riževe luščine segrevali, sledila je obdelava s koncentrirano žvepleno kislino in izpiranje z vodo, sušenje je potekalo na zraku. Ravno tako so spreminjali čas mešanja, pH, temperaturo, količino adsorbenta in koncentracijo raztopine barvila. Ugotovili so, da so riževe luščine dober adsorbent tako za reaktivna, direktna in bazična barvila.

Ravno tako v Indiji [42] so za odstranitev barvila metilensko modro pripravili adsorbente iz kokosa, bambusa, riževih luščin in slame. Izhodno snov so oprali, posušili, narezali na majhne

koščke, sledila je karbonizacija (pri 300 °C), parenje (pri 700 °C), kislinska obdelava in ponovno pranje. Odstotek odstranjenega barvila je naraščal s padanjem začetne koncentracije barvila, velikosti delcev adsorbenta in je tudi naraščal z naraščanjem kontaktnega časa, količine uporabljenega adsorbenta in začetnega pH raztopine.

Danski raziskovalci [43] so se ukvarjali z reciklacijo vode iz procesov barvanja bombaža z reaktivnimi barvili. Ugotovili so, da se za čiščenje izpiralnih vod najboljše obnese membranska tehnologija, za čiščenje vod iz barvalnih kopeli pa adsorpcija na aktivnem ogljiku.

Reaktivna barvila so večinoma azo barvila v kombinaciji z različnimi reaktivnimi skupinami, ki so lahko diklorotriazinske ali vinil sulfonske kisline; oboji pa so negativno nabiti. Poleg tega reaktivna barvila vsebujejo tudi tipične sulfonske skupine, ki so ravno tako negativno nabite. Reaktivne skupine reagirajo s hidroksilnimi skupinami celuloznih vlaken, velik del teh skupin pa se ne veže na vlakna, ampak ostane nezreagirani v vodi. Zaradi lastnosti kromofora ima barvilo veliko afiniteto do vlaken, vseeno pa hidrolizirano barvilo potrebuje velike količine tople vode za popolno izpiranje. V raziskavi so ugotovili, da imajo polisulfonske nanofiltracijske membrane, ki so tudi negativno nabite, posebno visoko retenzijo in zelo velike pretoke, kar je verjetno posledica odboja med enako nabitimi molekulami barvil in membranami – Donnan–ov učinek. Z ultrafiltracijo so odstranili od 95 do 99 %, z nanofiltracijo od 99,5 do 99,9 % in z reverzno osmozo 100 % barvil.

Pri barvanju z reaktivnimi barvili se v barvalno kopel dodaja tudi sol (elektrolit), ki pozitivno vpliva na adsorpcijo barvila, verjetno zaradi zmanjšanja Donnan–ovega potenciala, t.j. odbojne sile med karboksilnimi skupinami na ogljiku in negativno nabitimi skupinami na molekulah barvila. Adsorpcija z aktivnim ogljikom potrebuje hkraten dodatek tako vodo kot soli, izloči pa se barvilo in KPK.

Brazilski znanstveniki [2] so se tudi ukvarjali s čiščenjem odpadnih vod iz barvalne, kjer so barvali z reaktivnimi barvili. S tremi različnimi tipi membran – MPS 31 (Weizmann), NF 45 (Dow/Film Tec), DK 1073 (Osmonics) so na pilotski nanofiltracijski napravi čistili tri različne tekstilne odpadne vode, ki so vsebovale mešanice barvil (Preglednica 17):

1. Remazol Yellow 3 RS, Remazol BTE Red 3 BS (pH 10,1);
2. Remazol BTE Blue, RN Special Remazol BTE Red 3 BS (pH 4,6);
3. Remazol Black, Remazol BTE Red 3 BS (pH 10,8).

Povprečna velikost por pri NF je od 5 do 10 Å, uporabljajo se za zadrževanje molekul velikosti med 200 in 1000 Da.

Začetne koncentracije raztopin so znašale od 400 do 450 mg/L, KPK pa 700 mg/L. Zaradi izboljšanja fiksacije barvila so dodali še žveplov klorid, kalcijev klorid in žveplov sulfat. V Preglednici 17 so navedeni rezultati čiščenja odpadne vode z nanofiltracijo.

Preglednica 17: Učinek čiščenja z nanofiltracijo na retenzijo barvila in KPK; retenzija barvila je navedena za tri različne mešanice barvil, KPK je funkcija redukcije volumna v napajalnem bazenu [2]

Table 17: Color and COD retention by nanofiltration membrane: color as a function of wastewater type and COD as a function of volume reduction in the feed tank [2]

Vrsta membrane	Retenzija barvila [%] ⁽¹⁾ ; 3 odpadne vode			Zmanjšanje KPK [%] v 3. odpadni vodi ⁽²⁾ ; zmanjševanje volumna [%] napajalnega bazena			
	1.	2.	3.	20	40	60	80
MPS 31	97,3	90,1	97,3	78	76	75	73
NF 45	99,2	78,5	98,4	45	63	70	80
DK 1073	98,6	85,2	99,8	74	78	83	87

⁽¹⁾ začetna koncentracija barvila je znašala 450-500 mg/L

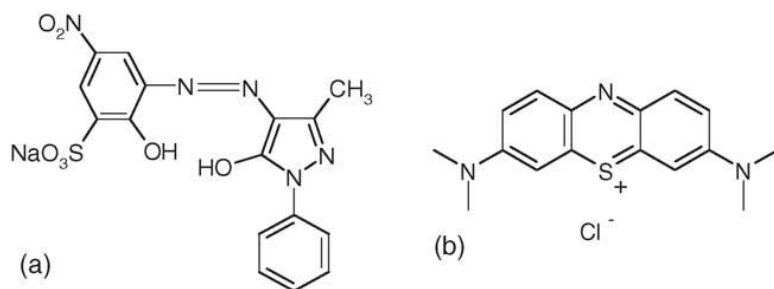
⁽²⁾ začetni KPK je bil 700 mg/L

Stoyko in Pencho [44] sta v svojih raziskavah ugotovila, da je pri čiščenju vode z uporabo nanofiltracije, ki je onesnažena z reaktivnimi barvili, retenzija barvila od 85 do 90 % in pretok permeata od 30 do 45 L/(h·m²) zadovoljiva za ponovno uporabo vode.

Ismail K. [45] je z nanofiltracijskimi membranami dosegel še višjo stopnjo retenzije in sicer od 97 do 99 %. Ugotovil je, da z uporabo višjih transmembranskih tlakov dobimo boljše retenzijo barvila in da je tak permeat praktično brezbarven. Nadalje je Akbari A. [46] še ugotovil, da interval pH med 6 in 10,3 bistveno ne vpliva na retenzijo barvila, vpliva pa na pretok permeata v odvisnosti od tipa uporabljenih membran. Na koncu lahko torej ugotovimo, da je retenzija barvila preko 90 % zadovoljiva za ponovno uporabo čiščene odpadne vode iz tekstilnih obratov.

Bes – Pia A. in sodelavci [47] menijo, da je 76 do 83 % redukcija KPK tekstilnih odpadnih voda zadostna. V svoji raziskavi so odpadno vodo čistili z nanofiltracijo in kombinacijo kemičnega ter fizikalnega čiščenja, tako dobljena odpadna voda je imela KPK pod 100 mg/L. Preostali KPK je mogoče posledica topil ali drugih oksidirajočih, nizkomolekulskih snovi, ki preidejo preko membran.

Zadnjih 20 let je večina znanstvenikov usmerila svoje raziskave s področja čiščenja voda na razvoj in uporabo ultrafiltracijskih membran. Pri tem so predvsem zaradi nižje cene bolj razvijali organske membrane, čeprav anorganske membrane odlikujejo npr. boljše kemična in termična odpornost ter mehanska trdnost. Na EuroMed konferenci iz leta 2004, ki se je odvijala v Maroku, so predstavili asimetrične keramične ultrafiltracijske membrane, ki se uporabljajo za odstranjevanje težkih kovin ter barvil in ki so cenovno ugodnejše [48, 49]. Kot podporo membranam so uporabili naravno maroško glino. Poskušali so odstraniti barvili metilensko modro (kationsko barvilo) in oranžno kislo barvilo 74 (anionsko barvilo) ter ugotoviti vpliv koncentracije, pH in tlaka (kemična struktura barvil na Sliki 23).



Slika 23: Metilensko modro (a) in acide orange 74 (b) [49]

Figure 23: Methylene blue (a) and acide orange 74 (b) [49]

Ugotovili so:

- **Odstranjevanje kationskega barvila:**
Kot je značilno za ultrafiltracijske membrane, sta pretok in retenzija naraščala z naraščajočim tlakom. Stopnja retenzije pade z 86 % pri pH 2 na 0 % pri pH 9. V splošnem velja višja kot je koncentracija, višji je osmotski tlak in zato nižji pretok permeata. Tudi v primeru metilensko modro pretok pada, ko koncentracija narašča, kar bi lahko bila posledica adsorpcije barvila na membrani (dokaz je modra obarvanost membran). Retenzija pa narašča z naraščanjem koncentracije, kar bi lahko bila posledica tvorbe plasti gela. To plast tvorijo zadržane molekule barvila na površju membrane in deluje kot dodaten odpor transportu preko membrane. Plast gela lahko celo spremeni velikost por, kar se kaže z večjo retenzijo, ko koncentracija narašča.
- **Odstranjevanje anionskega barvila:**
Tudi v tem primeru fluks in retenzija naraščala z naraščajočim tlakom. Pri 10 barih membrana zadrži 90 % molekul barvila, kar lahko razložimo z močno adsorpcijo barvila na površino membrane, ki se povežeta z ionsko vezjo. Pri teh pogojih postane membrana negativno nabita pri pH 6,9, kar povzroči močen odboj med SO_3^- skupinami barvila in negativno nabito površino membrane. Fluks pada z naraščanjem koncentracije, retenzija pa narašča (tvorba plasti gela).

Korejski znanstveniki [50] so poskusili doseči popolno razbarvanje odpadne vode, ki vsebuje reaktivno barvilo, s kombinacijo adsorpcije (uporabili so tri različne aktivne ogljike v obliki prahu), koagulacije (uporabili so $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in membranske filtracije (mikrofiltracijske votlovlaknate membrane). Ugotovili so, da taka kombinacija čistilnih procesov zagotavlja visoko kakovostno očiščeno vodo, saj obdelava vode z adsorpcijo, ki ji sledi koagulacija, zagotovi skoraj 100 % razbarvanje. Učinek koagulacije je bil zelo odvisen od koncentracije barvila in od pH raztopine. Na adsorpcijsko kapaciteto je imel velik vpliv pH, temperatura je bila manj pomembna. Membranska filtracija pa je dala dobre rezultate pri odstranitvi izrabljenega PAC.

Na mariborski univerzi so raziskali uporabo membranske tehnologije pri čiščenju odpadnih voda iz industrijske pralnice [51]. Membranska tehnologija bi bila upravičena za tiste pralnice, ki porabijo veliko sveže vode pri dnevnem obratovanju. Z ultrafiltracijo pridobljena voda ni bila take kakovosti, da bi jo lahko reciklirali. Boljše se obnese reverzna osmoza, saj s tem postopkom lahko odstranimo organske nečistoče in 95 – 99 % anorganskih soli.

Usnjarstvo je industrijska panoga, ki je okoljsko zelo sporna, saj je znana po smradu, ustvarja velike količine odpadnih voda in odpadkov. Za predelavo kož potrebujemo številne kemikalije (npr. sulfidi in nevarne kromove soli), nastajajo odplake, ki vsebujejo kožne beljakovine (keratin)

itd. Za predelavo 1 tone surove kože potrebujemo 40 – 80 m³ tehnološke vode, nastane od 400 do 500 kg odpadkov, od tega je približno polovica blato, ki nastane pri čiščenju odpadnih voda [52]. Barvanje je ena od končnih operacij, ki jo izvajamo po maščenju usnja (namaščeno usnje bolje sprejema barvilo). Odpadne vode, ki nastanejo po teh končnih operacijah, so močno obarvane in onesnažene z različnimi drugimi polutanti, barvila v takih odpadnih vodah so povezana z velikimi količinami mastil. Z uporabo reverzne osmoze bi lahko reciklirali okoli 75 % pomožnih sredstev in od 10 do 20 % barvil [52]. Pričakovali bi, da bi reciklirana barvila lahko ponovno uporabili, vendar so ta barvila vsa zmešana skupaj in bi zato prišla v poštev le barvanja v temne, črne tone.

V portugalski raziskavi [53] so skozi polietersulfonske membrane (površina membran je znašala 200 cm²) filtrirali tri efluente (E1, E2, E3) različnih mešanic barvil. Lastnosti efluentov so prikazane v Preglednici 18.

Preglednica 18: Lastnosti odpadnih voda

Table 18: Characteristics of the effluents

Lastnosti	E1	E2	E3
pH	2,8	3,5	3,2
Konduktivnost (mS/cm)	23,0	15,4	13,8
TSS (mg/L)	25,9	19,0	/
TS (g/L)	56,0	28,0	39,3
Barvilo (g/L)	5,1	31,0	38,7

TSS – celotne suspendirane snovi, [mg/L]

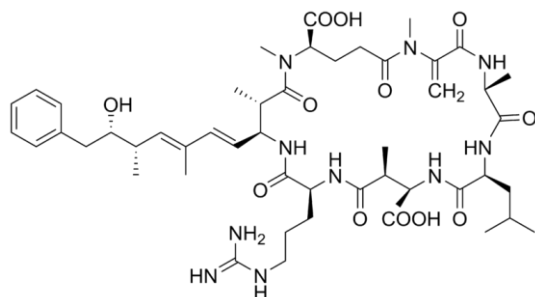
TS – celotne trdne snovi, [g/L]

/ - ni podatka

Le v primeru E1 je bila izvedena predobdelava in sicer dodatna filtracija, saj je količina suspendiranih snovi v tem efluentu največja.

Ugotovili so, da je uporaba ultrafiltracije pri čiščenju odpadnih vod iz barvarn usnjarske industrije uspešna, saj se barvila vežejo na maščobe, ki se tudi nahajajo v odpadni vodi, prihaja do adsorpcijskega mašenja membran, kar pa omogoča retenzijo nizkomolekulskih snovi, kot so barvila. V vseh treh primerih je znašala retenzija barvila preko 70 %, zato tako očiščeno vodo lahko ponovno uporabimo.

Adsorpcija se uporablja še na številnih drugih področjih. Kot primer naj navedem kitajsko raziskavo [54] adsorpcije mikrocistina–LR na železov oksid Fe₂O₃. Mikrocistin (Slika 24) je naravni toksin, ki ga proizvajajo cianobakterije in predstavlja globalno težavo, saj se pojavlja s cvetenjem alg.



Slika 24: Kemična struktura mikrocistina–LR [55]

Figure 24: The chemical structure of microcystin–LR [55]

Ugotovili so, da je adsorpcija mikrocistina iz vode na majhne delčke železovega oksida (velikosti od 20 do 30 nm in od 50 do 70 μm) spontan proces, optimalni pH je med 2 in 4 (za 100 do 70 % adsorpcijo), na zmanjšanje adsorpcijske učinkovitosti železovega oksida zelo vpliva tudi prisotnost drugih komponent, predvsem tistih, ki vsebujejo karboksilne skupine, saj zasedejo prosta mesta za adsorpcijo na adsorbentu pred mikrocistinimi.

V Tekstini (Tekstilna industrija Ajdovščina d.d.) so uporabljali 80 % reaktivnih barvil. Problem so bile odpadne vode, saj so ugotovili, da se od 10 do 40 % barvila ne veže na vlakna [56].

Sol kot elektrolit je pomemben stranski produkt postopka barvanja in škoduje okolju, saj dviguje gostoto vode, kar negativno vpliva na življenje v vodi.

Receptura za barvanje z reaktivnimi barvili [56]

Za pripravo barvalne kopeli uporabimo mehko vodo. V kopel najprej dodamo pomožno sredstvo Meropan DPE, ki učinkuje kot dispergirno in kompleksirno sredstvo. Nato dodamo barvilo, ki smo ga raztopili v 40 °C topli vodi. V prvi fazi barvanja (adsorpcija barvila) dodamo v kopel večjo količino elektrolita, v drugi fazi (fiksiranje barvila) pa alkalijo. Količino elektrolita in alkalije ter temperaturo barvanja odčitamo iz barvne karte, ki jo nudi vsak proizvajalec barvil. Po barvanju in izpiranju tkanino milimo, t.j. v kopel dodamo Cotoblanc NSR, proizvajalca CHT/Bezema, da odstranimo nefiksirano barvilo ter tako zagotovimo boljše mokre obstojnosti, nato pa ponovno izpiramo. Temperaturo izpiralnih vod in milne kopeli odčitamo iz navodil v barvni karti.

Opisani postopek barvanja je standardni postopek barvanja z izčrpavanjem. Poznamo barvanje pri konstantni temperaturi (tudi v tem primeru na začetku dodamo barvilo in elektrolit, kasneje pa alkalijo), barvanje v ohlajajoči kopeli ter »all-in« barvalni postopek, kjer hkrati dodamo elektrolit, barvilo in alkalijo.

Irena Petrinić s sodelavci z Univerze v Mariboru je raziskovala odstranjevanje reaktivnih barvil z nanofiltracijo iz postopkov **tiskanja** [57]. V tekstilstvu pogosto z namenom dekoriranja tiskamo celulozna vlakna, večinoma pri tem uporabljamo reaktivna barvila.

Na tak način z izpiranje običajno porabimo okoli 200 L vode za kilogram potiskane tekstilije [57].

V raziskavi so uporabili 4 različna barvila: C.I. Reactive Red 24 (0,8 g/L), C.I. Reactive Orange 12 (1,2 g/L), C.I. Reactive Blue 19 (1,2 g/L), C.I. Reactive Black 5 (0,8 g/L), ostale kemikalije so imele enake koncentracije v vseh štirih odpadnih vodah, pH je znašal 10,6. Na modificirani pilotski napravi so opravili laboratorijsko čiščenje odpadnih voda, ki so bile pripravljene kot

izpiralne vode po reaktivnem tiskanju na tekstil. Koncentracija snovi, ki se nahajajo v izpiralnih vodah (barvila, kemijska pomožna sredstva), so odvisna od začetne koncentracije v tiskarski pasti.

Po nanofiltraciji z NTF-50 membranami (Alfa Laval, Švedska) je bil ponovno opažen padec pretoka (za okoli 50 %), kar je posledica koncentracijske polarizacije in različnega osmotskega pritiska na obeh straneh membrane (adsorpcija barvila na membrane). Na zmanjšanje koncentracijske polarizacije vplivajo različni faktorji – transmembranski tlak, koncentracija topljenca in relativno visoke hitrosti pretoka.

Membrane so dosegle visoko stopnjo retenzije za vsa štiri barvila in sicer od 99,4 do 99,9 %. Retenzija organskih snovi je nihala med 20 in 50 %, odvisno od uporabljenega tlaka – višja retenzija je bila dosežena z uporabo višjih tlakov in višjih hitrosti pretoka. Retenzija elektrolita na membranah je znašala od 63 do 73 % in je ravno tako bila odvisna od uporabljenih tlakov.

2.3 Snovi

2.3.1 Barvila

2.3.1.1 Splošno o barvilih in onesnaženju

Onesnaženje odpadnih voda določimo s specifičnimi in nespecifičnimi oz. sumarnimi parametri [25]. O specifičnih parametrih govorimo takrat, ko vemo, da bodo odpadne vode vsebovale določene kemijske spojine (npr. organska topila ali pesticide), ki lahko v povečanih koncentracijah onemogočajo delovanje čistilne naprave in jih je zato potrebno odstraniti.

Večinoma pa se za določitev onesnaženja uporabljajo sumarni parametri. Sem štejemo:

1. parametre, ki nam povedo koliko organskih snovi vsebuje odpadna voda: biokemijska potreba po kisiku (BPK), kemijska potreba po kisiku (KPK), celotni organski ogljik (TOC – ang. Total Organic Carbon) in raztopljeni organski ogljik (DOC – ang. Dissolved Organic Carbon),
2. parametre, ki nam podajo vsebnost organskih halogenov: adsorbiljivi organski halogeni (AOX – ang. Adsorbable Organic Halogens) in celotni organski halogeni (TOX – ang. Total Organic Halogens),
3. določitev neraztopljenih snovi – usedljivih in suspendiranih; na osnovi teh podatkov sklepamo, ali je potrebno mehansko čiščenje,
4. vsebnost dušikovih in fosforjevih snovi, ki nam povedo ali je pri biološkem čiščenju potrebno dodajati ali ne ta hraniva,
5. razgradljivost, ki nam poda podatek, ali je mogoče odpadno vodo biološko čistiti; najbolj enostaven pokazatelj je razmerje BPK_5/KPK , ki mora biti čimvišji,
6. test strupenosti: podatek nam pove, ali potrebujemo pred biološkim čiščenjem razstrupljanje ali celo adaptacijo aktivnega blata,
7. določitev pH vrednosti,
8. v primeru, da je odpadna voda obarvana (običajno znaša meja zaznave barve od 0,1 do 1,0 mg/L) določamo tudi spektralni adsorpcijski koeficient, ki je merilo za obarvanost.

Bolj objektivna je fotometrična določitev obarvanosti z merjenjem absorbance pri treh različnih valovnih dolžinah: v rumenem področju pri $\lambda (1) = 436$ nm, v modrem področju pri $\lambda (2) = 525$ nm in v rdečem področju pri $\lambda (3) = 620$ nm.

Spektralni absorpcijski koeficienta določimo z enačbo:

$$\alpha(\lambda) = A / d \cdot f \quad (27)$$

$\alpha(\lambda)$ – spektralni absorpcijski koeficient pri določeni valovni dolžini λ , [1/m]

A – absorbanca vzorca pri določeni valovni dolžini λ , [/]

d – optična pot kivete, [mm]

f – konverzijski faktor za pretvorbo enot v 1 /m (f = 1000), [/]

Arheološke najdbe dokazujejo, da so ljudje zelo zgodaj začeli uporabljati razna naravna barvila za poslikavo jam v katerih so živeli, za verske obrede ter s časom tudi za barvanje materialov, v katere so se oblačili. Med najbolj znanimi naravnimi barvili je vsekakor indigo, purpurno rdeče (pridobljeno iz purpur polžev), rdeče barvilo (iz samic ščitne uši), barvila mineralnega izvora (npr. manganovi oksidi, svinčev kromat), apneni belež itd.

Leta 1856 je W. H. Perkin iznašel prvo sintetično barvilo mauvein, ki ga je pridobil z oksidacijo anilina.

Do 90.–ih let prejšnjega stoletja je bilo znanih že 500.000 različnih sintetičnih barvil. Cilj sinteze barvil pa ni bil čim večje število le-teh, temveč izboljšava njihovih obstojnosti in ekonomičnost uporabe. Vse boljše obstojnost barvil narekujejo kupci, ki si želijo oblačila odporna na pranje, na potenje in svetlobo. Težave se pojavijo, ko je potrebno ta obstojna barvila odstraniti iz odpadnih voda.

V tekstilni industriji se poleg barvil uporabljajo še pigmenti. Za barvila je značilno, da so naravnega ali umetnega izvora in so topna ali v substratu na katerega jih nanašamo ali v mediju (medij je največkrat voda) v eni od stopenj nanosa barvila na substrat. Za razliko od barvil pa so pigmenti snovi naravnega ali umetnega izvora, ki absorbirajo in sipajo svetlobo ter niso raztopljeni ne v tekstilnem substratu ne v mediju iz katerega jih nanašamo. To so barvni delci nevodotopnih azo, antrakinonskih, ftalocianinskih in drugih barvil brez afinitete do vlaken. Sodobni pigmenti so pretežno v tekoči obliki in so visoko koncentrirani [25].

Vsa barvila so klasificirana s Colour Index–om – C.I. Po C.I. ima vsako barvilo in pigment dve referenčni številki, ki sta določeni na podlagi barve oz. kemijske klasifikacije. Prvo število se nanaša na področje uporabe in na metodo barvanja, imenuje se generično število; z njim zaznamujemo vsa komercialna barvila ali pigmente, ki imajo enako kemijsko strukturo. Drugo število se imenuje konstitucijsko število. Kot primer naj navedem bazično rdeče barvilo, ki je v Colour Index zapisano kot 11055 C.I. Basic Red 22. Pri tem predstavlja 11055 konstitucijsko število, C.I. Basic Red 22 pa generično ime.

2.3.1.2 Barva in barvilo

Barva je čutna zaznava, ki jo povzroča elektromagnetno nihanje valovnih dolžin med približno 400 in 800 nm – vidna svetloba in jo zazna oko.

Svetlobo lahko obravnavamo kot elektromagnetno valovanje ali kot tok fotonov. Povezavo med energijo elektromagnetnega valovanja, hitrostjo potovanja elektronov ter frekvenco oz. valovno dolžino valovanja poda Planckova enačba [35]:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \quad (28)$$

h – Planckova konstanta, [$h = 6,6261 \cdot 10^{-34}$ J·s]

ν – frekvenca, [s^{-1} ali Hz]

c – hitrost svetlobe, [$c = 2,99792458 \cdot 10^8$ m/s]

λ – valovna dolžina, [nm]

Za barvo spojine je torej pomembna absorpcija vidne svetlobe oz. vzbujanje elektronov v molekuli do katerega pride pri absorpciji elektromagnetnih valov od 400 do 800 nm [25]. V Preglednici 19 je prikazana spektralna razdelitev barv.

Preglednica 19: Spektralna razdelitev barv [35]

Table 19: Color spectrum [35]

Absorpcija svetlobe	Valovna dolžina, λ [nm]	Nastala barva
vijolična	400 – 440	rumenozelena
modra	440 – 480	rumena
zelenomodra	480 – 490	oranžna
modrozelen	490 – 500	rdeča
zelena	500 – 560	škrlatna
rumenozelena	560 – 580	vijolična
rumena	580 – 600	modra
oranžna	600 – 610	zelenomodra
rdeča	610 – 750	modrozelen

Absorpcija svetlobe in s tem barva je odvisna od kemijske strukture barvila. Do nastanka molekule barvila pride zaradi povezovanja atomov s prekrivanjem atomskih orbital. Prekrivanje je lahko čelno na enem mestu, v tem primeru nastanejo močne enojne σ vezi, ali pa bočno na dveh mestih in takrat nastane šibka dvojna π vez.

Od π elektronov, ki so bolj gibljivi, so odvisne kemijske, fizikalne in optične lastnosti (svetlobna absorpcija) in čim več je teh elektronov, tem bolj se absorbira svetloba večjih valovnih dolžin.

Osnova za nastanek barvila so organske snovi, ki vsebujejo dvojne vezi oz. π elektrone. Vendar večina teh snovi absorbira le v ultravijoličnem področju in zato je potrebno vgraditi še dodatne nenasičene spojine ter s tem pomakniti absorpcijo v vidno območje.

Poznanih je več teorij o nastanku barvila [35].

Po teoriji O. N. Witta obarvanost snovi dajejo t.i. kromoforji oz. antiauksokromne skupine, organske spojine z dvojnimi vezmi (torej vsebujejo π vez), ki spreminjajo absorpcijo svetlobe oz. barve. Za antiauksokromne skupine je značilno, da so elektroakceptorji, kar pomeni, da privlačijo elektrone.

Med pomembnejšimi kromoforji so:

- azo skupina,
- karbonilna skupina,
- nitro skupina,

- nitroso skupina,
- etilenska skupina,
- 1,4 – benzokinon.

Kromogen je organska snov, ki vsebuje eno ali več kromofornih skupin. To je obarvana snov, vendar nima lastnosti barvila, saj nima afinitete do vlaken.

Zaradi tega se v snov vgradijo t.i. auksokromne skupine, ki spremenijo barvni odtenek in sposobnost vezanja na vlakna; torej taka spojina ima lastnosti barvila. Auksokromne skupine ne vključujejo dvojne vezi, temveč proste elektronske pare in so elektrondonorji.

Nekatere od auksokromnih skupin so:

- hidroksilna skupina (– OH),
- amino skupina (– NH₂),
- substituirana OH oz. NH₂ skupina (– O(CH₃) oz. – N(CH₃)₂), itd.

Vodotopnost barvila pa povzročajo skupine kot sta npr. sulfonska skupina (– SO₃H) in karboksilna skupina (– COOH) [35].

Temnejše tone barv dosežemo z vgraditvijo batokromnih skupin (klor, brom, alkil), svetlejše pa s hipsokromnimi skupinami (npr. acitilirane aminske skupine). Za merjenje barve ni dovolj le subjektivna ocena temveč moramo barvo tudi kvantitativno določiti. Poznamo več načinov merjenja barve, pri nalogi smo obarvanost merili s spektrofotometrom [35].

2.3.1.3 *Delitev barvil [35]*

Barvila v grobem delimo v dve skupini in sicer glede na kemično sestavo in glede na tehnološko uporabnost.

1. SKUPINE BARVIL GLEDE NA KEMIČNO SESTAVO:

- azo,
- trifenilmetanska,
- antrakinonska,
- indigoidna,
- žveplova,
- nitro,
- nitrozo,
- kinolinska,
- akridinska,
- polimetinska,
- ftalocianinska,
- ksantanska,
- azinska,
- oksazinska barvila.

2.3.1.3.1 **Azo barvila**

Zaradi svoje relativno nizke cene predstavljajo okoli 50 % vseh sintetičnih organskih barvi; sem spadajo skoraj vsa direktna barvila, večina kislih barvil, vsa razvijalna barvila, nekaj bazičnih, pigmentnih in reaktivnih barvil [35].

2.3.1.3.2 Trifenilmetanska barvila

Ta barvila so po svoji strukturi podobna trifenilmetanu in jih pridobivajo s kondenzacijo aminov oz. hidroksibenzenov.

Ločimo aminotrifenilmetanska barvila, hidroksitrifenilmetanska barvila, ftaleine in rodamine. Sem spadajo kationska (bazična) ali anionska (kislina) kromirna barvila. Kromoforna skupina je kinonski obroč [35].

2.3.1.3.3 Antrakinonska barvila

Tudi v tem primeru je kromoforna skupina kinonski obroč. Antrakinonska barvila pridobimo z oksidacijo antrakinona.

Poznamo hidroksiantrakinonska barvila, antrakinonske sulfo kisline, aminoantrakinonska barvila (disperzna), kationska antrakinonska barvila, antrakinonska redukcijska barvila, antrakinonska reaktivna barvila [35].

2.3.1.3.4 Indigoidna barvila

Ta barvila izhajajo iz naravnega barvila indiga, ki ga sintetizirajo iz anilina. Spada med redukcijska netopna barvila. V topno obliko (leuko) ga prevedemo z redukcijo v alkalnem mediju ter ga v tej obliki uporabljamo pri barvanju. Sem spada tudi velika skupina tioindigo barvil, ki jih sintetiziramo iz tioindiga [35].

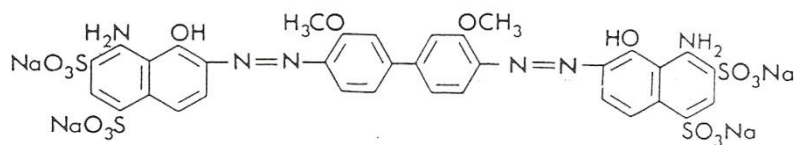
2.3.1.3.5 Žveplova barvila

Žveplova barvila dobimo s taljenjem različnih organskih substanc, pomešanih z žveplom, natrijevim sulfidom in polisulfidom. Ker v vodi niso topna, jih moramo za potrebe barvanja najprej reducirati, večinoma z natrijevim sulfidom [35].

2. SKUPINE BARVIL GLEDE NA TEHNOLOŠKO UPORABO:

A. V vodi topna barvila:

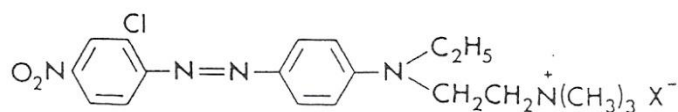
- substantivna ali direktna,



Slika 25: Primer substantivnega barvila 24410 C.I. Direct Blue 1 [35]

Figure 25: For example 24410 C.I. Direct Blue 1 [35]

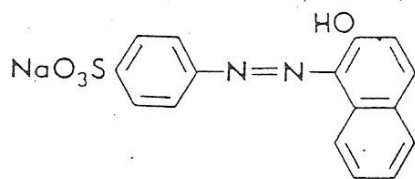
- bazična (kationska),



Slika 26: Primer bazičnega barvila 11085 C.I. Basic Red 18 [35]

Figure 26: For example 11085 C.I. Basic Red 18 [35]

- kislina (anionska),

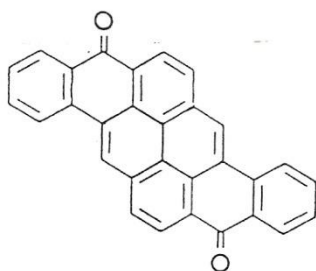


Slika 27: Primer kislega barvila 15510 C.I. Acid Orange 7 [35]

Figure 27: For example 15510 C.I. Acid Orange 7 [35]

B. V vodi netopna barvila:

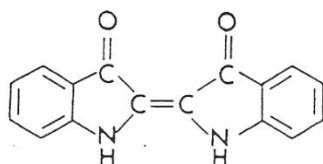
- razvijalna,
- žveplova,
- oksidacijska,
- čimžna,
- redukcijska,



Slika 28: Primer razvijalnega barvila 59700 C.I. Vat Orange 9 [35]

Figure 28: For example 59700 C.I. Vat Orange 9 [35]

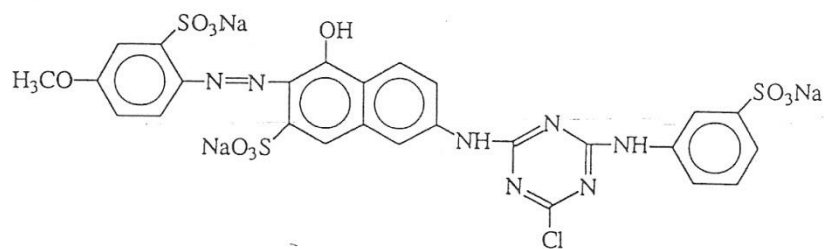
- indigosolna,



Slika 29: Primer indigosolnega barvila 73000 C.I. Vat Blue 1 [35]

Figure 29: For example 73000 C.I. Vat Blue 1 (indigo) [35]

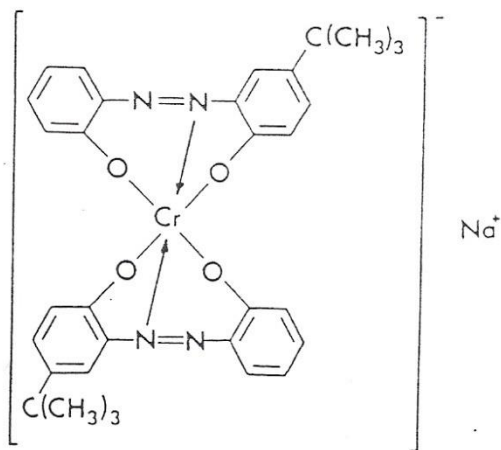
- reaktivna,



Slika 30: Primer reaktivnega barvila Reactive Red 43 [35]

Figure 30: For example Reactive Red 43 [35]

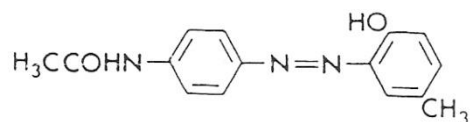
- pigmentna,
- kromirna,
- kovinsko-kompleksna,



Slika 31: Primer 1:2 kovinsko-kompleksno barvilo [35]

Figure 31: For example 1:2 complex metal dye [35]

- disperzna barvila.



Slika 32: Primer disperznega barvila 11855 C.I. Disperse Yellow 3 [35]

Figure 32: For example 11855 C.I. Disperse Yellow 3 [35]

2.3.1.3.6 Pigmenti

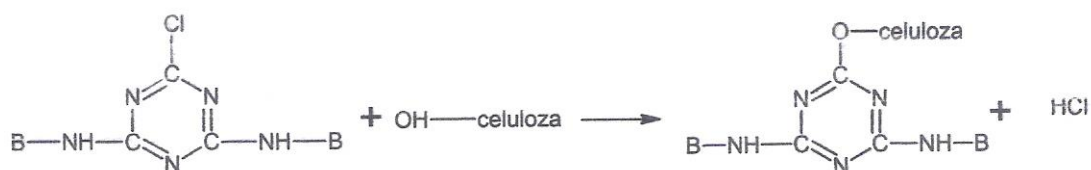
Najpomembnejše mesto med barvili zavzemajo pigmenti, saj z njimi brez večjih težav tiskamo vsa tekstilna vlakna in mešanice.

2.3.1.3.7 Reaktivna barvila

Druga po pomembnosti so reaktivna barvila. Po kemični sestavi so to azo, antrakinonska in ftalocianinska barvila z reaktivnim sistemom, ki so tudi najbolj primerna za sintezo. Taka barvila vsebujejo več sulfonskih skupin, ki nasprotujejo agregiranju molekul barvila v kopeli in olajšajo izpiranje hidroliziranega barvila iz vlaken. To so edina barvila, ki kemično reagirajo s funkcionalnimi skupinami vlaken, barvilo se veže na vlakna preko kovalentnih vezi. Za tvorbo kovalentne vezi z vlakni pa potrebujemo alkalne pogoje pH 10 – 12, kar dosežemo z dodatkom Na₂CO₃ ali NaOH. Za barvanje je potrebna tudi ustrezna temperatura, ki pa je odvisna od reaktivnosti barvila – barvila z bolj reaktivnimi sistemi potrebujejo nižjo temperaturo, tista ki so manj reaktivna, pa potrebujejo višje temperature [35].

Pomembna so zlasti za tiskanje in barvanje celuloznih vlaken in mešanic s PES vlakni, v manjši meri pa tudi za volno, svilo in poliamid.

Vež med barvilom in celuloznim vlaknom poteka preko –OH skupin celuloze, kar prikazuje Slika 33.



Slika 33: Prikaz vezanja reaktivnega barvila in celuloznega vlakna [35]

Figure 33: Bounding between reactive dye and cotton fibres [35]

Barvila so vodotopna, odlikujejo jih briljantni, živi toni in dobre obstojnosti. Reaktivna barvila so slabo substantivna do celuloznih vlaken, zato poteka barvanje ob velikem dodatku soli. Celulozna vlakna se v vodi negativno nabijejo in kot taka odbijajo anione barvil. Glauberjeva in kuhinjska sol v vodi disociirata na Na⁺ katione, ki nevtralizirajo negativno naelektreno površino celuloznih vlaken in tako omogočijo, da se anioni barvil približajo površini vlaken in nanjo tudi adsorbirajo. Zato pravimo, da sol pospeši prehod barvila na celulozna vlakna oz. pospeši izčrpanje barvila iz kopeli. Rastopino omenjenih anorganskih soli dodajamo v barvalno kopel po obrokih, da preprečimo prehitro izčrpanje barvila iz kopeli in s tem dosežemo enakomerno obarvanje.

S primarnimi hidroksilnimi skupinami celuloze reagirajo delci barvila v alkalnem. Disociacija celuloze v ione je v barvalni kopeli znatno večja kot disociacija vode v hidroksilne ione, zato reagirajo barvila predvsem z vlakni in manj z vodo. V povprečju hidrolizira do 30 % barvila in se izloči v odpadne vode, 70 % barvila pa se veže na vlakna.

2.3.1.4 Lastnosti barvil

2.3.1.4.1 Topnost barvil

Na topnost barvil vplivajo različne skupine, ki so značilne npr. za direktna, kislila, reaktivna in nekatera kovinsko kompleksna barvila:

- sulfatne ($-\text{SO}_3\text{H}$ oz. $-\text{SO}_3\text{Na}$),
- sulfonatne ($-\text{OSO}_3\text{H}$ oz. $-\text{OSO}_3\text{Na}$),
- karboksilne ($-\text{COOH}$ oz. $-\text{COONa}$),
- hidroksilne skupine ($-\text{OH}$ oz. $-\text{ONa}$).

Topnost barvil je odvisna tudi od velikosti molekul – ko molska masa narašča, topnost pada, čeprav so prisotne hidrofilne skupine.

Barvila v vodi disociirajo v topne ione in glede na nastale barvilne ione ločimo:

- kislila ali anionska barvila ter
- bazična ali kationska barvila.

Reduktivna barvila prevedemo z redukcijo v topno spojino leuko soli, ki disociira. Žveplova barvila pa lahko v obliki sulfhidrilov v vodi razpadejo v ione.

Netopna barvila so v vodnem mediju v disperzni obliki. Ločimo suspenzije (velikost delcev 1 – 100 μm) in koloidne raztopine (velikost delcev 1 nm – 1 μm) [34].

2.3.1.4.2 Asociacija barvil

Asociacija ali agregacija je fizikalno–kemijska lastnost raztopine barvila in pomeni združevanje molekul ali ionov barvila v skupke zaradi delovanja različnih medmolekulskih sil.

Ta pojav je značilen za substantivna in direktna barvila.

Asociacija je odvisna od koncentracije barvil (z večanjem koncentracije barvila asociacija narašča), temperature (z naraščajočo temperaturo se povečuje kinetična energija molekul barvila, s tem pa se težnja do agregacije znižuje), strukture barvila (odvisno od razmerja hidrofobni/hidrofilni del molekule), števila nabitih skupin (nabite skupine zaradi močnih odbojnih električnih sil ovirajo asociacijo) in od lege nabite skupine (zaradi steričnega oviranja asociacija ni mogoča) in količine elektrolita (z večjo koncentracijo elektrolita narašča) [35].

2.3.1.4.3 Obstočnost barvil

Obstočnost barvila je merilo za kvaliteto barvila. Ločimo tehnološke obstočnosti (obstočnost pri izkuhavanju, pranju, beljenju, merceriziranju, valjanju, itd.) in uporabne obstočnosti, ki so pomembne za potrošnike (obstočnost na svetlobo, proti znojenju, vodi, drgnjenju, pri vzdrževanju, itd.).

Skupine, ki so povečale topnost barvil v vodi, so tiste, ki vplivajo na slabše obstočnosti v vodi, pri znojenju; zato so barvila brez hidrofilnih skupin dobro obstojna.

Do spremembe barve zaradi svetlobe pride zaradi oksidacijskega procesa. Na svetlobne obstočnosti vplivata struktura barvila (vrsta vezi) in porazdelitev barvila na vlaknu.

2.3.1.5 Barvalni proces

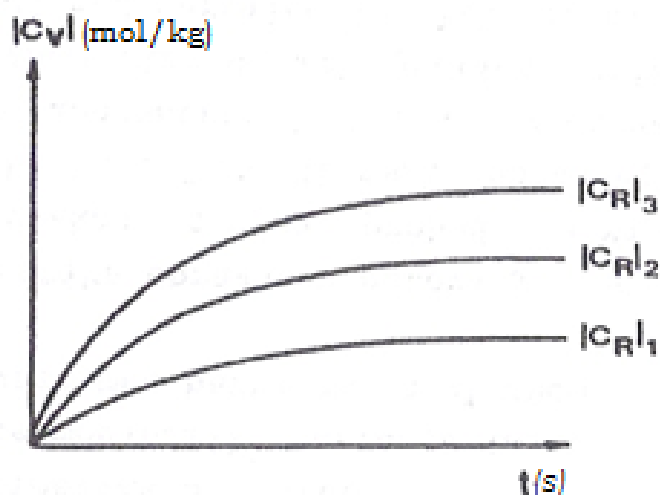
Barvalni proces je odvisen od fizikalno–kemijskih lastnosti vlaken, kemijske strukture barvila in tehnoloških parametrov barvanja.

Pri opazovanju določenega barvalnega procesa nas zanima kinetika barvanja, termodinamika barvanja ter vezi med barvilom in substratom [35].

2.3.1.5.1 Kinetika barvanja

Kinetika barvanja govori o prehodu barvila iz barvalne kopeli do vlakna, nato na vlakna in v vlakna.

Stopnja prehoda barvila je podana s krivuljo izčrpavanja (Slika 34).



Slika 34: Krivulja izčrpavanja [35]

Figure 34: Curve of dye depletion [35]

$|C_R|$ – koncentracija barvila v raztopini, [mol/L]

$|C_V|$ – koncentracija barvila v vlaknu, [mol/kg]

t – čas barvanja, [s]

$|C_R|_3 > |C_R|_2 > |C_R|_1$

Potek barvanja je odvisen od hitrosti prehoda barvila v vlakno in poteka v štirih fazah:

- difuzija barvila v raztopini oz. barvalni kopeli,
- adsorpcija barvila iz kopeli na površino vlakna,
- difuzija barvila s površine vlakna v njegovo notranjost (amorfna področja),
- kemijsko vezanje barvila na funkcionalne skupine vlakna ali agregacija barvila.

Na postopek barvanja pa še vplivajo temperatura, tlak v barvalni kopeli, pH vrednost, tekstilna pomožna sredstva, kopelno razmerje, koncentracija barvila in relativno gibanje kopeli oz. materiala (omogočen kontakt med vlaknom in barvilom). Posebej pa še moramo biti pozorni na izbiro ustreznega barvila za barvanje določenega materiala. Barvila z visoko afiniteto se močnejše vežejo na vlakna in zato slabo ali sploh ne migrirajo.

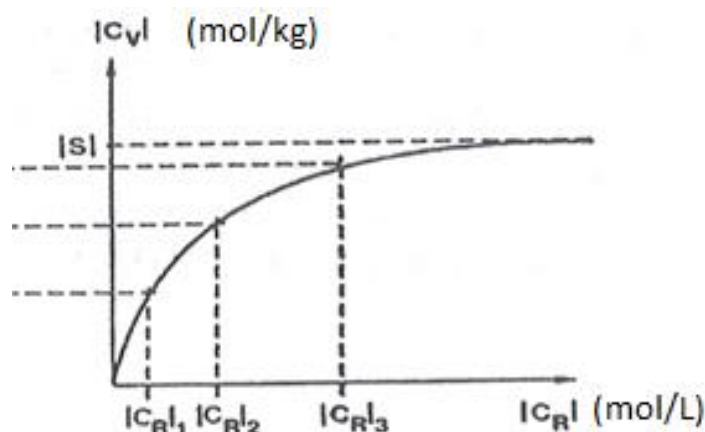
Višja temperatura in tlak načeloma povečujeta hitrost barvanja. Snovi, ki uravnavajo pH in dodatki soli, so v uporabi le pri barvanju z ionskimi barvili.

Tekstilna pomožna sredstva so površinsko aktivne snovi, ki so pri procesu barvanja izrednega pomena, saj delujejo kot omakalna, pralna, emulgirna sredstva ali kot sredstva za nabrekanje vlaken, kot zaviralci, itd.

V večjih kopelih in pri večjih koncentracijah barvila se načeloma material bolj enakomerno obarva [35].

2.3.1.5.2 Termodinamika barvanja

Termodinamiko barvanja določata razmerji med koncentracijo barvila v barvalni kopeli in na oz. v vlaknu v ravnotežju; obravnava energetska dogajanja v sistemu »barvilo–substrat« ter določa ravnotežne pogoje. To grafično prikazuje sorpcijska izoterma (Slika 35).



Slika 35: Sorpcijska izoterma [35]

Figure 35: Sorption isotherm [35]

$|C_R|$ – koncentracija barvila v raztopini, [mol/L]

$|C_V|$ – koncentracija barvila v vlaknu, [mol/kg]

$|S|$ – koncentracija vseh vezalnih mest, ki so na razpolago, [mol/kg]

$|C_R|_3 > |C_R|_2 > |C_R|_1$

Barvilo spontano prehaja od višje koncentracije barvila (večji kemični potencial) do nižje koncentracije barvila (manjši kemični potencial).

2.3.1.5.3 Vezi med barvilom in vlaknom

Vežanje barvila na vlakno je lahko:

- kemijsko (ionske, kovalentne vezi),
- fizikalno (Van der Waalsove vezi, vodikove vezi, netopni agregati barvil v vlaknih).

Ionske vezi se pojavljajo, ko sta barvilo in substrat različnega ionskega značaja; čim manjša je razdalja med kationom in anionom, tem močnejša je vez. Ionske vezi nastajajo pri barvanju volne, svile in PA s kislimi barvili ter PAC z bazičnimi barvili.

Kovalentne vezi nastajajo pri nastanku enega ali več elektronskih parov. Kovalentna vez je močna vez, ki je jakosti od 100 do 500 kJ/mol in nastaja med vlakni in reaktivnimi barvili [35].

Van der Waalove vezi so šibke vezi (1 do 10 kJ/mol), ki delujejo na majhnih razdaljah (do 1 nm) in se pojavljajo med kemijsko neaktivnimi molekulami [35].

Vodikove vezi nastajajo med vodikom in elektronegativnimi elementi (O, N, F). Jakost te vezi je do 30 kJ/mol [35].

Netopni agregati nastanejo s povezovanjem molekul barvil v vlaknu, ti agregati so večji od por in se zato »ujamejo« v notranjosti vlakna. Nastanek netopnih agregatov je značilen za vezanje netopnih reduktivnih barvil.

2.3.1.6 *Odpadne vode tekstilne industrije*

Sestava odpadnih vod iz tekstilne industrije in predvsem iz barvarn je odvisna od vrste uporabljenih barvil ter od pomožnih sredstev, ki smo jih med postopkom uporabili. V teh vodah je malo suspendiranih snovi, predvsem so to ostanki vlaken. 60 do 70 % onesnaženja je organskega, vrednosti KPK so od 322 do 2100 mg/L, vrednosti BPK₅ pa so med 108 in 932 mg/L [3]. Razmerje BPK₅/KPK znaša med 20 in 31 %, kar kaže na to, da so prisotne snovi težko razgradljive. Vrednosti pH se gibljejo od zelo kislih, do nevtralnih in alkalnih. Ravno tako niha tudi temperatura, od 20 °C do 70 °C [34].

Poročajo, da se letno z odpadnimi vodami tekstilne industrije spusti v okolje okoli 100 ton barvil [58].

Tekstilna industrija mora pred priključitvijo na javni kanalizacijski sistem in na komunalne čistilne naprave, očistiti svojo vodo do stopnje, ki ne škoduje sistemu in okolju [27].

2.3.2 Motorna olja

2.3.2.1 Nafta in njene lastnosti

Nafta je tekočina, ki se nahaja v zemljini skorji. Nastala je od ostankov organskih snovi, ki so se kopičile v plasteh zemlje, so rastlinskega in živalskega izvora, predvsem pa so to ostanki alg in mikroorganizmov, kot sta plankton in bakterije. Povprečna sestava nafte je podana v Preglednici 20.

Preglednica 20: Masni deleži posameznih elementov v nafti [59]

Table 20: Mass share of different oil elements [59]

Kemijski element	Masni delež (%)
Ogljik	84 – 87
Vodik	11 – 14
Žveplo	0,1 – 3 (največ 7)
Dušik	0,1 – 0,6
Kisik	0,1 – 1,5
Težke kovine	0,01 – 0,03

Nafta vsebuje več tisoč ogljikovodikov, ki se razlikujejo po razvejanosti strukture in po vsebnosti vodika. Delež ogljikovodikov v nafti je odvisen od nahajališča nafte, »težka« mehiška nafta vsebuje okoli 50 % ogljikovodikov, »lahka« pensilvanska nafta pa okoli 98 %. Preostanek so primesi: žveplove in dušikove spojine, kisik ter težke kovine, vsebuje lahko tudi slano vodo v kateri so NaCl, MgCl in magnezijev ali kalcijev sulfat, ... Delež vode v surovi nafti lahko presega 30 odstotkov. V nafti so raztopljeni še plini, predvsem so to propan, butan in H₂S. Sestava nafte se običajno opiše z deležem najpomembnejših treh skupin ogljikovodikov v njej:

- parafini (alkani oz. nasičeni ogljikovodiki): splošna formula je C_nH_{2n+2}, osnovna sestavina vseh naft, odvisno od nahajališča se njihov delež giblje od 10 do 70 %;
- cikloparafini (oz. cikloalkani: splošna formula je C_nH_{2n}, njihov delež je vedno največji in sicer od 25 do 75 %;
- aromatski ogljikovodiki: vsebnost je od 10 do 20 %, razen v izjemnih primerih, ko doseže tudi 35 % delež v nafti.

Najpomembnejše fizikalno–kemijske lastnosti nafte in naftnih derivatov so gostota, viskoznost, destilacijske krivulje, molekulska masa, vsebnost žvepla, dušika, kovin, pepela in soli, ...

Zelo pogosto se relativna gostota nafte in njenih derivatov izraža s posebnimi stopinjami, ki jih je uvedel Ameriški naftni inštitut - °API. Gostota se meri pri 15,6 °C (60 °F). Vrednosti stopinj API se nahajajo v intervalu od 10 do 50, večja kot je vrednost, nižja je gostota. Delitev nafte glede na °API je prikazana v Preglednici 21.

Preglednica 21: Delitev nafte po °API [59]

Table 21: Composition of oil by API [59]

Nafta	°API	Gostota (kg/L)
lahka	> 39 °API	< 0,828
	> 34 °API	< 0,855
srednja	/	0,828 – 0,884
	/	0,855 – 0,933
težka	<28 °API	> 0,855
	<20 °API	>0,934

/ - ni podatka

Mazivna olja se po uporabi, sestavi in nahajališču delijo na:

- mineralna mazivna olja in
- sintetična mazivna olja

2.3.2.2 *Motorno olje*

Motorno olje je čisto mineralno olje ali mineralno olje z raznimi dodatki proti koroziji, oksidaciji, z detergentno–dispertentnimi dodatki za mazanje bolj obremenjenih motorjev in motorjev z notranjim izgorevanjem.

Naloga motornih olj je, da omogočijo pravilno in dolgotrajno delovanje motorjev, kar dosežemo z [60]:

- mazanjem vseh gibajočih se delov (ustvarja oljni film in tako zmanjša trenje; ob zelo visokih temperaturah in površinskem pritisku se lahko film stanjša in na material se lahko prenese večja sila, kar povzroči obrabo),
- tesnenjem na batnih obročkih,
- nevtraliziranjem kislih produktov izgorevanja,
- manjšanjem možnosti korozije (večina olj ima aditive, ki se vežejo na kovinske dele in preprečujejo korozijo ter skrbijo za izločanje vodnih molekul),
- ščitenjem proti rji med delovanjem pri nizki temperaturi ali pri mirovanju motorja,
- delujejo kot tekočinski odvajalec toplote in skrbijo za čistost motorja (olja stalno kroži skozi motor in nato skozi filter, kjer se odstranjujejo vse nečistoče in umazanija iz sistema; temnejša barva olja pomeni, da so prisotne nečistoče).

Med najpomembnejšimi lastnostmi motornih olj je viskoznost. V primeru, da je viskoznost olja previsoka, mazivo ne doseže vseh delov sistema. Če je prenizka, pa ni zagotovljeno neprekinjeno nastajanje mazalnega filma.

Viskoznostni razredi: SAE 0W, 5W, 10W, 15W, 20W, 25W, 20, 30, 40, 50, 60 (ang. Winter). Oznake 5W, 10W, 15W pomenijo viskoznost, ki jo doseže določena vrsta olja pri nizki temperaturi, pozimi. Manjša številka pomeni bolj viskozno olje in s tem tudi boljše mazanje motorja pri nizki temperaturi. Razredi 20, 30 in 40 so za zmernejše podnebje in topel letni čas. Razreda 50 in 60 sta primerna za vroče podnebje in najtežje delovne pogoje.

Indeks viskoznosti podaja spremembo viskoznosti ob spremembi temperature in nam pove, kako zelo se bo olje razredčilo ob višji in zgostilo ob nižji temperaturi. Večina modernih olj presega vrednosti indeksa 120, srednja olja presegajo 150, estri olja pa dosegajo vrednosti 400. Višja kot je številka viskoznosti olja, boljše je olje [61].

Odpadno olje je vsako mineralno ali sintetično olje v tekočem ali poltekočem stanju po uporabi. En liter starega odpadnega olja onesnaži do 200 000 litrov pitne vode [60]. Določena odpadna olja so primerna za rafinacijo, t.j. odstranitev škodljivih snovi, ki nastanejo zaradi spremembe olja med uporabo. Najbolj onesnažena olja pa so primerna le še za sežig.

Onesnaženje vode z različnimi olji je velik okoljski problem, zato jih skušajo odstraniti na številne načine. Kot adsorbente so uporabili volno, zaradi njene velike sorpcijske kapacitete in biorazgradljivost, anorganske adsorbente (sepiolit, bentonit in zeolit) pa so izbrali zaradi visoke učinkovitosti, kemične in mehanske stabilnosti, velike površine in strukturnih lastnosti [62]. Ugotovili so, da učinkovitost odstranjevanja olja z volno znaša od 73 do 95 %, odvisno od pogojev eksperimenta (najboljši rezultati so doseženi pri pH od 8 do 10, pri temperaturi 20 °C).

3 MATERIALI IN METODE

3.1 Adsorpcija barvila

3.1.1 Priprava barvalne raztopine

Pri nalogi smo pobarvali belo bombažno bluzo z rdečim tekstilnim barvilom C.I. Reactive red 198, proizvajalca Ideal (Slika 36).

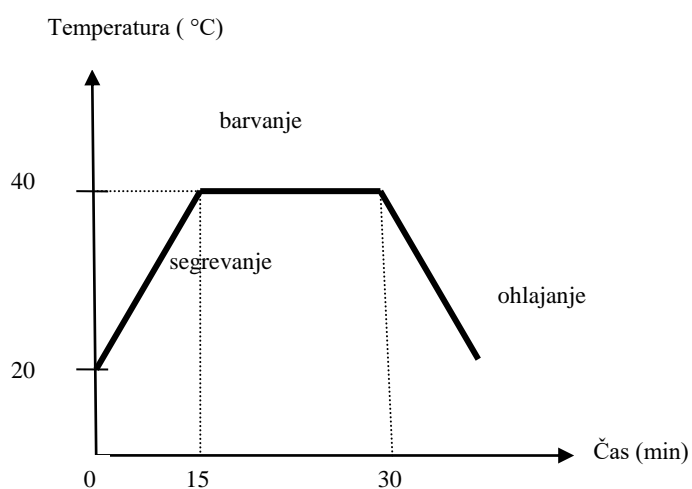
Tekstil smo barvali ročno, iz kopeli, ki smo jo pripravili po navodilih proizvajalca. Barvilo smo zamešali v vodo, dodali smo 400 g kuhinjske soli, počasi smo segreli na 40 °C ter pri tej temperaturi barvali še 30 minut. Po končanem barvanju smo bluzo sprali pod tekočo vodo, barvalno raztopino pa shranili v hladilniku za nadaljnje raziskave.



Slika 36: Barvanje v kopeli z reaktivnim barvilom

Figure 36: Dye bath with C.I. Reactive red 198

Potek barvanja po izčrpalnem postopku je prikazan na Sliki 37.



Slika 37: Barvalni diagram

Figure 37: Diagram of dyeing

Barvalni raztopini nismo mogli zmeriti obarvanosti, ker je bila pretemna (Slika 38) in zato smo jo najprej razredčili z vodo, z razredčitvami 10-krat, 12,5, 25, 50, 100 in 200-krat (Slika 39).



Slika 38: Rdeča barvalna raztopina

Figure 38: Red dyeing solution



Slika 39: Redčenje barvalne raztopine

Figure 39: Dilute of dyeing solution

3.1.2 Uporabljeni inštrumenti

Obarvanost raztopine smo merili na spektrofotometru in sicer pri treh različnih valovnih dolžinah - 436 nm, 525 nm in 620 nm.

Spektrofotometer je optični inštrument, ki na osnovi razlike med vpadlo in od merjenega vzorca odbito svetlobo izračuna refleksijske vrednosti vzorca v vidnem delu spektra (400 – 700 nm). Uporablja se za ugotavljanje koncentracije barvil in drugih obarvanih snovi v raztopinah, za spremljanje kinetike nekaterih reakcij in za analizo različnih snovi.

Prenosni spektrofotometer DR 2800 proizvajalca HACH se lahko uporabi za več kot 240 analitičnih metod.



Slika 40: Spektrofotometer DR 2800

Figure 40: Spectrophotometer DR 2800

Za določanje velikosti delcev adsorbenta smo uporabili granulometer Analysette 22 MicroTec plus, proizvajalca FRITSCH. Meritve so podane v prilogi. Vsebnost vlage vzorcem adsorbenta smo izmerili na napravi proizvajalca Mettler Toledo HB 43-S Halogen. Raztopino z adsorbentom smo mešali na magnetnem mešalu Rotamix S-10 proizvajalca Domel.

3.1.3 Uporabljena aparatura

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

3.1.4 Priprava adsorbentov

Uporabili smo različne vrste adsorbentov – fino in grobo žagovino, različni vrsti ogljika, blato iz čistilne naprave in pepel iz toplarne.

3.1.4.1 Priprava žagovine

Žagovino smo dobili pri lokalnem mizarju. Poskrbeli smo, da ni vsebovala tujkov ter da je bila enakomerno premešana. Žagovina je bila dveh velikosti: delčki grobe žagovine so bili veliki približno 1 cm, fina žagovina je bila v obliki prahu. Enakomerno velikost smo zagotovili s sejanjem preko sit.

3.1.4.2 Priprava odpadnega blata iz Centralne čistilne naprave Ljubljana

Blato je bilo v obliki izsušenih kroglic. S preizkusi smo ugotovili, da je adsorpcija barvila večja, če uporabimo finejše delčke adsorbenta. Zaradi tega smo odpadno blato strli v možnarju ter ga presejali.



Slika 41: Odpadno blato iz Centralne čistilne naprave Ljubljana

Figure 41: Activated sludge biomass from wastewater treatment plant Ljubljana

3.1.4.3 Priprava oglja

Oglje smo pripravili iz navadnega oglja za žar (Slika 42). Oglje za žar je v obliki velikih kosov, zato smo ga morali najprej zdrobiti v prah, ga presejati ter šele nato uporabiti.



Slika 42: Oglje za žar [63]

Figure 42: Charcoal for grill [63]

3.1.4.4 Priprava aktivnega ogljika

Uporabili smo aktivni ogljik Charcoal wood powder proizvajalca Merck-a. To oglje se pridobiva med postopkom segrevanja bukovega lesa. Uporablja se za adsorpcijo, filtracijo ali bistrenje v različnih postopkih.

Nekatere od lastnosti:

- molekulska masa znaša 12,01 g/mol,
- pri 20 °C je netopen v vodi,
- temperatura tališča je 3550 °C,
- gostota znaša 410 kg/m³.

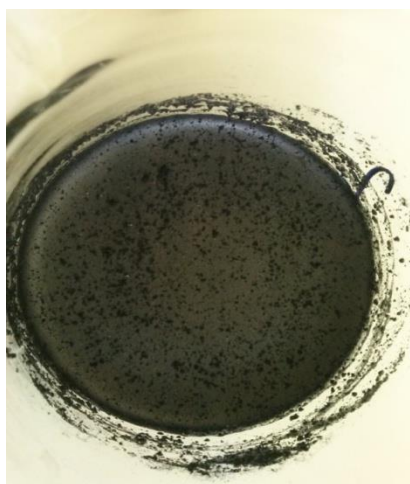
Aktivno oglje je bilo v obliki zelo finega prahu (Slika 43), ki nam je povzročal kar nekaj težav.



Slika 43: Aktivno oglje v obliki zelo finega prahu [64]

Figure 43: Very fine activated carbon [64]

Ko smo dodali adsorbent v raztopino, smo opazili, da se težko enakomerno premeša, da se nalaga na površini raztopine v obliki nekakšnega mastnega madeža (Slika 44).



Slika 44: Aktivno oglje tvori »mastni madež« na površini raztopine

Figure 44: A »greasy layer« of activated carbon on the solution surface

3.1.4.5 Priprava odpadnega pepela iz toplarne Ljubljana

Termoelektrarna Toplarna Ljubljana uporablja za pridobivanje energije predvsem premog in sicer indonezijski premog, katerega odlikuje visoka kurilna vrednost in zelo nizka vsebnost žvepla (pod 0,2 %) in pepela (1 – 3 %). V manjši meri uporabljajo tudi lesne sekance.

Pepel je bil v obliki finega prahu.

3.1.5 Potek eksperimenta

3.1.5.1 Groba žagovina

Na Mettler Toledo HB 43-S Halogen smo izmerili vlažnost žagovine. Pripravili smo barvalno raztopino, ki je bila 50 krat razredčena, saj je bila raztopina preveč obarvana. Hkrati smo pripravljali dva vzorca in sicer v prvem vzorcu smo imeli čisto vodo in žagovino (t.i. slepi vzorec), v drugem vzorcu pa je bila barvalna raztopina ter žagovina. Ugotovili smo, da sama žagovina povzroča določeno obarvanost in s pomočjo slepega vzorca smo se ji želeli izogniti. Na ta način smo ugotovili točno razliko v obarvanosti, ki nastopi zaradi adsorbenta, v tem primeru žagovine. Pri eksperimentu smo uporabili različne količine adsorbenta: 1 gram (vzorec A), 2 grama (vzorec B), 3 grame (vzorec C), 4 grame (vzorec D) in 5 gramov (vzorec E). V 250 ml čaše smo odpipetirali 100 mL 50 krat razredčene raztopine in zatehtali adsorbent. V čaše smo še dodali večja magnetna mešala (2 centimetra) ter postavili na mešalo Rotamix S-10, hitrost mešanja je znašala 300 RPM. Ker nas je zanimal tudi vpliv kontaktnega časa, smo vzorce mešali različno dolgo (5, 10, 20, 30 in 60 minut) pri konstantni temperaturi 20 °C. Po mešanju je sledila filtracija s pomočjo nuče, izrabljen adsorbent smo zavrgli, prefiltrirano raztopino pa smo dali v kivete. Obarvanost smo izmerili na spektrofotometru. Najprej smo izmerili obarvanost barvalne raztopine brez dodatka adsorbenta, nato pa še z adsorbentom, da smo lahko videli, kako se obarvanost spreminja.



Slika 45: Pripravljene vzorce z grobo žagovino pred mešanjem; v zgornjih petih čašah je voda in žagovina, v spodnjih čašah pa je barvalna raztopina z žagovino

Figure 45: Sample with bigger sawdust pieces before mixing; in the first five glasses there is water and sawdust, in the second five glasses there is dyeing solution and sawdust

Na Sliki 46 so prikazane kivete, v prvi kiveti je voda, v drugi je filtrat, ki smo ga dobili po mešanju vode in žagovine, v tretji pa filtrat, ki smo ga dobili po mešanju barvalne raztopine in žagovine. Lahko opazimo, da sama žagovina povzroča določeno obarvanost vode.



Slika 46: Priprava kivet pred merjenjem obarvanosti

Figure 46: Preparation of cuvettes before measuring the colour

3.1.5.2 Fina žagovina

Postopek je potekal enako kot v primeru z grobo žagovino.

3.1.5.3 Odpadno blato

Postopek je potekal enako kot pri zgornjih dveh primerih, le da smo odpadno blato predhodno pripravili po že opisanem postopku.

Na Sliki 47 sta prikazani čaši pred filtriranjem, v prvi čaši je voda in odpadno blato, v drugi je barvalna raztopina in odpadno blato.



Slika 47: Voda in odpadno blato ter barvalna raztopina in odpadno blato po mešanju

Figure 47: Water with sewage sludge and dyeing solution with sewage sludge before mixing

3.1.5.4 Pripravljeno oglje

Postopek je potekal enako kot pri zgornjih primerih, le da smo oglje zdrobili v možnarju ter ga presejali skozi sito.

S poskusi smo ugotovili, da že manjša količina adsorbenta dobro razbarva raztopino, zato smo uporabili 0,5 grama (vzorec A), 1,0 gram (vzorec B), 1,5 gram (vzorec C), 2,0 grama (vzorec D) in 2,5 grama (vzorec E) odpadnega blata.

3.1.5.5 Aktivni ogljik

Tudi v tem primeru je poskus potekal enako, ponovno smo uporabili manjše količine adsorbenta - 0,5 grama (vzorec A), 1,0 gram (vzorec B), 1,5 gram (vzorec C), 2,0 grama (vzorec D) in 2,5 grama (vzorec E) aktivnega ogljika.

3.1.5.6 Odpadni pepel iz toplarne

Poskus je potekal po ustaljenem načrtu, le da smo v tem primeru uporabili še manj adsorbenta - 0,1 gram (vzorec A), 0,2 grama (vzorec B), 0,3 grama (vzorec C), 0,4 grama (vzorec D) in 0,5 grama (vzorec E) odpadnega pepela.

3.2 Adsorpcija motornega olja na žagovino

3.2.1 Motorno olje

V nalogi smo uporabili motorno olje, ki je bilo po Society of Automotive Engineers označeno kot SAE W 10–40. Torej je naše olje multigradno motorno olje, ki vključuje dve viskoznosti. Kot smo že zapisali, črka W označuje, da gre za »zimsko« olje.

Izrabljeno motorno olje SAE W 10–40 je bilo temnejše, saj med izgorevanjem nastajajo saje, ki se mešajo z motornim oljem.

3.2.2 Potek poskusa

V poskusu smo pripravili mešanico olja in vode in sicer 1 gram olja na liter vode. Uporabili smo čisto motorno olje in izrabljeno olje. Kot adsorbent smo uporabili fino in grobo žagovino, dodali smo po 1 g, 2 g, 3 g, 4 g in 5 g žagovine (vzorec A, B, C, D in E). Na METTLER TOLEDO HB43-S smo vzorce mešali 10 minut, po tem času smo prefiltrirali vzorec skozi nučo, žagovino smo sušili 2 uri na 105 °C. Posušeno žagovino smo stehali, tehtali smo na štiri decimalke natančno, maso smo odšteli od začetne zatehtane mase žagovine ter tako dobili maso vezanega olja.

3.3 Določitev velikosti delcev

V nalogi smo izmerili tudi velikost različnih adsorbentov. V ta namen smo uporabili napravo Laser Particle Sizer Analysette 22 Wet Dispersion Unit (Fritsch, Nemčija).

Osnovna ideja določanja velikosti delcev z laserjem je ta, da delec razprši svetlobo pod kotom, določenim z velikostjo delcev. Večji delci jo bodo razpršili pod manjšimi koti, manjši delci pa pod večjimi koti [65].

Uporabljena sta dva vira svetlobe:

- meritve manjših delcev izvaja vgrajeni polprevodni laser zelene barve ($\lambda = 532 \text{ nm}$, 7 mW),
- meritve večjih delcev izvaja infrardeči polprevodni laser ($\lambda = 850 \text{ nm}$, 9 mW).

Interval določanja velikosti delcev je med 0,08 in 2000 μm .

Merjenje velikosti delcev je potekalo po navodilih proizvajalca in zadostuje standardu ISO 13320.



Slika 48: Laserski merilnik velikosti delcev Fritsch Analysette 22 [66]

Figure 48: Laser particle sizer Fritsch Analysette 22 [66]

Ta stran je namenoma prazna.

4 MERITVE IN REZULTATI

4.1 Adsorpcija barvila

4.1.1 Zmanjšanje obarvanosti

4.1.1.1 Adsorpcija barvila na grobo žagovino

Vlažnost grobe žagovine je znašala 10,50 %.

V poglavju Meritve in rezultati imamo primer preglednice zmanjšanja obarvanosti vzorca, ostale preglednice se nahajajo v Prilogi A. V Preglednici 22 vidimo kako se je obarvanost barvalne raztopine spreminjala zaradi dodatkov grobe žagovine in zaradi različnih kontaktnih časov, spremembe obarvanosti so podane v m^{-1} .

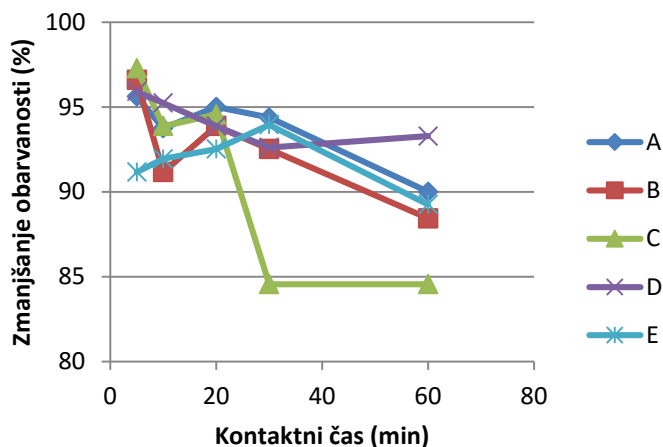
Preglednica 22: Zmanjšane obarvanosti vzorca (pri treh valovnih dolžinah: 436 nm, 525 nm in 620 nm) zaradi dodatka adsorbenta – groba žagovina, podano v m^{-1}

Table 22: Color removal from sample (tree different wavelength: 436 nm, 525 nm and 620 nm) because of addition of adsorbent – coarse sawdust, results are written in m^{-1}

Kontaktni čas (min)	Zmanjšanje obarvanosti (m^{-1})				
	A	B	C	D	E
5	5,2	5,8	5,8	5,3	4,0
	15,3	14,2	14,3	14,1	13,4
	1,1	1,7	1,8	1,6	1,3
10	5,1	4,6	4,8	5,3	3,8
	15,0	13,4	13,8	14,0	13,7
	1,0	1,2	1,5	1,6	1,2
20	4,3	5,3	4,9	4,9	4,1
	15,2	13,8	13,9	13,8	13,6
	1,0	1,45	1,65	1,6	1,5
30	5,3	4,85	4,2	4,3	4,3
	15,1	13,6	13,5	13,8	14,0
	1,0	1,4	1,4	1,3	1,4
60	4,0	3,8	2,7	4,15	3,0
	14,4	13,0	12,6	13,9	13,3
	0,5	1,0	0,8	1,5	1,1

A- 1 g, B – 2 g, C – 3 g, D – 4 g, E – 5 g

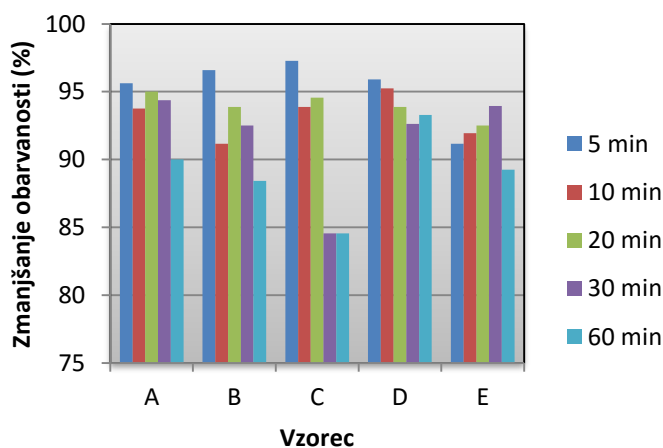
Na Sliki 49 je vidna sprememba obarvanosti odvisno od mase dodanega adsorbenta in kontaktnega časa, rezultati so podani v odstotkih.



Slika 49: Diagram zmanjšane obarvanosti vzorca zaradi dodatka adsorbenta – groba žagovina, podano v %

Figure 49: Color removal from sample because of addition of adsorbent – coarse sawdust, results are written in %

A- 1 g, B – 2 g, C – 3 g, D – 4 g, E – 5 g



Grafikon 1: Zmanjšanje obarvanosti vzorca (pri valovni dolžini 525 nm) zaradi dodatka adsorbenta – groba žagovina, podano v odstotkih (%)

Chart 1: Color removal from sample (at wavelength 525 nm) because of addition of adsorbent – coarse sawdust, results are in percentes (%)

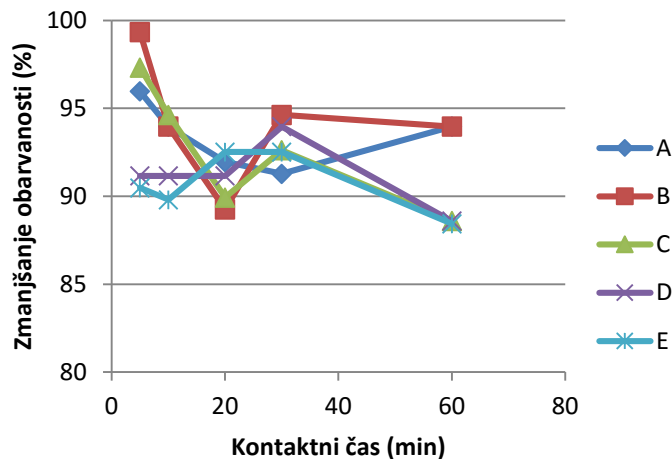
A- 1 g, B – 2 g, C – 3 g, D – 4 g, E – 5 g

Iz Grafikona 1 vidimo, da je najvišje zmanjšanje obarvanosti barvalne raztopine doseženo po dodatku 3 gramov grobe žagovine in po 5 minutah mešanja, zmanjšanje obarvanosti v tem primeru znaša 97,28 %.

4.1.1.2 Adsorpcija barvila na fino žagovino

Vsebnost vode v fini žagovini je znašala 10,53%.

Na Sliki 50 je vidna sprememba obarvanosti odvisno od mase dodanega adsorbenta in kontaktnega časa, rezultati so podani v odstotkih.

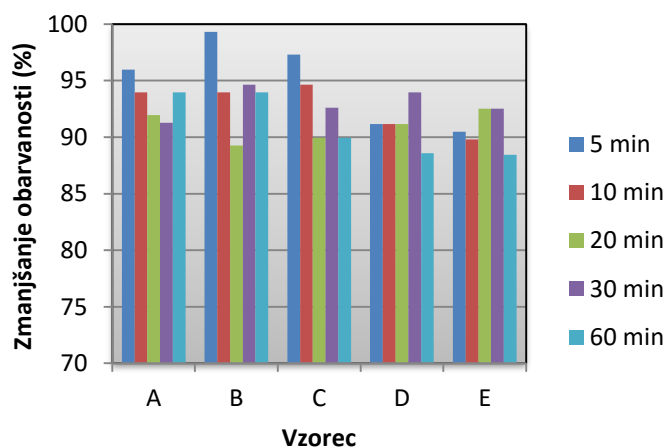


Slika 50: Diagram zmanjšane obarvanosti vzorca zaradi dodatka adsorbenta – fina žagovina, podano v %

Figure 50: Color removal from sample because of addition of adsorbent – fine sawdust, results are written in %

A- 1 g, B – 2 g, C – 3 g, D – 4 g, E – 5 g

Iz Grafikon 2 vidimo, da je najvišje zmanjšanje obarvanosti barvalne raztopine doseženo po dodatku 2 gramov fine žagovine in po 5 minutah mešanja, zmanjšanje obarvanosti v tem primeru znaša 99,33 %.



Grafikon 2: Zmanjšanje obarvanosti vzorca (pri valovni dolžini 525 nm) zaradi dodatka adsorbenta – fina žagovina, podano v odstotkih (%)

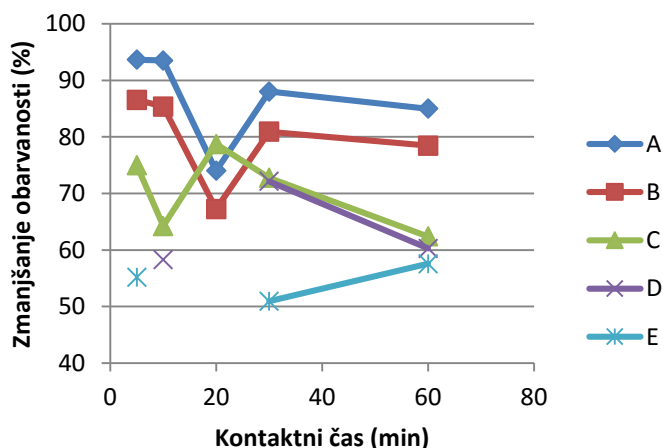
Chart 2: Color removal from sample (at wavelength 525 nm) because of addition of adsorbent – fine sawdust, results are in percents (%)

A- 1 g, B – 2 g, C – 3 g, D – 4 g, E – 5 g

4.1.1.3 Adsorpcija barvila na odpadno blato iz Centralne čistilne naprave Ljubljana

Vsebnost vode v blatu je znašala 7,80%.

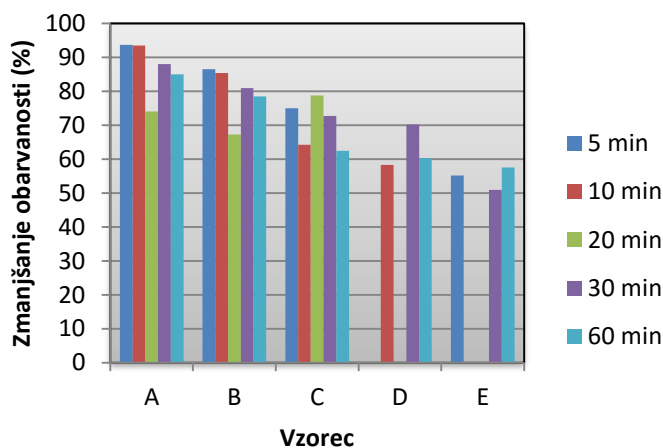
Na Sliki 51 je vidna sprememba obarvanosti odvisno od mase dodanega adsorbenta in kontaktnega časa, rezultati so podani v odstotkih.



Slika 51: Diagram zmanjšane obarvanosti vzorca zaradi dodatka adsorbenta – odpadno blato, podano v %

Figure 51: Color removal from sample because of addition of adsorbent – activated sludge biomass from wastewater treatment plant, results are written in percentes (%)

A- 1 g, B – 2 g, C – 3 g, D – 4 g, E – 5 g



Grafikon 3: Zmanjšanje obarvanosti vzorca (pri valovni dolžini 525 nm) zaradi dodatka adsorbenta – odpadno blato s čistilne naprave, podano v odstotkih (%)

Chart 3: Color removal from sample (at wavelength 525 nm) because of addition of adsorbent – activated sludge biomass from wastewater treatment plant, results are in percentes (%)

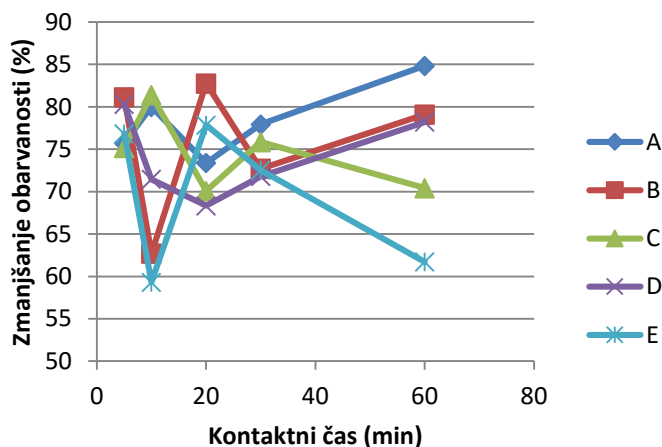
A- 1 g, B – 2 g, C – 3 g, D – 4 g, E – 5 g

Iz Grafikona 3 vidimo, da je najvišje zmanjšanje obarvanosti barvalne raztopine doseženo po dodatku 1 grama odpadnega blata in po 5 minutah mešanja, zmanjšanje obarvanosti v tem primeru znaša 93,66 %.

4.1.1.4 Adsorpcija barvila na pripravljeno oglje

Vsebnost vode v oglju je znašala 5,19%.

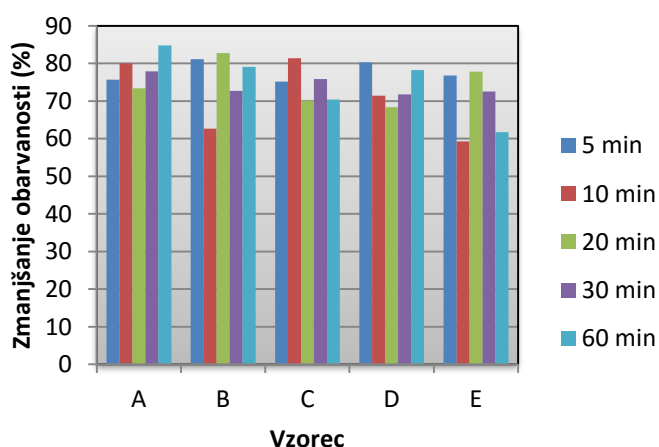
Na Sliki 52 je vidna sprememba obarvanosti odvisno od mase dodanega adsorbenta in kontaktnega časa, rezultati so podani v odstotkih.



Slika 52: Diagram zmanjšane obarvanosti vzorca zaradi dodatka adsorbenta – pripravljeno oglje, podano v odstotkih (%)

Figure 52: Color removal from sample because of addition of adsorbent – charcoal for grill, results are written in percents (%)

A- 0,5 g, B – 1,0 g, C – 1,5 g, D – 2,0 g, E – 2,5 g



Grafikon 4: Zmanjšanje obarvanosti vzorca (pri valovni dolžini 525 nm) zaradi dodatka adsorbenta – pripravljeno oglje, podano v odstotkih (%)

Chart 4: Color removal from sample (at wavelength 525 nm) because of addition of adsorbent – charcoal for grill, results are in percents (%)

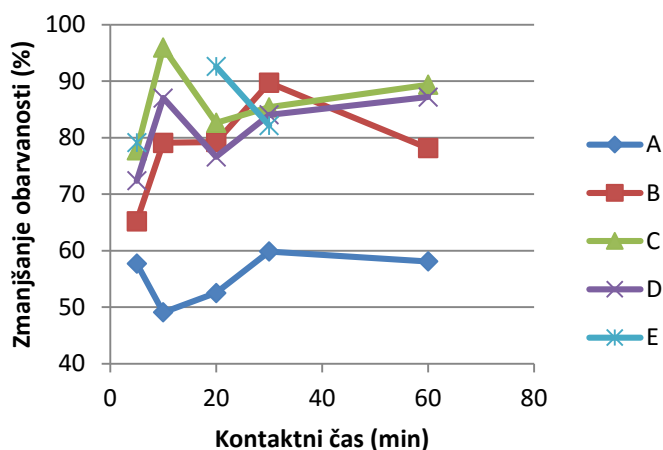
A- 0,5 g, B – 1,0 g, C – 1,5 g, D – 2,0 g, E – 2,5 g

Iz Grafikona 4 vidimo, da je najvišje zmanjšanje obarvanosti barvalne raztopine doseženo po dodatku 0,5 grama pripravljenega oglja in po 60 minutah mešanja, zmanjšanje obarvanosti v tem primeru znaša 84,83 %.

4.1.1.5 Adsorpcija barvila na aktivni ogljik

Vsebnost vode v aktivnem ogljiku je znašala 8,27%.

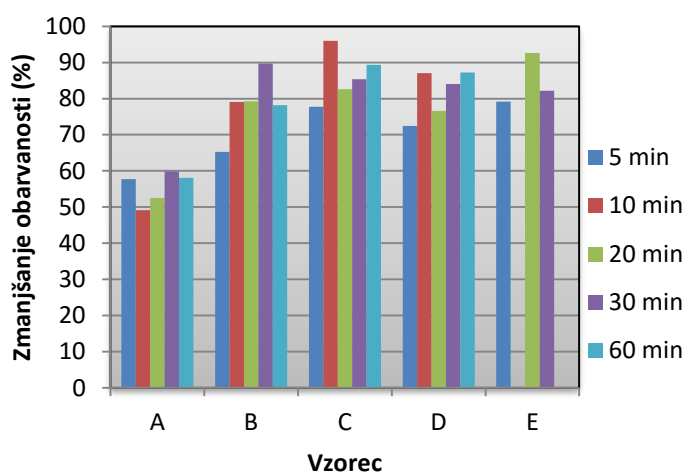
Na Sliki 53 je vidna sprememba obarvanosti odvisno od mase dodanega adsorbenta in kontaktnega časa, rezultati so podani v odstotkih.



Slika 53: Diagram zmanjšane obarvanosti vzorca zaradi dodatka adsorbenta – aktivni ogljik, podano v odstotkih (%)

Figure 53: Color removal from sample because of addition of adsorbent – activated carbon, results are written in percents (%)

A- 0,5 g, B – 1,0 g, C – 1,5 g, D – 2,0 g, E – 2,5 g



Grafikon 5: Zmanjšanje obarvanosti vzorca (pri valovni dolžini 525 nm) zaradi dodatka adsorbenta – aktivni ogljik, podano v odstotkih (%)

Chart 5: Color removal from sample (at wavelength 525 nm) because of addition of adsorbent – activated carbon, results are in percents (%)

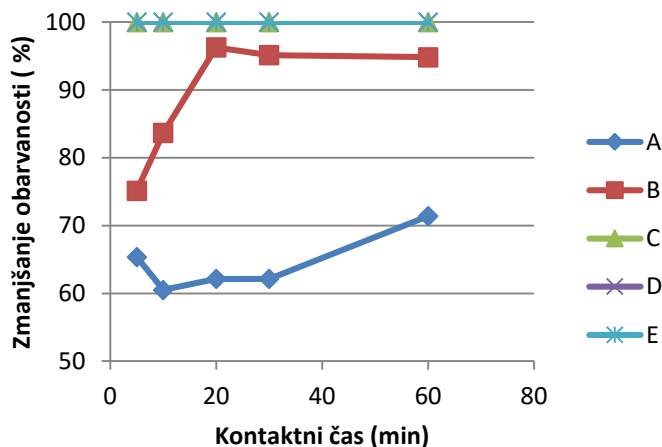
A- 0,5 g, B – 1,0 g, C – 1,5 g, D – 2,0 g, E – 2,5 g

Iz Grafikona 5 vidimo, da je najvišje zmanjšanje obarvanosti barvalne raztopine doseženo po dodatku 1,5 grama aktivnega ogljika in po 10 minutah mešanja, zmanjšanje obarvanosti v tem primeru znaša 95,94 %.

4.1.1.6 Adsorpcija barvila na odpadni pepel iz toplarne Ljubljana

Vsebnost vode v pepelu je znašala 2,06%.

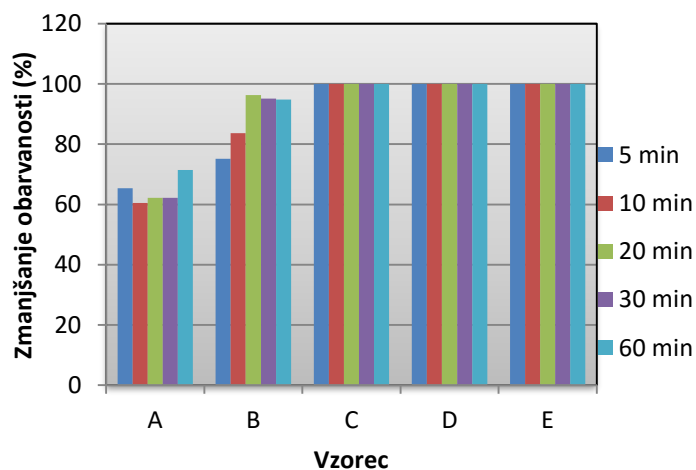
Na Sliki 54 je vidna sprememba obarvanosti odvisno od mase dodanega adsorbenta in kontaktnega časa, rezultati so podani v odstotkih.



Slika 54: Diagram zmanjšane obarvanosti vzorca zaradi dodatka adsorbenta – pepel, podano v odstotkih (%)

Figure 54: Color removal from sample because of addition of adsorbent – waste ashes, results are written in percents (%)

A- 0,1 g, B – 0,2 g, C – 0,3 g, D – 0,4 g, E – 0,5 g



Grafikon 6: Zmanjšanje obarvanosti vzorca (pri valovni dolžini 620 nm) zaradi dodatka adsorbenta – pepel, podano v odstotkih (%)

Chart 6: Color removal from sample (at wavelength 620 nm) because of addition of adsorbent – waste ashes, results are in percents (%)

A- 0,1 g, B – 0,2 g, C – 0,3 g, D – 0,4 g, E – 0,5 g

Iz Grafikona 6 vidimo, da je najvišje zmanjšanje obarvanosti barvalne raztopine doseženo že po dodatku 0,3 grama aktivnega ogljika in po 5 minutah mešanja, zmanjšanje obarvanosti v tem primeru znaša 100 %.

4.2 Adsorpcija motornega olja na žagovino

Rezultati so podani v preglednicah.

4.2.1 Adsorpcija čistega in izrabljenega motornega olja na fino žagovino

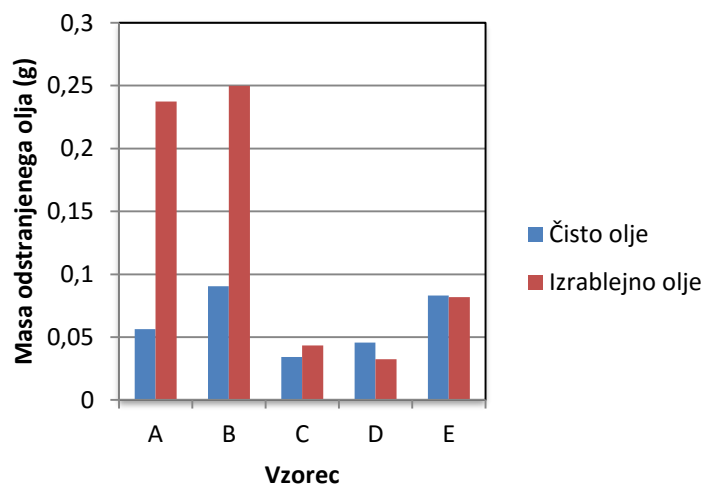
Vsebnost vode v fini žagovini je znašala 9,02 %.

Preglednica 23: Masa odstranjenega motornega olja z adsorpcijo na fino žagovino, podano v gramih (g)

Table 23: Motor oil removal by adsorption on fine sawdust, results are in grams (g)

Vzorec	Odstranjeno motorno olje (g)				
	A	B	C	D	E
Čisto olje	0,0564	0,0905	0,0343	0,0457	0,0832
Izrabljeno olje	0,2374	0,2499	0,0434	0,0323	0,0817

A- 1 g, B – 2 g, C – 3 g, D – 4 g, E – 5 g fine žagovine



Grafikon 7: Masa odstranjenega motornega olja z adsorpcijo na fino žagovino, podano v gramih (g)

Chart 7: Motor oil removal by adsorption on fine sawdust, results are in grams (g)

A- 1 g, B – 2 g, C – 3 g, D – 4 g, E – 5 g fine žagovine

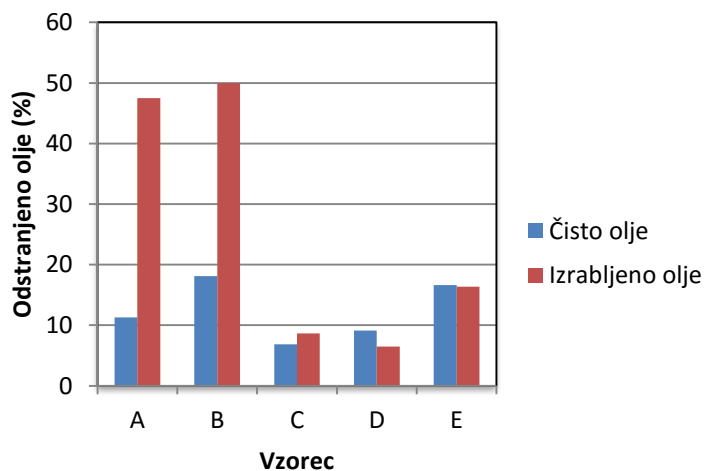
Iz Grafikona 7 vidimo, da največ čistega motornega olja odstranimo z dodatkom 2 gramov fine žagovine in sicer znaša masa odstranjenega olja 0,0905 g. Največ izrabljenega olja odstranimo tudi po dodatku 2 gramov fine žagovine, odstranimo pa 0,2499 g olja.

Preglednica 24: Odstranjeno motorno olje z adsorpcijo na fino žagovino, podano v odstotkih (%)

Table 24: Motor oil removal by adsorption on fine sawdust, results are in percentes (%)

Vzorec	Odstranjeno motorno olje (%)				
	A	B	C	D	E
Čisto olje	11,28	18,10	6,85	9,13	16,64
Izrabljeno olje	47,48	49,99	8,67	6,46	16,34

A - 1 g, B - 2 g, C - 3 g, D - 4 g, E - 5 g fine žagovine



Grafikon 8 : Odstotek odstranjenega motornega olja na fini žagovini, podano v odstotkih (%)

Chart 8: Motor oil removal by adsorption on fine sawdust, results are in percentes (%)

A- 1 g, B - 2 g, C - 3 g, D - 4 g, E - 5 g fine žagovine

Iz Grafikona 8 vidimo, da po dodatku 2 gramov fine žagovine odstranimo 18,1 % čistega motornega olja in ravno tako po dodatku 2 gramov fine žagovine odstranimo 49,99 % izrabljenega motornega olja.

4.2.2 Adsorpcija čistega in izrabljenega motornega olja na grobo žagovino

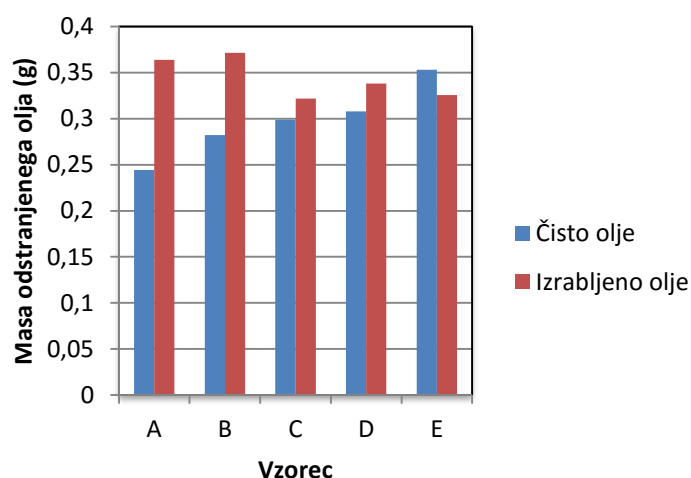
Vsebnost vode v grobi žagovini je znašala 10,34 %.

Preglednica 25: Masa odstranjenega motornega olja z adsorpcijo na grobo žagovino, podano v gramih (g)

Table 25: Motor oil removal by adsorption on coarse sawdust, results are in grams (g)

Vzorec	Odstranjeno motorno olje (g)				
	A	B	C	D	E
Čisto olje	0,2442	0,2821	0,2988	0,3079	0,3531
Izrabljeno olje	0,3637	0,3716	0,3218	0,3380	0,3256

A- 1 g, B – 2 g, C – 3 g, D – 4 g, E – 5 g grobe žagovine



Grafikon 9: Masa odstranjenega motornega olja z adsorpcijo na grobo žagovino, podano v gramih (g)

Chart 9: Motor oil removal by adsorption on coarse sawdust, results are in grams (g)

A- 1 g, B – 2 g, C – 3 g, D – 4 g, E – 5 g grobe žagovine

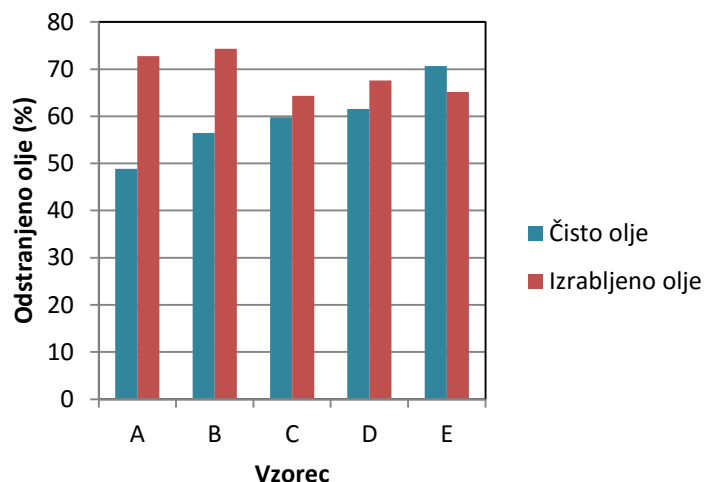
Iz Grafikona 9 vidimo, da največ čistega motornega olja odstranimo z dodatkom 5 gramov grobe žagovine in sicer znaša masa odstranjenega olja 0,3531 g. Največ izrabljenega olja odstranimo po dodatku 2 gramov grobe žagovine, odstranimo pa 0,3716 g olja.

Preglednica 26: Odstranjeno motorno olje z adsorpcijo na grobo žagovino, podano v odstotkih (%)

Table 26: Motor oil removal by adsorption on coarse sawdust, results are in percentes (%)

Vzorec	Odstranjeno motorno olje (%)				
	A	B	C	D	E
Čisto olje	48,85	56,43	59,76	61,57	70,63
Izrabljeno olje	72,74	74,31	64,36	67,60	65,13

A- 1 g, B – 2 g, C – 3 g, D – 4 g, E – 5 g grobe žagovine



Grafikon 10: Odstotek odstranjenega motornega olja na grobi žagovini

Chart 10: Motor oil removal by adsorption on coarse sawdust, results are in percents (%)

A- 1 g, B – 2 g, C – 3 g, D – 4 g, E – 5 g grobe žagovine

Iz Grafikona 10 vidimo, da po dodatku 5 gramov grobe žagovine odstranimo 70,63 % čistega motornega olja in po dodatku 2 gramov grobe žagovine odstranimo 74,31 % izrabljenega motornega olja.

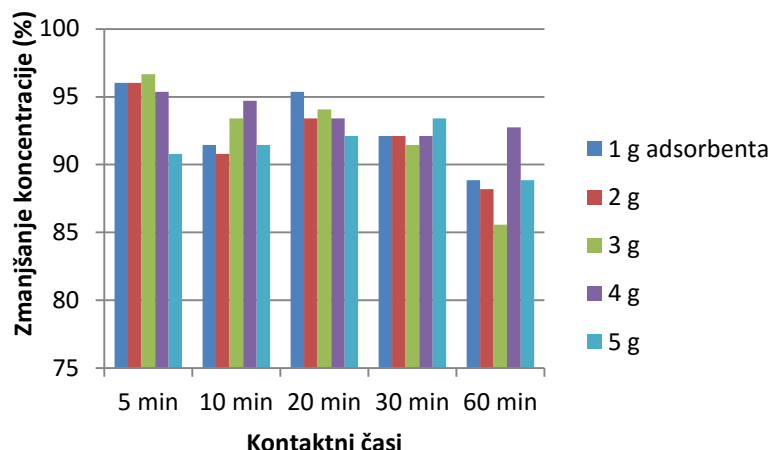
4.3 Zmanjšanje koncentracije barvila

4.3.1 Vpliv različnih adsorbentov na zmanjšanje koncentracije

Do sedaj so bili naši podatki podani v obliki obarvanosti. S pomočjo umeritvene krivulje smo spremenili vrednosti obarvanosti v ustrezne vrednosti koncentracije. Določitev umeritvene krivulje je potekala tako, da smo našo barvalno raztopino redčili, poznali smo torej koncentracije, nato smo določili obarvanost raztopin na spektrofotometru. Nadalje smo naredili graf, kjer smo na y os nanašali obarvanost in na x os koncentracijo barvalne raztopine. Po dodatku različnih adsorbentov smo imeli raztopine, katerim smo določili obarvanost. Na koncu smo te vrednosti obarvanosti vnesli v umeritveno krivuljo in določili neznane koncentracije.

Preglednice so podane v Prilogi B.

4.3.1.1 Zmanjšanje koncentracije barvila v raztopini zaradi dodatka adsorbenta – groba žagovina

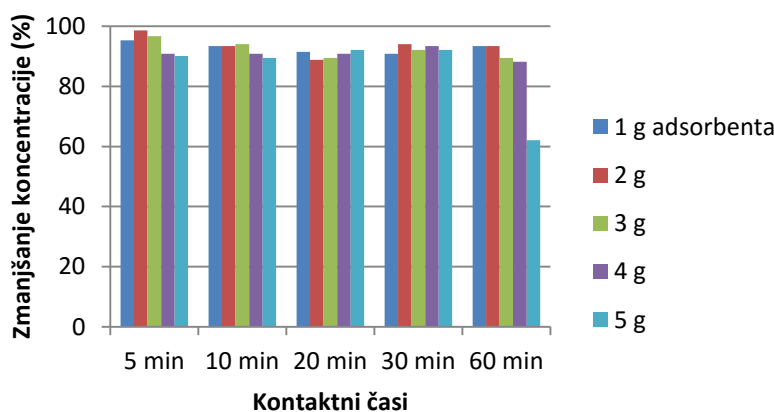


Grafikon 11: Zmanjšanje koncentracije barvalne raztopine zaradi dodatka adsorbenta – groba žagovina, pri različnih kontaktnih časih, podano v odstotkih (%)

Chart 11: Effect of adsorbent on dye concentration in solution (diferent contact times), results are in percentes (%)

Iz Grafikona 11 vidimo, da se najbolj zmanjša koncentracija barvalne raztopine po dodatku 1 grama grobe žagovine in po 5 minutah mešanja, koncentracija se zmanjša za 96,67 %.

4.3.1.2 Zmanjšanje koncentracije barvila v raztopini zaradi dodatka adsorbenta – fina žagovina

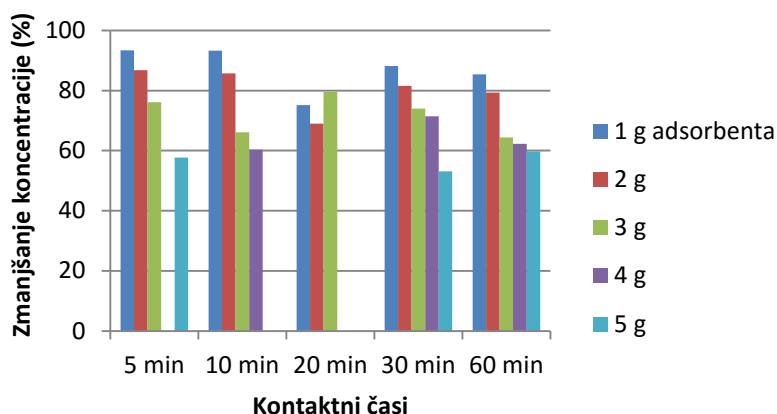


Grafikon 12: Zmanjšanje koncentracije barvalne raztopine zaradi dodatka adsorbenta – fina žagovina, pri različnih kontaktnih časih, podano v odstotkih (%)

Chart 12: Effect of adsorbent on dye concentration in solution (diferent contact times), results are in percentes (%)

Iz Grafikona 12 vidimo, da se najbolj zmanjša koncentracija barvalne raztopine po dodatku 2 gramov fine žagovine in po 5 minutah mešanja, koncentracija se zmanjša za 98,63 %.

4.3.1.3 Zmanjšanje koncentracije barvila v raztopini zaradi dodatka adsorbenta – odpadno blato

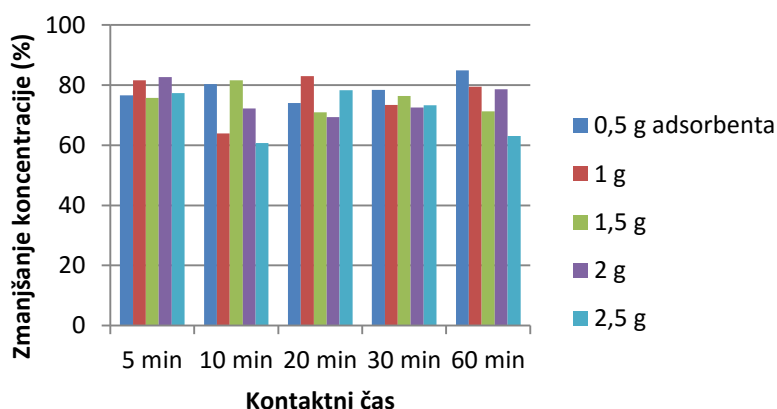


Grafikon 13: Zmanjšanje koncentracije barvalne raztopine zaradi dodatka adsorbenta – odpadno blato, pri različnih kontaktnih časih, podano v odstotkih (%)

Chart 13: Effect of adsorbent on dye concentration in solution (diferent contact times), results are in percentes (%)

Iz Grafikona 13 vidimo, da se najbolj zmanjša koncentracija barvalne raztopine po dodatku 1 grama odpadnega blata in po 5 minutah mešanja, koncentracija se zmanjša za 93,41 %.

4.3.1.4 Zmanjšanje koncentracije barvila v raztopini zaradi dodatka adsorbenta – pripravljeno oglje

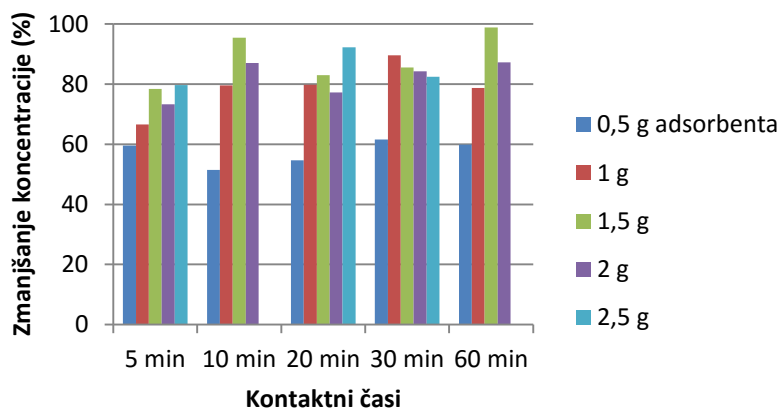


Grafikon 14: Zmanjšanje koncentracije barvalne raztopine zaradi dodatka adsorbenta – pripravljeno oglje, pri različnih kontaktnih časih, podano v odstotkih (%)

Chart 14: Effect of adsorbent on dye concentration in solution (diferent contact times), results are in percentes (%)

Iz Grafikona 14 vidimo, da se najbolj zmanjša koncentracija barvalne raztopine po dodatku 0,5 grama pripravljenega oglja in po 60 minutah mešanja, koncentracija se zmanjša za 84,93%.

4.3.1.5 Zmanjšanje koncentracije barvila v raztopini zaradi dodatka adsorbenta – aktivni ogljik

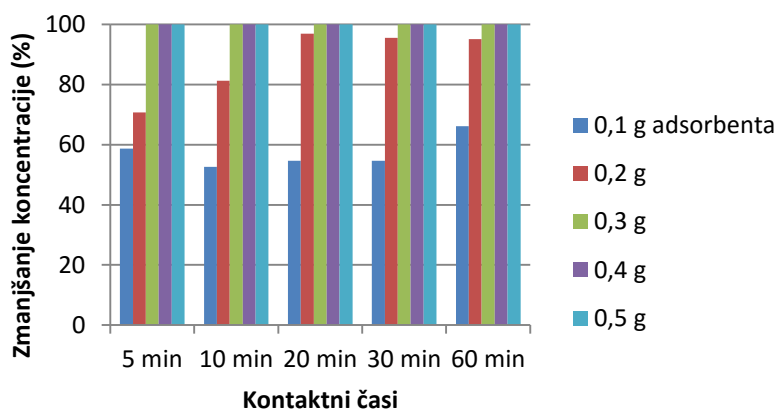


Grafikon 15: Zmanjšanje koncentracije barvalne raztopine zaradi dodatka adsorbenta – aktivni ogljik, pri različnih kontaktnih časih, podano v odstotkih (%)

Chart 15: Effect of adsorbent on dye concentration in solution (diferent contact times), results are in percentes (%)

Iz Grafikona 15 vidimo, da se najbolj zmanjša koncentracija barvalne raztopine po dodatku 1,5 grama aktivnega ogljika in po 60 minutah mešanja, koncentracija se zmanjša za 98,90%.

4.3.1.6 Zmanjšanje koncentracije barvila v raztopini zaradi dodatka adsorbenta – odpadni pepel



Grafikon 16: Zmanjšanje koncentracije barvalne raztopine zaradi dodatka adsorbenta – odpadni pepel, pri različnih kontaktnih časih, podano v odstotkih (%)

Chart 16: Effect of adsorbent on dye concentration in solution (diferent contact times), results are in percentes (%)

Iz Grafikona 16 vidimo, da 100 % zmanjšanje koncentracije barvalne raztopine dosežemo že po dodatku 0,3 grama odpadnega pepela in po 5 minutah mešanja.

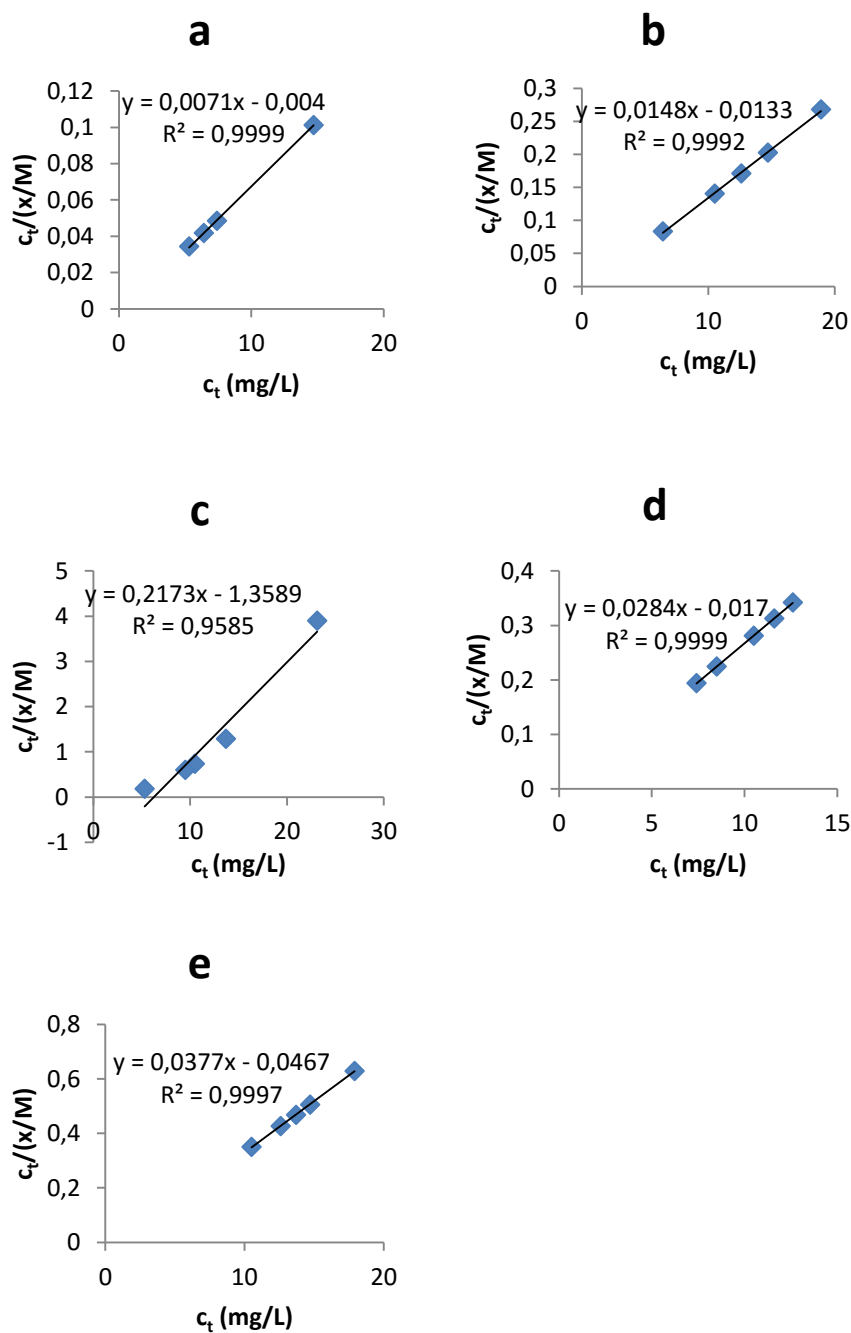
4.3.2 Langmuirova in Freundlichova izoterma

4.3.2.1 Langmuirova izoterma

Kot smo že zapisali, za Langmuirjevo izotermo velja enačba (10). S pomočjo izdelave grafa $c_t/(x/M)$ proti c_t , lahko določimo konstanti a (mg/g) in b (L/g).

Količino adsorbiranega barvila dobimo preko razlike začetne in končne koncentracije barvila v raztopini.

Preglednice so podane v Prilogi C.



Grafikon 17: Graf $c_t/(x/M)$ proti c_t : a – 1 g grobe žagovine, b – 2 g, c – 3 g, d – 4 g, e – 5 g

Chart 17: Chart $c_t/(x/M)$ vs. c_t : a – 1 g coarse sawdust, b – 2 g, c – 3 g, d – 4 g, e – 5 g

Iz Grafikona 17, ki prikazuje grafično rešitev linearne enačbe, lahko odčitamo in izračunamo, da je:

	Masa grobe žagovine (g)				
Konstante	1	2	3	4	5
a (mg/g)	142,86	71,43	4,61	35,71	27,03
b (L/g)	1,75	1,08	0,16	1,65	0,80
R ²	0,99	0,99	0,96	0,99	0,99

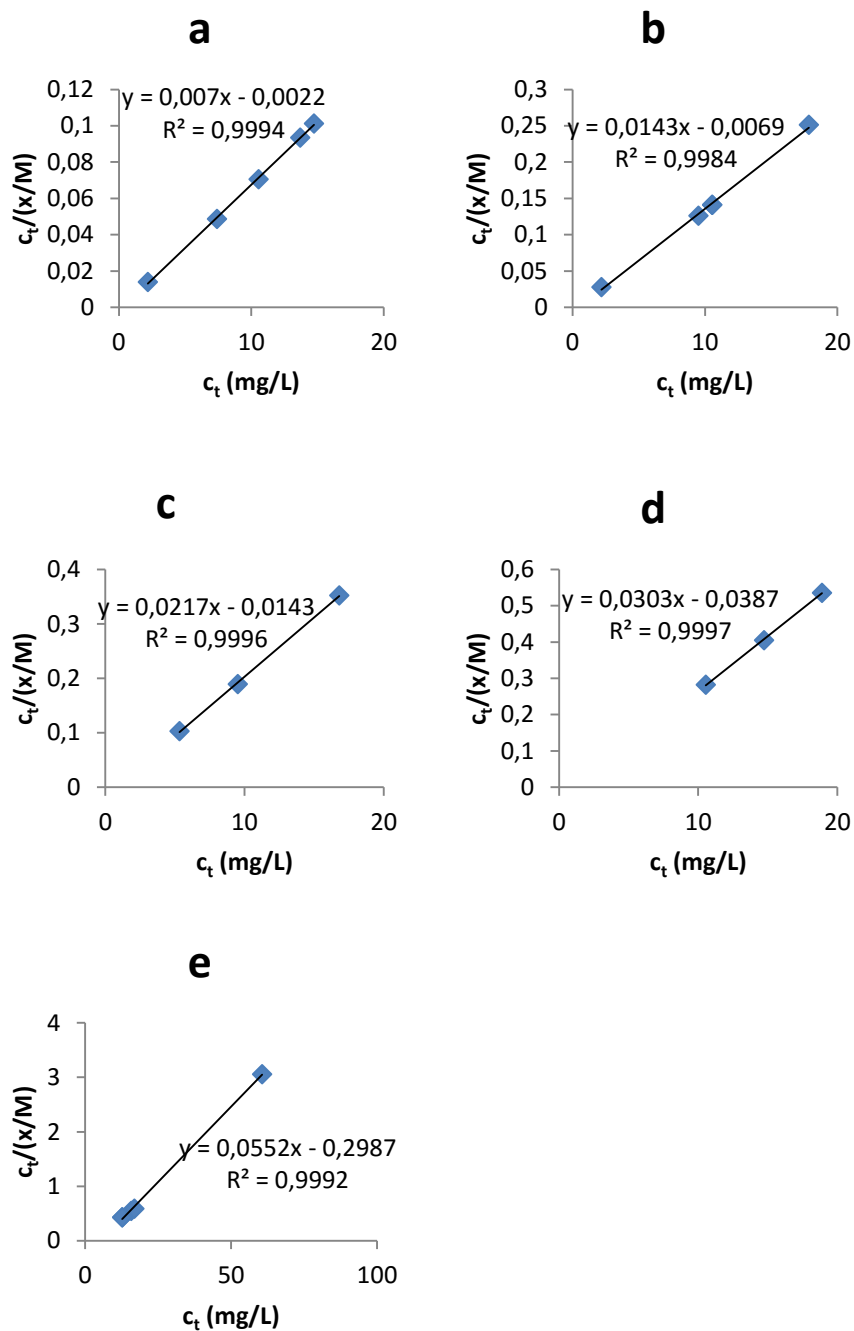
Preglednica 27: Vrednosti R_L – groba žagovina

Table 27: Values of R_L – coarse sawdust

Količina adsorbenta (g)	R _L (/)
1	0,78
2	0,85
3	0,975
4	0,79
5	0,89

Iz Preglednice 27 in enačbe (11) ugotovimo, da je potek vseh adsorpcijskih procesov ugoden.

Prikaz Langmuirjeve izoterme za ostale adsorbente:



Grafikon 18: Graf $c_e/(x/M)$ proti c_t : a – 1 g fine žagovine, b – 2 g, c – 3 g, d – 4 g, e – 5g

Chart 18: Chart $c_e/(x/M)$ vs. c_t : a – 1 g fine sawdust, b – 2 g, c – 3 g, d – 4 g, e – 5g

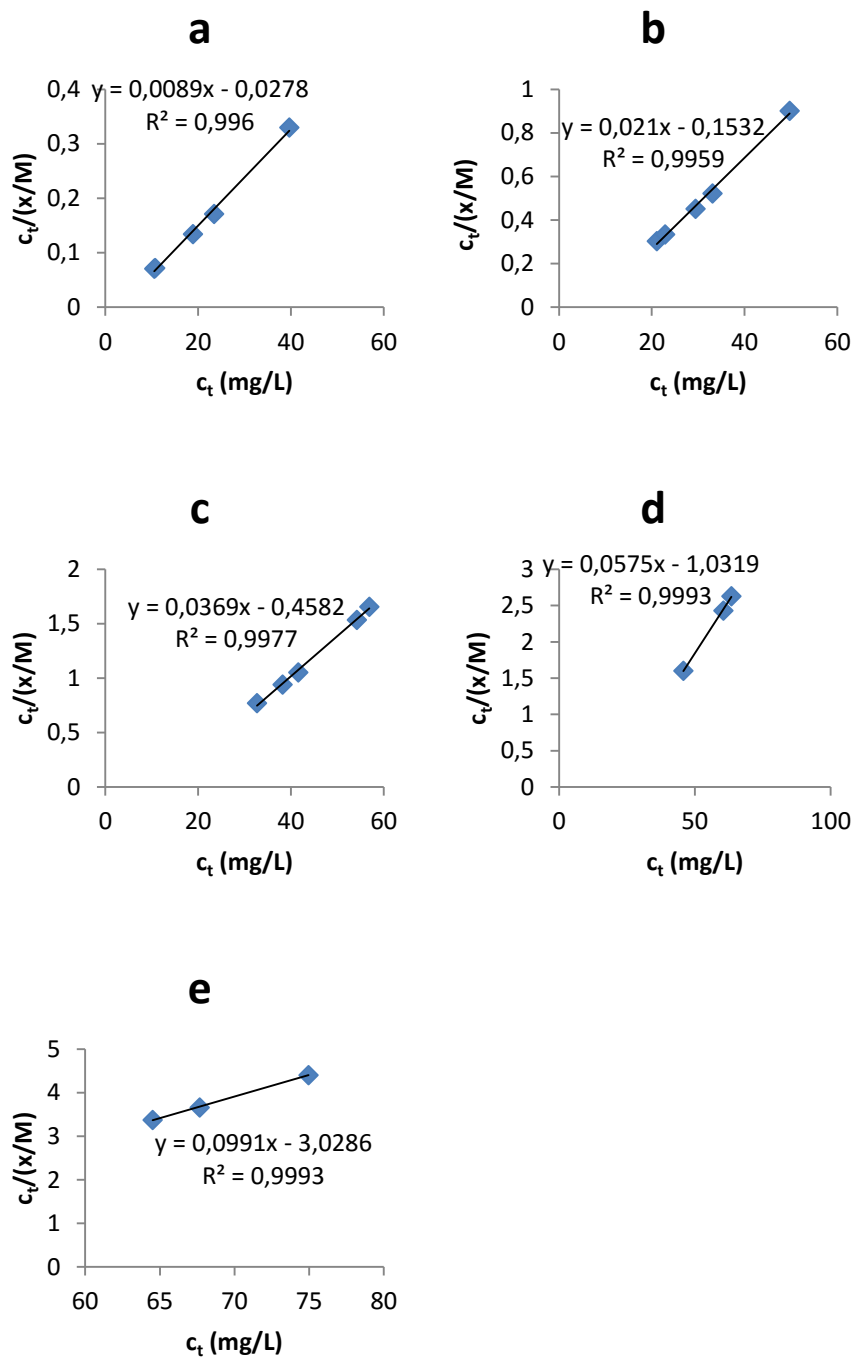
Iz Grafikona 18, ki prikazuje grafično rešitev linearne enačbe, lahko odčitamo in izračunamo, da je:

	Masa fine žagovine (g)				
Konstante	1	2	3	4	5
a (mg/g)	142,86	71,43	47,62	33,33	20,00
b (L/g)	3,50	2,33	1,50	0,79	0,185
R ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

Preglednica 28: Vrednosti R_L – fina žagovinaTable 28: Values of R_L – fine sawdust

Količina adsorbenta (g)	R _L (/)
1	0,64
2	0,73
3	0,81
4	0,89
5	0,97

Iz Preglednice 28 in enačbe (11) ugotovimo, da je potek vseh adsorpcijskih procesov ugoden.



Grafikon 19: Graf $c_t/(x/M)$ proti c_t : a – 1 g odpadnega blata, b – 2 g, c – 3 g, d – 4 g, e – 5g

Chart 19: Chart $c_t/(x/M)$ vs. c_t : a - 1 g of activated sludge biomass from wastewater treatment plant, b – 2 g, c – 3 g, d – 4 g, e – 5g

Iz Grafikona 19, ki prikazuje grafično rešitev linearne enačbe, lahko odčitamo in izračunamo, da je:

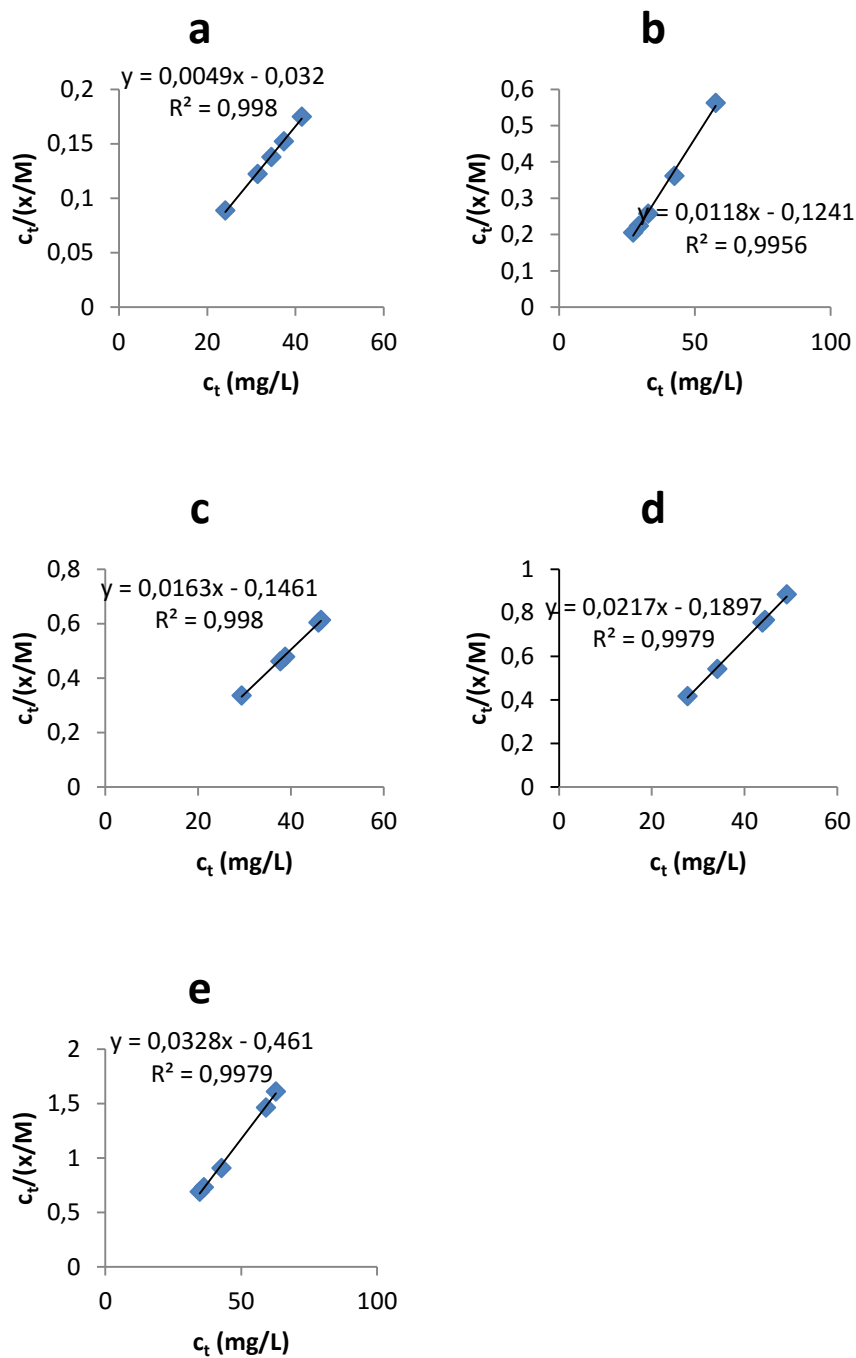
	Masa odpadnega blata (g)				
Konstante	1	2	3	4	5
a (mg/g)	125,00	47,62	27,78	17,54	10,10
b (L/g)	0,30	0,14	0,08	0,055	0,03
R ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

Preglednica 29: Vrednosti R_L – odpadno blato

Table 29: Values of R_L – activated sludge biomass from wastewater treatment plant

Količina adsorbenta (g)	R _L (/)
1	0,95
2	0,98
3	0,99
4	0,99
5	0,995

Iz Preglednice 29 in enačbe (11) ugotovimo, da je potek vseh adsorpcijskih procesov ugoden.



Grafikon 20: Graf $c_t/(x/M)$ proti c_t : a – 0,5 g pripravljenega oglja, b – 1 g, c – 1,5 g, d – 2 g, e – 2,5g

Chart 20: Chart $c_t/(x/M)$ vs. c_t : a – 0,5 g of charcoal for grill, b – 1 g, c – 1,5 g, d – 2 g, e – 2,5g

Iz Grafikona 20, ki prikazuje grafično rešitev linearne enačbe, lahko odčitamo in izračunamo, da je:

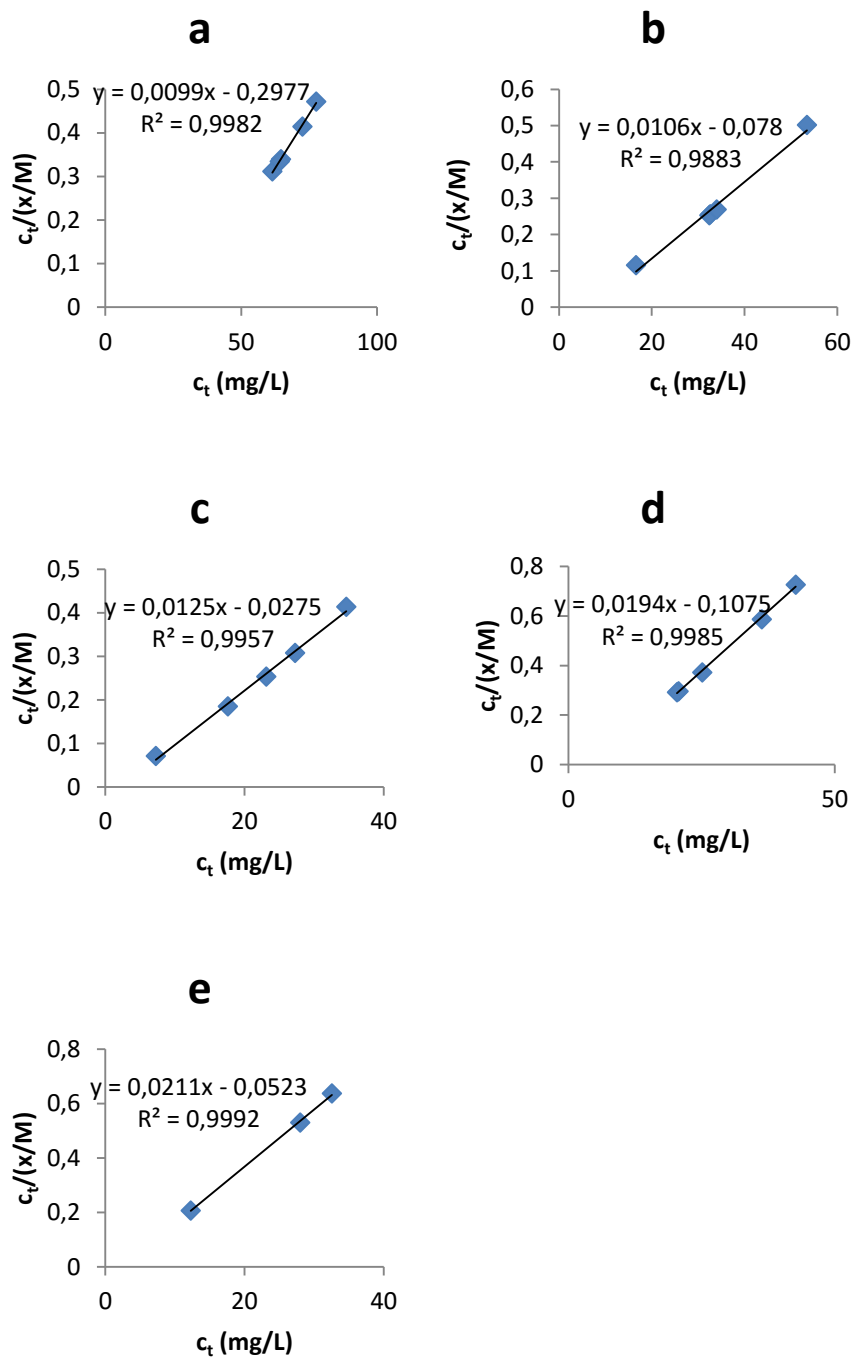
	Masa pripravljenega oglja (g)				
Konstante	0,5	1,0	1,5	2,0	2,55
a (mg/g)	125,00	90,91	62,50	47,62	31,25
b (L/g)	0,30	0,09	0,11	0,11	0,07
R ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

Preglednica 30: Vrednosti R_L – pripravljeno oglje

Table 30: Values of R_L – charcoal for grill

Količina adsorbenta (g)	R _L (/)
0,5	0,98
1,0	0,99
1,5	0,98
2,0	0,98
2,5	0,99

Iz Preglednice 30 in enačbe (11) ugotovimo, da je potek vseh adsorpcijskih procesov ugoden.



Grafikon 21: Graf $c_i/(x/M)$ proti c_t : a – 0,5 g aktivni ogljik, b – 1 g, c – 1,5 g, d – 2 g, e – 2,5g

Chart 21: Chart $c_i/(x/M)$ vs. c_t : a – 0,5 g of activated carbon, b – 1 g, c – 1,5 g, d – 2 g, e – 2,5g

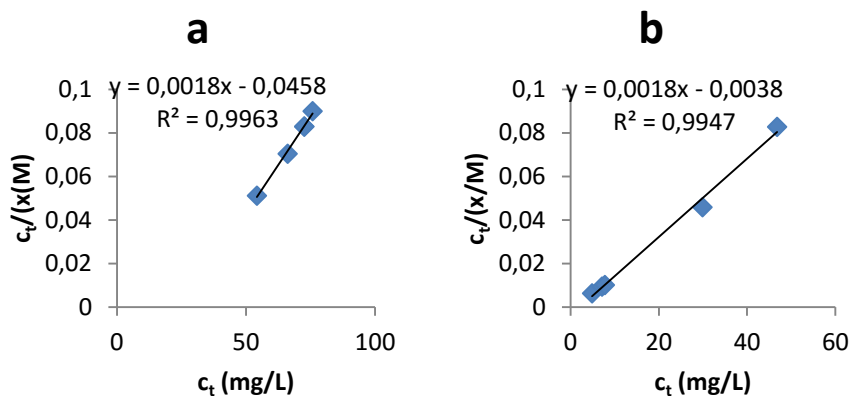
Iz Grafikona 21, ki prikazuje grafično rešitev linearne enačbe, lahko odčitamo in izračunamo, da je:

	Masa aktivnega ogljika (g)				
Konstante	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
a (mg/g)	111,11	100,00	83,33	52,63	47,62
b (L/g)	0,03	0,13	0,44	0,18	0,40
R ²	0,99	0,98	0,99	0,99	0,99

Preglednica 31: Vrednosti R_L – aktivni ogljikTable 31: Values of R_L – activated carbon

Količina adsorbenta (g)	R _L (/)
0,5	0,995
1,0	0,98
1,5	0,93
2,0	0,97
2,5	0,94

Iz Preglednice 31 in enačbe (11) ugotovimo, da je potek vseh adsorpcijskih procesov ugoden.



Grafikon 22: Graf $c_t/(x/M)$ proti c_t : a – 0,1 g odpadni pepel, b – 0,2 g

Chart 22: Chart $c_t/(x/M)$ vs. c_t : a – 0,1 g of waste ashes, b – 0,2 g

Iz Grafikona 22, ki prikazuje grafično rešitev linearne enačbe, lahko odčitamo in izračunamo, da je:

	Masa odpadnega pepela (g)	
Konstante	0,1	0,2
a (mg/g)	1000,00	1000,00
b (L/g)	0,02	0,33
R^2	0,99	0,99

Preglednica 32: Vrednosti R_L – odpadni pepel

Table 32: Values of R_L – waste ashes

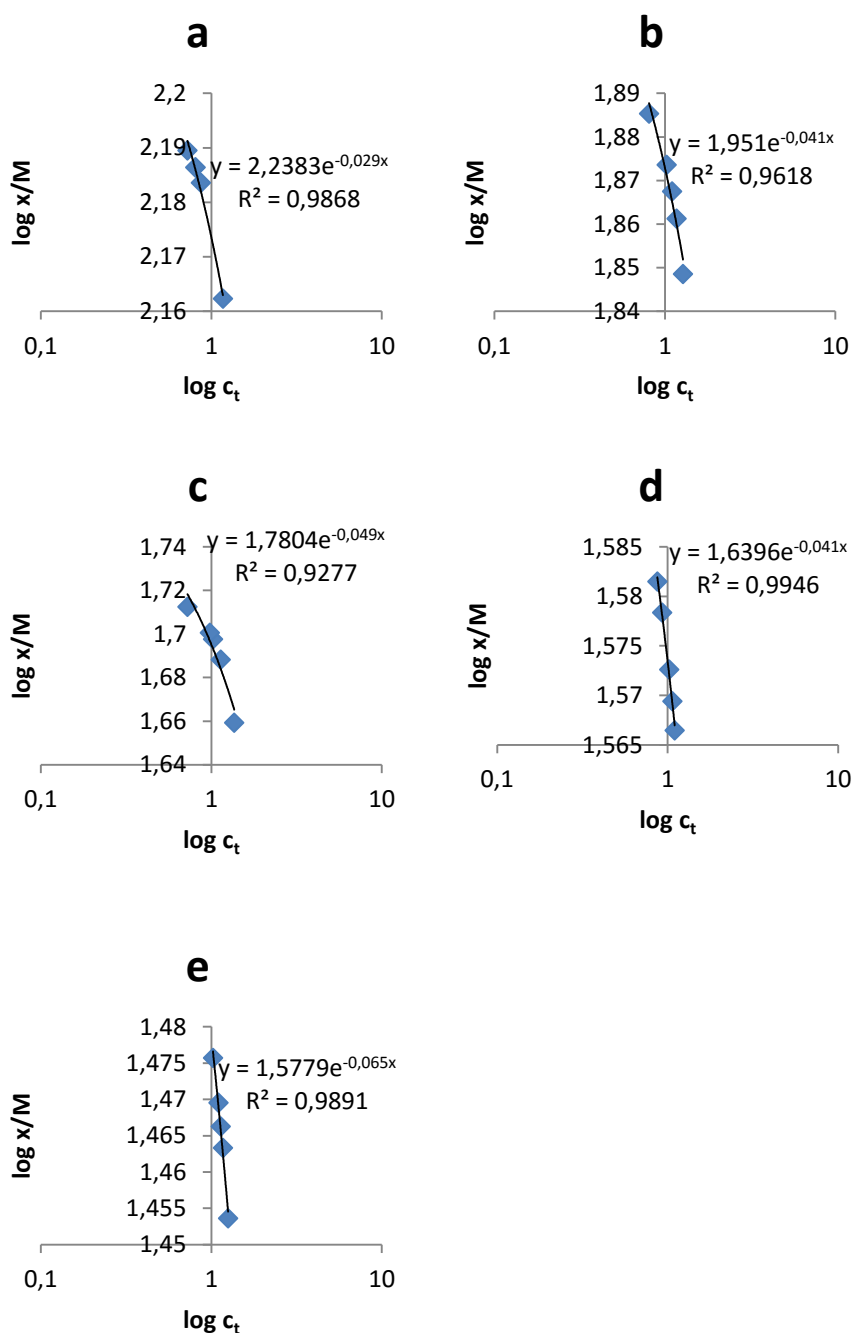
Količina adsorbenta (g)	R_L (/)
0,1	0,99
0,2	0,95

Iz Preglednice 32 in enačbe (11) ugotovimo, da je potek adsorpcijskih procesov ugoden.

4.3.2.2 Freundlichova izoterma

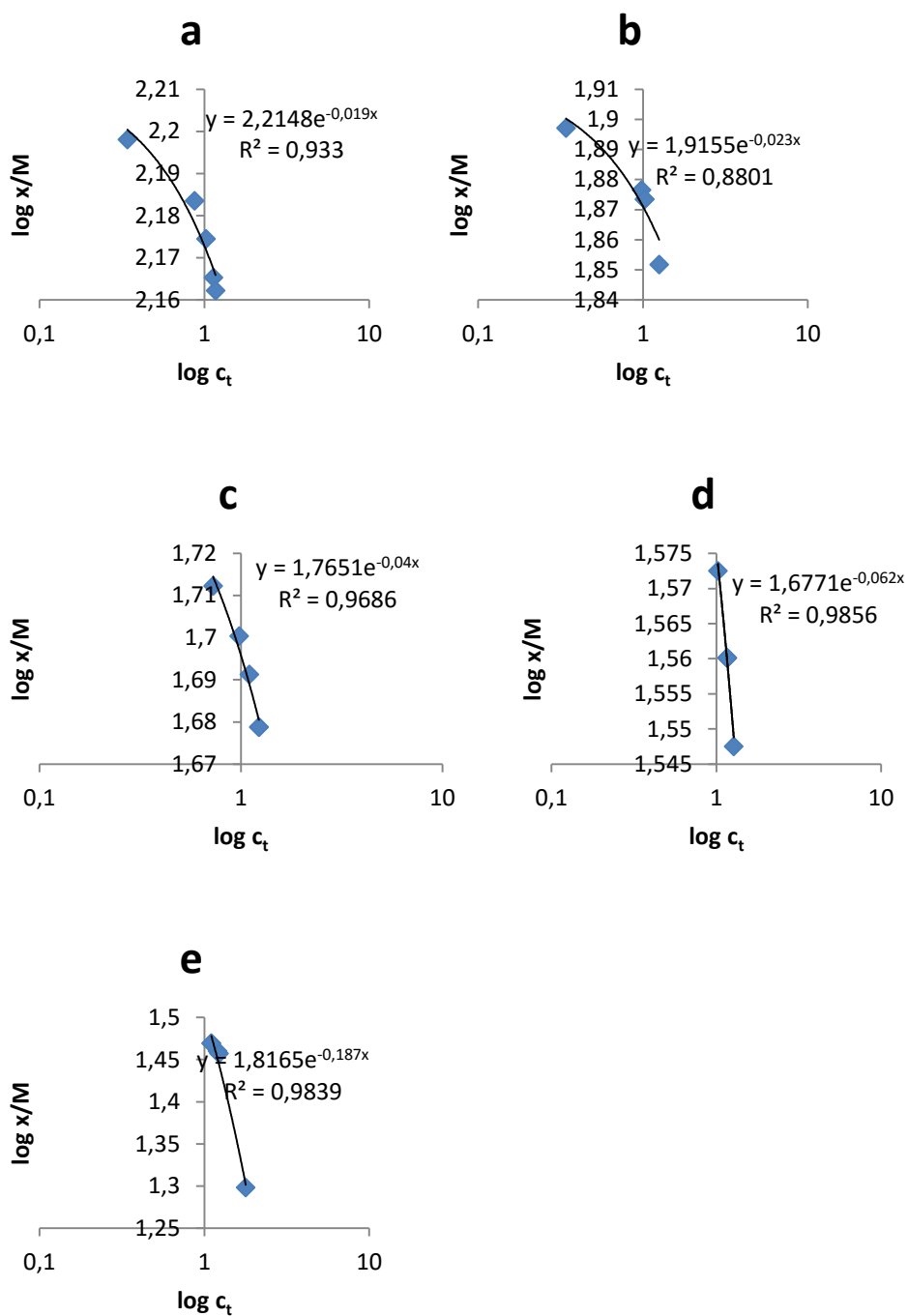
Freundlichovo izotermo izračunamo z enačbo (7) oziroma z logaritmiranjem te enačbe (8) in določimo z risanjem grafa c_t proti (x/M) . Dobljena enačba ima naklon $1/n$ in odsek k na ordinati.

Vrednost $0 < (1/n) < 1$ nakazuje, da je adsorpcijski proces ugoden za uporabljene adsorbente.



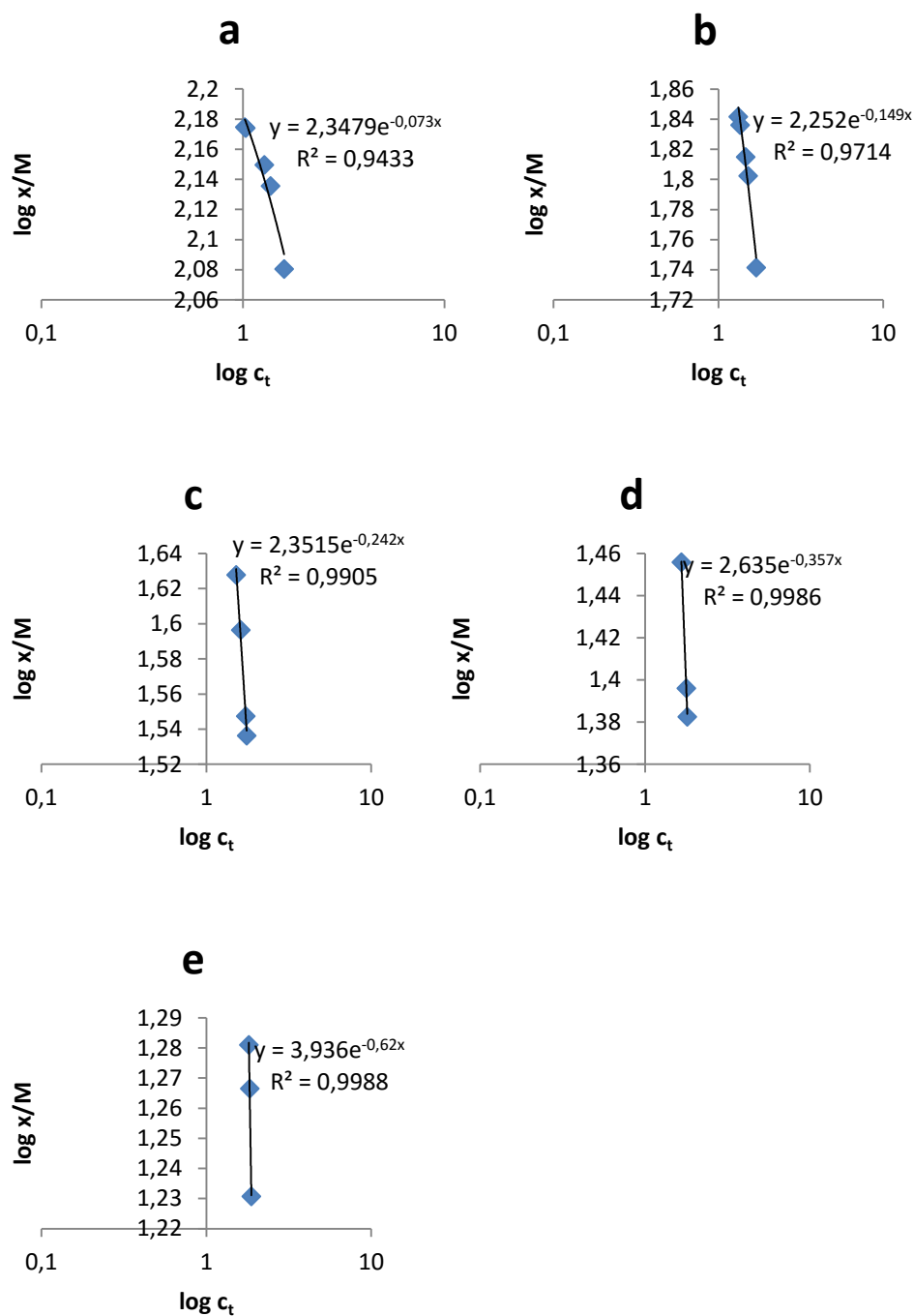
Grafikon 23: Graf $\log x/M$ proti $\log c_t$: a – 1 g grobe žagovine, b – 2 g, c – 3 g, d – 4 g, e – 5g

Chart 23: Chart $\log x/M$ vs. $\log c_t$: a – 1 g coarse sawdust, b – 2 g, c – 3 g, d – 4 g, e – 5g



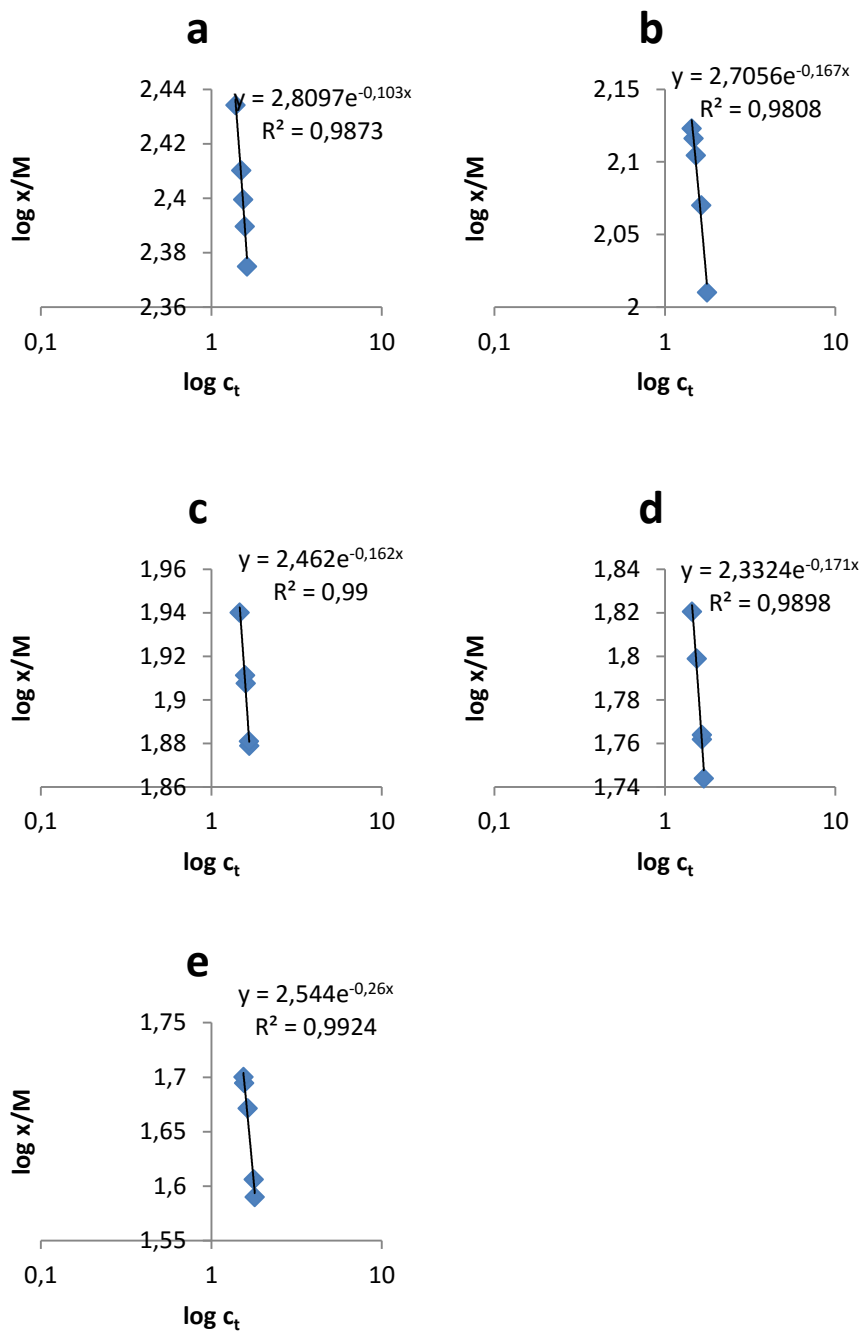
Grafikon 24: Graf $\log x/M$ proti $\log c_t$: a – 1 g fine žagovine, b – 2 g, c – 3 g, d – 4 g, e – 5g

Chart 24: Chart $\log x/M$ vs. $\log c_t$: a – 1 g fine sawdust, b – 2 g, c – 3 g, d – 4 g, e – 5g



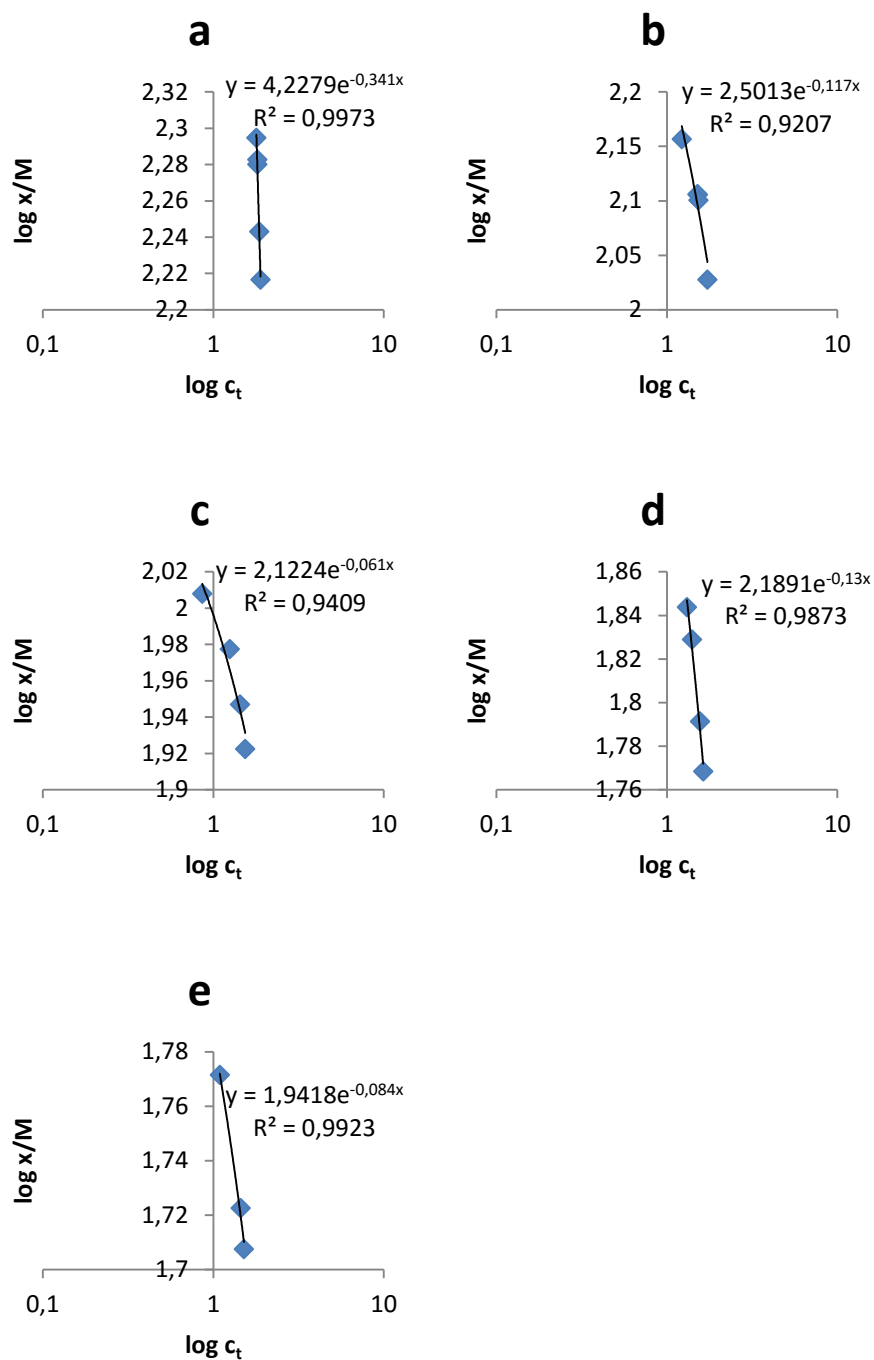
Grafikon 25: Graf log x/M proti log c_t: a – 1 g odpadnega blata, b – 2 g, c – 3 g, d – 4 g, e – 5g

Chart 25: Chart log x/M vs. log c_t: a – 1 g of activated sludge biomass from wastewater treatment plant, b – 2 g, c – 3 g, d – 4 g, e – 5g



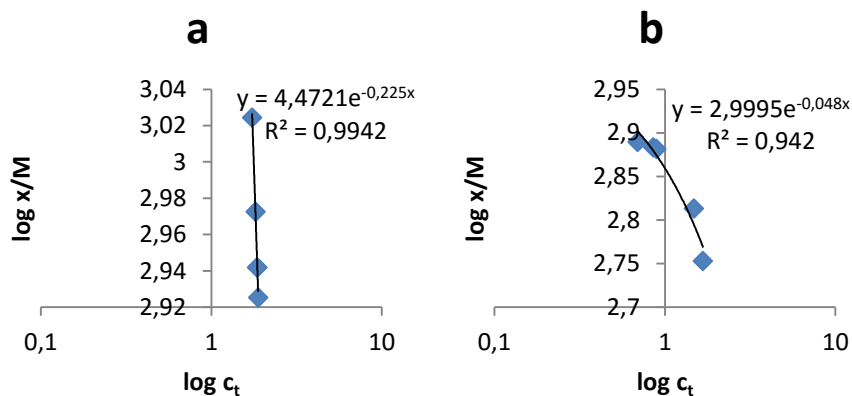
Grafikon 26: Graf $\log x/M$ proti $\log c_t$: a – 0,5 g pripravljenega oglja, b – 1 g, c – 1,5 g, d – 2 g, e – 2,5g

Chart 26: Chart $\log x/M$ vs. $\log c_t$: a – 0,5 g of charcoal for grill, b – 1 g, c – 1,5 g, d – 2 g, e – 2,5g



Grafikon 27: Graf $\log x/M$ proti $\log c_t$: a – 0,5 g aktivni ogljik, b – 1 g, c – 1,5 g, d – 2 g, e – 2,5g

Chart 27: Chart $\log x/M$ vs. $\log c_t$: a – 0,5 g of activated carbon, b – 1 g, c – 1,5 g, d – 2 g, e – 2,5g



Grafikon 28: Graf log x/M proti log c_t: a – 0,1 g odpadnega pepela, b – 0,2 g

Chart 28: Chart log x/M vs. log c_t: a – 0,1 g of waste ashes, b – 0,2 g

Iz Grafikona 23 odčitamo vrednosti za različne dodatke grobe žagovine:

	Masa grobe žagovine (g)				
Konstante	1	2	3	4	5
k (/)	2,24	1,95	1,78	1,64	1,58
1/n (/)	0,02	0,04	0,04	0,04	0,06
R ²	0,99	0,96	0,93	0,99	0,99

Iz Grafikona 24 odčitamo vrednosti za različne dodatke fine žagovine:

	Masa fine žagovine (g)				
Konstante	1	2	3	4	5
k (/)	2,21	1,915	1,765	1,68	1,82
1/n (/)	0,01	0,02	0,04	0,06	0,18
R ²	0,93	0,88	0,97	0,985	0,98

Iz Grafikona 25 odčitamo vrednosti za različne dodatke odpadnega blata:

	Masa odpadnega blata (g)				
Konstante	1	2	3	4	5
k (/)	2,35	2,25	2,35	2,635	3,94
1/n (/)	0,07	0,14	0,24	0,35	0,62
R ²	0,94	0,97	0,99	0,99	0,99

Iz Grafikona 26 odčitamo vrednosti za različne dodatke pripravljenega oglja:

	Masa pripravljenega oglja (g)				
Konstante	0,5	1,0	1,5	2,0	2,55
k (/)	2,81	2,705	2,46	2,33	2,54
1/n (/)	0,10	0,16	0,16	0,17	0,26
R ²	0,99	0,98	0,99	0,99	0,99

Iz Grafikona 27 odčitamo vrednosti za različne dodatke aktivnega ogljika:

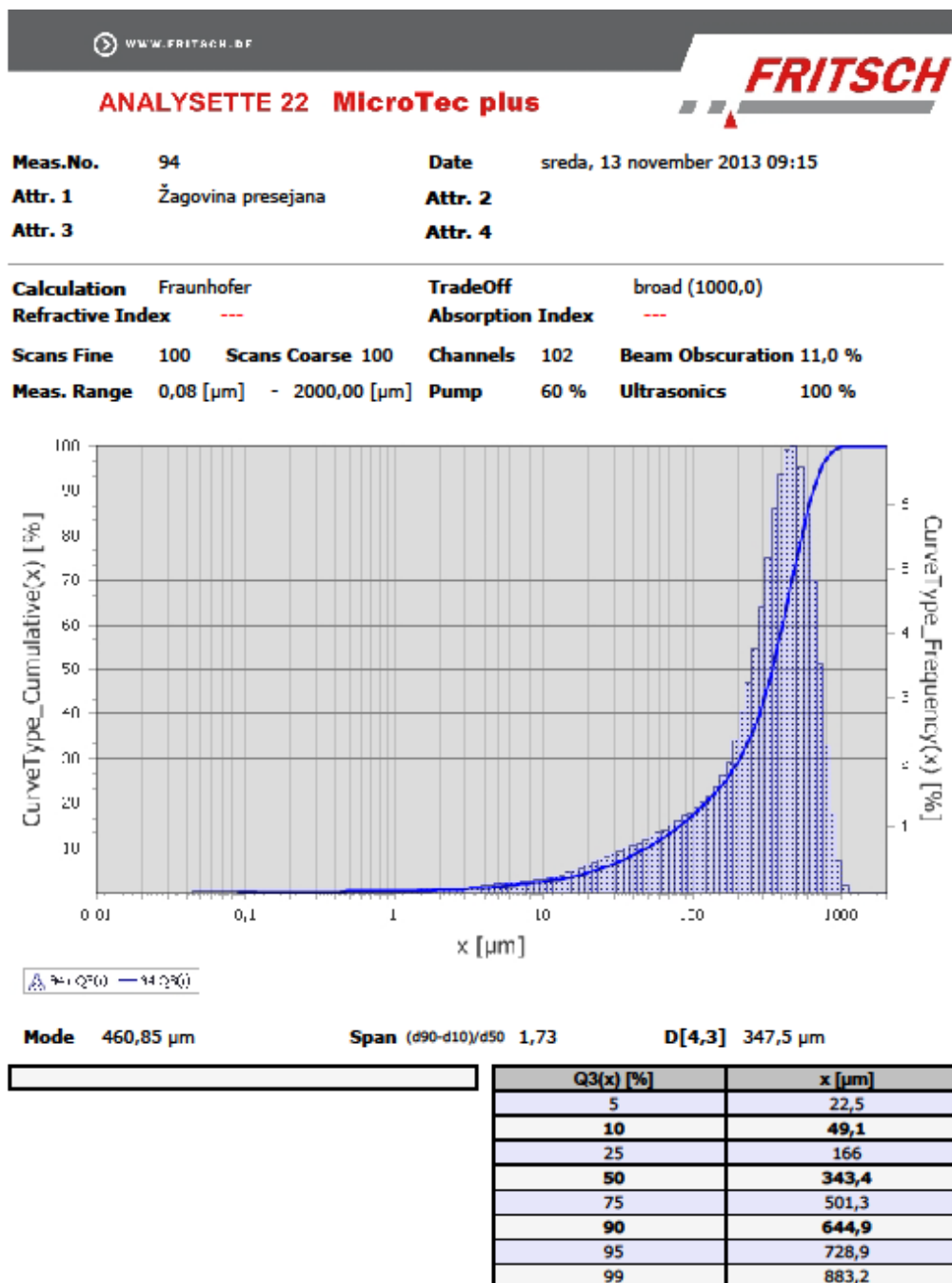
	Masa aktivnega ogljika (g)				
Konstante	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
k (/)	4,23	2,50	2,12	2,19	1,94
1/n (/)	0,34	0,11	0,06	0,13	0,08
R ²	0,99	0,92	0,94	0,99	0,99

Iz Grafikona 28 odčitamo vrednosti za različne dodatke odpadnega pepela:

	Masa odpadnega pepela (g)	
Konstante	0,1	0,2
k (/)	4,47	2,99
1/n (/)	0,22	0,04
R ²	0,99	0,94

4.4 Meritve velikosti delcev

Zapis velikosti delcev žagovine. Velikosti ostalih delcev se nahajajo v Prilogi D.



Ta stran je namenoma prazna.

5 RAZPRAVA

Namen naloge je bil poiskati naravne adsorbente, ki se nahajajo v naši bližnji okolici, ki so lahko dostopni, cenovno sprejemljivi in seveda čim bolj učinkoviti ter z njimi čistiti odpadno vodo, ki nastane pri procesu barvanja. V našem primeru smo uporabili reaktivno barvilo, s katerim smo pobarvali tekstil.

Pri delu smo uporabili šest adsorbentov – grobo in fino žagovino, ki smo jo dobili pri lokalnem mizarju, odpadno blato iz Centralne čistilne naprave v Ljubljani, sami smo pripravili adsorbent iz oglja za žar, prašnato aktivno oglje proizvajalca Merck in odpadni pepel iz Termoelektrarne-toplarne Ljubljana. Merili smo, kako se obarvanost in koncentracija barvalne raztopine spreminjata z uporabo različnih adsorbentov, z različnimi količinami adsorbentov in pri različnih kontaktnih časih.

Pri nalogi smo poskusili kot adsorbent uporabiti tudi zeolit. Vendar smo pri uporabi le-tega imeli težave, ker so se nam granule adsorbenta topile in onemogočale filtracijo.

Ugotovili smo, da so vsi izbrani adsorbenti učinkoviti pri odstranjevanju barve iz barvalne raztopine.

Eksperimenti so potekali pri sobni temperaturi.

Optimalni čas adsorpcije ugotovimo, ko vršimo poskuse z enako količino adsorbenta v enakem volumnu barvalne raztopine, spreminjamo pa kontaktni čas oz. čas mešanja.

Takoj na začetku adsorpcijskega procesa koncentracija oz. obarvanost barvalne raztopine hitro pada, takrat je dostopnih največ aktivnih mest na adsorbentu za vezanje adsorbata, s časom se obarvanost barvalne raztopine še znižuje do doseganja ravnotežja.

Rezultati:

- Zmanjšanje obarvanosti

Pri razbarvanju barvalne raztopine se je najbolje izkazal odpadni pepel, saj že pri dodatku 0,3 g in kontaktnem času 5 minut, se barvalna raztopina popolnoma razbarva.

Sledita fina žagovina, ki je največje zmanjšanje obarvanosti za 99,3 % dosegla pri dodatku 2 gramov in 5 minutah mešanja in groba žagovina, ki je največje zmanjšanje obarvanosti za 97,3 % dosegla pri dodatku 3 gramov in 5 minutah mešanja. Pri tem lahko opazimo, da je ista vrsta adsorbenta bolj učinkovita, če so delčki manjši, saj je takrat večja specifična površina in več je mest za vezanje adsorbata.

Za 95,9 % smo zmanjšali obarvanost z 1,5 grama aktivnega ogljika, po 10 minutah mešanja.

Z odpadnim blatom smo najbolj zmanjšali obarvanost z dodatkom 1 grama in po 5 minutah mešanja, in sicer za 93,7%

Najslabše se je odrezalo oglje, ki smo ga sami pripravili iz oglja za žar. Največje razbarvanje je bilo 84,8%, pri dodatku 0,5 grama in 60 minutah mešanja. V prihodnjih raziskavah bi bilo smoterno še podaljševati kontaktne čase, mogoče bi zmanjšanje obarvanosti takrat bilo večje.

- Zmanjšanje koncentracije

S pomočjo umeritvene krivulje smo preko obarvanosti, ki smo jo zmerili na spektrofotometru, določili končno koncentracijo barvalne raztopine po obdelavi z različnimi adsorbenti.

Tudi koncentracija barvila v barvalni raztopini se zmanjša za 100 % pri uporabi samo 0,3 grama odpadnega pepela in po 5 minutah kontakta.

Pri uporabi aktivnega ogljika se koncentracija barvila zmanjša za 98,9 % po dodatku 1,5 grama in po kontaktnem času 60 minut.

Sledi fina žagovina, kjer se ob dodatku 2 gramov in po 5 minutah mešanja zmanjša koncentracija barvila za 98,6%. Pri dodatku 3 gramov grobe žagovine in po 5 minutah mešanja se koncentracija zmanjša za 96,7 %.

Najslabše rezultate ponovno ima pripravljeno oglje; največje zmanjšanje koncentracije za 84,9 % je doseženo po dodatku 0,5 grama in po 60 minutah.

- Langmuirjev in Freundlichov model

Za vse adsorbente smo preračunali tudi Langmuirjevo in Freundlichovo izotermo.

Vse vrednosti separacijskega faktorja R_L , ki so navedene v Preglednicah 27, 28, 29, 30, 31 in 32, so v območju med 0 in 1, kar kaže, da je adsorpcijski proces ugoden za vse uporabljene adsorbente.

Uporabnost posameznega modela se kaže tudi z R^2 , t.j. koeficient determinacije. V primeru, ko je $R^2=1$, model zelo dobro ustreza procesu adsorpcije. Pri naših primerih so vse vrednosti koeficientov determinacije zelo blizu vrednosti 1, kar pomeni, da Langmuirjeva izoterma dobro opiše adsorpcijski proces.

Pri risanju Freundlichovih izoterm za uporabljene adsorbente, smo ugotovili, da so vrednosti koeficienta $1/n$ v vseh primerih v intervalu med 0 in 1, kar nakazuje, da je adsorpcijski proces ugoden za uporabljene adsorbente. To potrjujejo tudi vrednosti R^2 , ki so blizu vrednosti 1.

- Uporaba žagovine za adsorpcijo motornega olja

Pri vezanju motornega olja na žagovino so rezultati nekoliko drugačni kot v primeru vezanja barvila. Tokrat se je kot boljši adsorbent izkazala groba žagovina in ne fina.

18,1 % čistega motornega olja se odstrani pri dodatku 2 gramov fine žagovine. Če uporabimo 5 gramov grobe žagovine, se veže in odstrani 70,63 % čistega motornega olja.

Skoraj 50 % izrabljenega motornega olja se odstrani pri dodatku 2 gramov fine žagovine. Če uporabimo 2 grama grobe žagovine, se nanjo veže 74,3 % izrabljenega olja.

Žagovina bi se tako lahko uporabila v primeru okoljskih nesreč, ko pride do izlitja olja, nafte. To je cenen adsorbent, ki je dostopen v velikih količinah.

6 ZAKLJUČEK

Zaradi vse višje cene sveže vode in zaradi stroškov, ki nastajajo z odpadnimi vodami, industrijski obrati dajejo vedno večji poudarek na učinkovito porabo vode, na čiščenje in ponovno uporabo le-te.

Vedno bolj strogi pregledi tekstilnih odpadnih voda se izvajajo zaradi njihove potencialne toksičnosti, ki je lahko posledica velikih količin soli, BPK, nerazgradljivega KPK, težkih kovin in barvil v efluentih.

Čiščenje efluentov iz tekstilne industrije je kompleksno in običajno zahteva več kot samo eno čistilno tehniko, take vode ne moremo zadovoljivo očistiti le s konvencionalnimi postopki kot so precipitacija, flokulacija, ozonizacija ali adsorpcija, temveč moramo vključiti različne fizikalne, fizikalno-kemične in biološke tehnike. Membranski procesi, v tekstilstvu sta to predvsem ultra- in nanofiltracija, pa so uporabni tudi za čiščenje različnih efluentov in za reciklacijo barvil, poleg tega še za zmanjševanje BPK, količine soli in ponovno uporabo le-te, itd. V številnih primerih lahko drage produkte ponovno pridobimo in uporabimo, kar zniža končno ceno procesov.

Če želimo doseči čim boljše rezultate z membransko tehnologijo, moramo bolje poznati obnašanje membran, ki pridejo v stik z raztopinami barvil. Odboj nabitih skupin je predvsem odvisen od elektro-interakcij, na katere nadalje vpliva pH, koncentracija in narava snovi, ki jih filtriramo.

Pri čiščenju industrijskih odpadnih voda se uporablja tudi adsorpcija. Učinkovitost adsorpcije je odvisna od izbire ustreznega adsorbenta, ki ga odlikuje velika selektivnost, specifična površina, učinkovitost, ... Najbolj je uporaben aktivni ogljik, ki pa je relativno drag adsorbent, draga je izdelava adsorbenta in regeneracija le-tega. Zato znanstveniki raziskujejo alternativne adsorbente, ki so pridelani iz cenejših in bolj dostopnih snovi, ki so ekonomsko upravičeni pri masovni porabi in seveda učinkoviti.

Naša naloga je bila ugotoviti, kateri enostavno dostopni adsorbenti bi se lahko uporabili za adsorpcijo barvila. Morali smo ugotoviti optimalne pogoje poskusov, koliko adsorbenta uporabiti, določiti kontaktni čas. Mislimo, da bi v prihodnjih raziskavah morali več poudarka nameniti še drugim pogojem, pri katerih poteka adsorpcijski proces.

Raziskave so pokazale, da je maksimalna adsorpcijska kapaciteta pepela za reaktivna barvila v rahlo alkalnem mediju. Pri pH 7,5 – 8,5 je površina pepela pozitivno nabita, reaktivna barvila pa imajo negativen naboj, zaradi tega pride do močnih elektrostatičnih sil, barvilo se veže na pepel in odstrani. Pri kislem pH so sulfonske skupine reaktivnih barvil skoraj popolnoma protonirane (SO_3H , t.j. nevtralen), kar pomeni slabše vezanje in manjša odstranitev barvila na pepelu.

Na koncu se pojavi še težava kam z izrabljenim adsorbentom. Izrabljeni odpadni pepel iz toplarn, ki se je izkazal kot najboljši adsorbent, bi po adsorpciji lahko še vedno uporabili kot gradbeni material, kot polnilo itd. Tako bi bil vpliv na okolje minimalen. V literaturi je zapisano, da se odpadni pepel iz elektrarn lahko uporabi kot gradbeni material, dodatek prsti in filter, ostanek pepela pa odlagajo.

Kako naprej:

pH je pri adsorpciji zelo pomemben, kar smo opazili tudi v številnih virih in v kasnejših raziskavah bi se morali posvetiti tudi temu – vplivu pH na vezanje adsorbata na adsorbent.

Raziskati moramo tudi vpliv različnih koncentracij iste raztopine na proces adsorpcije, saj vemo, da je običajno adsorpcija večja pri višjih začetnih koncentracijah raztopin.

Ker je zeolit cenovno ugoden in lahko dostopen, bi v bodoče morali dati večji poudarek temu adsorbentu. Zeolit bi najprej segrevali do določene temperature, s tem bi se izločila fizikalno vezana voda, in pri procesu adsorpcije iz odpadne vode se ne bi spremenil v blato. Sledilo bi še drobljenje granul zeolita na manjše delčke.

Seveda pa bi morali tudi priskrbeti konkretne odpadne vode iz tekstilnih tovarn, ter jih čistiti z različnimi adsorbenti. Kot smo že zapisali, so tekstilne odpadne vode zelo kompleksne, veliko je različnih snovi, ki verjetno vplivajo druga na drugo. Vprašanje je, kateri naravni adsorbent bi se v teh pogojih najbolje obnesel, kateri bi bil optimalni kontaktni čas, koliko adsorbenta bi potrebovali, ...

7 SUMMARY

Because of the increasing cost of fresh water and the expenses ensuing from water pollution, the industry devotes more and more attention to efficient use, treatment, and reuse of water.

Increasingly strict inspections of wastewater are carried out because of potential toxicity, which can result from large amounts of salt, BOD, non-degradable COD, heavy metals, and dyes in effluents.

Treating effluents from textile plants is a complex process that usually requires more than one treatment type. Conventional treatments such as precipitation, flocculation, ozonisation and adsorption are not sufficient; various physical, physical-chemical or biological techniques are necessary. Membrane processes – in textile industry mostly ultra- and nanofiltration – can be used for such effluent treatment and for the recycling and reuse of dyes, the minimisation of BOD and salt, salt reuse and so on. Quite often, otherwise costly products can be obtained and reused, and consequently the final cost of the process decreased.

For better results in membrane technology, one has to be well acquainted with membrane behaviour when in contact with dye solutions. The mismatch of charged groups depends on electrointeraction in the first place as well as on pH, concentration, and the nature of filtered substances.

Adsorption is also used in wastewater treatment. The efficiency of adsorption is dependent on the choice of the right adsorbent, displaying high selectivity, specific surface area, efficiency etc. Activated carbon is the most often used adsorbent, although it is relatively expensive due to its production and regeneration. Scientists aim at finding alternatives by utilising recycled waste material from the environment, characterised by low price, easy accessibility, and specific adsorption characteristics.

In our study, six different adsorbents were used, i.e. coarse and fine sawdust obtained from a local carpenter, sludge biomass from the central wastewater treatment plant in Ljubljana, an adsorbent made by ourselves from grill charcoal, powdered activated carbon produced by Merck, and waste ashes from the thermal power and heating plant in Ljubljana. We measured the changes in colourisation and concentration of the colouring solution ensuing from the use of different adsorbents, varying quantities of adsorbents, and different contact times. Experiments were carried out at room temperature.

Natural zeolite was also used as adsorbent, but there we encountered some problems. Zeolite in the form of granules melted and filtration was not possible.

It was established that all selected adsorbents were efficient in the decolourisation of the colouring solution.

The optimal time of adsorption is determined by conducting experiments with the same amount of adsorbent in the same amount of dye solution, while contact time is changing.

At the beginning of the process, the concentration and colourisation of the colouring solution drop rapidly as there are more adsorbent binding points; with time, the colourisation of the colouring solution is further reduced until reaching equilibrium.

Results:

- Reduction of colourisation of the colouring solution

The best effect was obtained with waste ashes: the colouring solution was entirely decolourised following the addition of 0.3 g of ashes at a contact time of 5 minutes.

Follow coarse and fine sawdust: with the addition of coarse sawdust we attained 99.3 percent decolourisation of the colouring solution after the addition of 2.0 g of sawdust at a contact time of 5 minutes. With the addition of 3.0 g of fine sawdust at a contact time of 5 minutes, we reached 97.3 percent decolourisation of the colouring solution. We observed that the same type of adsorbent is more efficient when particles are smaller, which entails greater specific surface area and more adsorbent binding points.

We obtained 95.9 % decolourisation by adding 1.5 g of activated carbon at a contact time of 10 minutes.

The best result with sludge biomass from the wastewater treatment plant was achieved by adding 1.0 g of sludge at a contact time of 5 minutes – 93.7 % decolourisation.

Grill charcoal proved to be the least effective adsorbent: 84.8 % decolourisation was achieved by adding 0.5 g at a contact time of 60 minutes. In the future, we could extend the contact time, perhaps resulting in a higher reduction of colourisation of the colouring solution.

- Reduction of concentration of the colouring solution

Using a calibration curve, we evaluated the colourisation of the solution with a spectrophotometer and then determined the concentration of the colouring solution after adding different adsorbents.

The concentration of the colouring solution reduces by 100 % after adding only 0.3 g of waste ashes at a contact time of 5 minutes.

With the use of activated carbon, the concentration reduces by 98.9 % after adding 1.5 g of activated carbon at a contact time of 60 minutes.

Follows fine sawdust, where after adding 2.0 g at a contact time of 5 minutes, the concentration decreased by 98.6 %. After the addition of 3.0 g of coarse sawdust at a contact time of 5 minutes, the concentration reduced by 96.7 %.

The lowest result was again recorded with grill charcoal: highest reduction was by 84.9 % after adding 0.5 g of charcoal at a contact time of 5 minutes.

- Langmuir and Freundlich models

The Freundlich and Langmuir adsorption isotherms were calculated for all adsorbents.

All separation factor R_L values, indicated in Tables 27, 28, 29, 30, 31 and 32, were between 0 and 1, which indicates that the adsorption process was favourable.

Determination coefficient R^2 also demonstrates the suitability of each model. When $R^2=1$, the adsorption model fits the adsorption process very well. In our case, all coefficient values were very close to 1, which indicates the applicability of the Langmuir adsorption isotherm.

When drawing the Freundlich isotherm for our low cost adsorbents, we established that the values of coefficient $1/n$ (indicating adsorption efficiency) were between 0 and 1, again proving the

adsorption process as favourable. Determination coefficient also demonstrates the suitability of the model, values being close to 1.

- Motor oil removal onto sawdust

When we use sawdust for the adsorption of motor oil, the results are slightly different from what we observed in its use for the adsorption of dye. In this case, coarse sawdust revealed to be a better adsorbent than fine sawdust.

18.1 % of unused motor oil was removed after adding 2.0 g of fine sawdust; with the use of 5.0 g of coarse sawdust, 70.6 % of unused motor oil was bound and removed.

50 % of used motor oil was removed after adding 2.0 g of fine sawdust; with the use of 2.0 g of coarse sawdust, 74.3 % of used oil was bound with the adsorbent.

Sawdust could be used in case of accidents, when oil has been spilt. This is a rather inexpensive and accessible adsorbent.

Our objective was to find out which accessible adsorbents could be used for the adsorption of dye from a colouring solution. We wanted to determine the optimal conditions for experiments, how many adsorbent is to be used, and define most appropriate contact times.

Various researches show that maximum adsorption capacity of ash for reactive dye was observed in light alkaline media. At pH 7.5–8.5, the surface of ash has a positive charge and the reactive dye a negative charge; as a consequence, strong electrostatic forces occur, binding dye with ash and removing dye from the solution.

In acid pH, sulfonic groups of reactive dyes are almost entirely protonated, resulting in less binding between dye and ash, and thus less dye removed.

Finally, the problem arises about what to do with the used adsorbents. The used waste ashes from the thermal power and heating plant, which proved as the best adsorbent, could be used after adsorption as building material, as filler or similar. Environmental impact would be minimal. The literature shows that waste ash can be used as building material, as an addition to the soil or as filter, while the rest is disposed of.

We believe that in the future, we should investigate other conditions in the adsorption process. Solution pH in the adsorption process is also very important, significantly affecting the binding of adsorbate with adsorbent

In the future, we could first heat zeolite to a certain temperature to eliminate the physically bound water and thereby prevent the formation of mud. Subsequently, granules would be crumbled into small pieces.

Ta stran je namenoma prazna.

VIRI

- [1] 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.
- [2] Lopes, C.N., Petrus, J.C.C., Riella, H.G. 2005. Color and COD retention by nanofiltration membranes, *Desalination* 172: 77 – 83.
- [3] Drev, D., Krivograd Klemenčič, A., Panjan, J., Kompare, B. 2012. Raziskava onesnaženosti odpadnih voda v slovenski tekstilni industriji in ekonomska upravičenost učinkovitega čiščenja, *Organizacija, Revija za management, informatiko in kadre* 45, 2: 90 – 100.
- [4] Krzyk, M., Panjan, J., Drev, D. 2014. Postupci recikliranja tekstilnog otpada, *Tekstil* 63, 9 – 10: 306 – 313.
- [5] Zakon o varstvu okolja. UL RS, št. 39/2006: 1-2.
- [6] 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.
- [7] Panjan, J. 2002. Osnove zdravstveno hidrotehnične infrastrukture. Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Ljubljana: 289 str.
- [8] McKay, G. 1996. Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters. Hong Kong: Hong Kong University of Science and Technology, Department of Chemical Engineering, CRP Press: 186 str.
- [9] Roš, M., Zupančič, G. D. 2010. Čiščenje odpadnih voda. Velenje, Visoka šola za varstvo okolja: 330 str.
- [10] Kolar, J. 1983. Odvod odpadne vode iz naselij in zaščita voda. Ljubljana. DZS: 523 str.
- [11] Gray, N.F. 1999. Water technology: an introduction for environmental scientists and engineers. New York, John Wiley and Sons Inc.: 548 str.
- [12] Nevine, K., A. 2006. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith, *Desalination* 223: 152-161.
- [13] Kalajdžić, B., Romić, Ž., Kuleš, M. 2004. Adsorpcija prirodnih organskih tvari iz vode primjenom aktivnog ugljena, *Hrvatska vodoprivreda* 138: 48 – 52.
- [14] Đonlagić, J. 2001. Pregled tehnologije za čiščenje industrijskih odplak: zapiski predavanj pri predmetu Ekološke tehnologije. Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Maribor: 65 str.
- [15] Yang, R.T. 2003. Adsorbents: Fundamentals and Applications. New Jersey: John Wiley & Sons: 410 str.
- [16] Drev, D., Bukovec, P., Panjan, J. 2007. Procesi čiščenja tehnoloških odpadnih voda z naravnimi ionskimi izmenjevalci, *Gradbeni vestnik* 56: 333 – 338.
- [17] Stephenson, T., Judd, S., Jefferson, B., Brindle K. 2001. Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment. London, IWA Publishing: 179 str.

- [18] Izatt, N. 1998. The increasing use of affinity membranes with molecular recognition technology, *Filtration & Separation* 35, 3: 237 – 242.
- [19] Purchas, D.B., Sutherland, K. 2002. *Handbook of Filter Media*, 2nd Edition. Kidlington, Oxford: Elsevier Advanced Technology: 528 str.
- [20] Ligtech. 2010.
http://www.liqtech.com/img/user/file/FSM_Sheet_F_4_260214V2.pdf (Pridobljeno 11.5.2010)
- [21] Cevni modul. 2016.
<http://www.pcimembranes.pl/A19-A37.html> (Pridobljeno 10.5.2016)
- [22] Energetika – net. 2010.
http://www.energetika-net.com/demo/article_nove_tehnologije.html (Pridobljeno 11.5.2010)
- [23] Drev, D., Panjan, J. 2010. Nekaj možnih postopkov izdelave hidrofobnih in oleofobnih polimernih membran ter njihova uporaba, *Materiali in tehnologije* 44, 2: str. 51 – 57.
- [24] Razvoj membranskih procesov, Zbornik predavanj. 27. januar 2005. Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Inštitut za tekstilstvo in Inštitut za energetsko, procesno in okoljsko inženirstvo, Maribor: 96 str.
- [25] Kurnik Đonlagić, J. 2001. Tehnološke vode in odplake: navodila za vaje. Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Maribor: 78 str.
- [26] TFC membrane za reverzno osmozo. 2016.
<http://www.ph.parker.com/us/en/reverse-osmosis-ro-process-spiral-cross-flow-elements-tfc-membrane-with-high-rejection-rates-and-enhanced-durability> (Pridobljeno 10.5.2016)
- [27] Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadne vode iz naprav za proizvodnjo, predelavo in obdelavo tekstilnih vlaken. UL RS, št. 7/2007.
- [28] Eldefrawy, N.M.H., Shaalan, H.F. 2007. Integrated membrane solutions for green textile industries, *Desalination* 204, 1 – 3: 241 – 254.
- [29] Ciardelli, G., Corsi, L., Marcucci, M. 2000. Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry, *Resources, Conservation and Recycling* 31, 2: 189 – 197.
- [30] Zogorski, J.S., Faust, S.D. In Haas, J.H. 1976. The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon, *J. Colloid Interface Sci.* 55, 2: 329 – 341.
- [31] Banat, F., Al-Bastaki, N. 2004. Treating dye by an integrated process of adsorption using activated carbon and ultrafiltration, *Desalination* 170, 1: 69 – 75.
- [32] Chu, H.C., Chen, K.M. 2001. Reuse of activated sludge biomass: 1. Removal of basic dyes from wastewater by biomass, *Process Biochemistry* 37: 595 – 600.
- [33] Chu, H.C., Chen, K.M. 2002. Reuse of activated sludge biomass: 2. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass, *Process Biochemistry* 37: 1129 – 1134.

- [34] Cibulić, V.V., Stamenković, L.J., Veljković, N.D., Staletović, N.M. 2013. Dinamika procesa adsorpcije boje iz odpadnih voda od bojenja tekstilnih vlakana na prirodnim zeolitima, *Hem. Ind.* 67, 1: 41 – 49.
- [35] Jeler, S., Golob, V. 1991. Barvila – barvanje: skripta. Univerza v Mariboru, Tehniška fakulteta – Oddelek za strojništvo, Inštitut za tekstilno kemijo, Maribor: 169 str.
- [36] Đorđević, D., Stojković, D., Stamenković, G., Šmelcerović, M. 2011. Kinetika adsorpcije reaktivne boje na pepelu. Zbornik radova Tehnološkog fakulteta u Leskovcu, Srbija, str. 210 – 217.
- [37] Sun, D., Zhang, X., Wu, Y., Liu, X. 2010. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash, *Journal of Hazardous Materials* 181: 335 – 342.
- [38] Nidheesh, P.V., Gandhimathi, R., Ramesh, S.T., Anatha Singh, T.S. 2013. Modeling of Crystal Violet Adsorption by Bottom Ash Column, *Water Environment Research* 85, 6: 495 – 502.
- [39] Crystal violet – Wikipedia. 2014.
http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_violet (Pridobljeno 18.3.2014)
- [40] Amin, N.K. 2008. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith, *Desalination* 223: 152 – 161.
- [41] Verma, V.K., Mishra, A.K. 2010. Kinetic and isotherm modeling of adsorption of dyes onto rice husk carbon, *Global NEST Journal* 12, 2: 190 – 196.
- [42] Kannan, N., Sundaram, M.M. 2001. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - a comparative study, *Dyes and Pigments* 51: 25 – 40.
- [43] Wenzel, H., Knudsen, H.H., Kristensen, G.H., Hansen, J. 1995. Reclamation and reuse of process water from reactive dyeing of cotton, *Desalination* 106: 195 – 203.
- [44] Stoyko, P.P., Pencho, A.S. 2003. Ultrafiltration purification of waters contaminated with bifunctional reactive dyes, *Desalination* 154, 3: 247 – 252.
- [45] Ismail, K. 2003. Influence of dyes, salts and auxiliary chemicals on the nanofiltration of reactive dye baths: experimental observations and model verification, *Desalination* 154, no. 1: 79 – 88.
- [46] Akbari, A., Desclaux, S., Remigy, J.C., Aptel, P. 2002. Treatment of textile dye effluents using a new photografted nanofiltration membrane, *Desalination* vol. 149, 1 – 3: 101 – 107.
- [47] Bes – Pia, A., Mendoza – Roca, J.A., Alcaina – Miranda, M.I., Iborra – Clar, A., Iborra – Clar, M.I. 2003. Combination of physico-chemical treatment and nanofiltration to reuse wastewater of a printing, dyeing and finishing textile industry, *Desalination* 157, 1 – 3: 73 – 80.
- [48] Saffaj, N., Loukili, H., Alami Younssi, S., Albizane, A., Bouhria, M., Persin, M., Larbot, A. 2004. Filtration of solution containing heavy metals and dyes by means of ultrafiltration membranes deposited on support made of Moroccan clay, *Desalination* 168: 301 – 306.
- [49] Saffaj, N., Loukili, H., Alami Younssi, S., Albizane, A., Bouhria, M., Persin, M., Larbot, A. 2005. Removal of salts and dyes by low ZnAl₂O₄ – TiO₂ ultrafiltration membrane deposited on support made from raw clay, *Separation and Purification Technology* 47, 1 – 2: 36 – 42.

- [50] Lee, J.W., Choi, S.P., Thiruvengatchari, R., Shim, W.G., Moon, H. 2006. Submerged microfiltration membrane coupled with alum coagulation/powdered activated carbon adsorption for complete decolorization of reactive dyes, *Water research* 40: 435 – 444.
- [51] Simonič, M., Petrinič, I., Šostar – Turk, S. 2004. Čiščenje odpadnih voda iz industrijske pralnice z uporabo membranske tehnologije, *Tekstilec* 47, 5 – 6: 167 – 174.
- [52] Cerkvenc, J. 1994. Vplivi tekstilne industrije na okolje. *Okolje v Sloveniji - zbornik*. Ljubljana: Tehniška založba Slovenije.
- [53] Alves, A.M.B., Pinho, M.N. 2000. Ultrafiltration for colour removal of tannery dyeing wastewater, *Desalination* 130, 2: 147 – 154.
- [54] Gao, Y., Gao, N., Deng, Y., Gu, J., Shen, Y., Wang, S. 2012. Adsorption of Microcystin – LR from Water with Iron Oxide Nanoparticles, *Water Environment Research* 84, 7: 562 – 568.
- [55] Microcystin-LR. 2014.
<http://en.wikipedia.org/wiki/microcystin-lr> (Pridobljeno 18.3.2014)
- [56] Zapiski s predavanj Barvanje tekstilij. Predavala izr. prof. dr. Marija Gorenšek, zapisala Gordana Skenderović, šol. leto: 2003/04.
- [57] Petrinič, I., Andersen, N.P.R., Šostar – Turk, S., Le Marechal, A.M. 2007. The removal of reactive dye printing compounds using nanofiltration, *Dyes and Pigments* 74: 512 – 518.
- [58] Wong, Y.C., Szeto, Y.S., Cheung, W.H., McKay, G. 2003. Equilibrium studies for acid dye adsorption onto Chitosan, *Langmuir* 19: 7888 – 7894.
- [59] Janović, Z. 2005. Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi. Zagreb, Hrvatsko društvo za goriva i maziva: 472 str.
- [60] Škapin, N. 1998. Motorna olja. Diplomski naloga. Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana: 54 str.
- [61] Indeks viskoznosti motornih olj. 2014.
<http://forum.alfa-klub.com/viewtopic.php?t=26060> (Pridobljeno 10. 3. 2014)
- [62] Rajaković – Ognjanović, V., Aleksić, G., Rajaković, LJ. 2008. Governing factors for motor oil removal from water with different sorption materials, *Journal of hazardous materials* 154: 558 – 563.
- [63] Oglje za žar. 2014.
<http://oglje.blogspot.com/> (Pridobljeno 23.6.2014)
- [64] China Active Cabon. 2014.
<http://thungod.en.made-in-china.com/product/hqSEgmNBYtcJ/China-Active-Carbon-wooden-activated-carbon-shell-activated-carbon-.html> (Pridobljeno 14.5.2014)
- [65] Laserski merilnik velikosti delcev Fritsch Analysette 22. 2016.

<http://www.fritsch-international.com/particle-sizing/static-light-scattering/module-overview/> (Pridobljeno 8.1.2016)

[66] Kolbl, S. 2014. Izboljšava anaerobne presnove blata iz komunalnih čistilnih naprav in lignoceluloze substratov pri pridobivanju bioplina. Doktorska disertacija. Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Podiplomski študij Grajeno okolje, Ljubljana: 206 str.

Ta stran je namenoma prazna.

PRILOGE

PRILOGA A: ZMANJŠANJE OBARVANOSTI BARVALNE RAZTOPINE II

PRILOGA B: ZMANJŠANJE KONCENTRACIJE BARVILA..... VIII

PRILOGA C: LANGMUIROVA IN FREUNDLICOVA IZOTERMA XIV

**PRILOGA D: MERJENJE VELIKOSTI DELCEV ADSORBENTOV NA GRANULOMETRU
ANALYSETTE 22 MICROTEC PLUS..... XXVI**

PRILOGA A: Zmanjšanje obarvanosti barvalne raztopine

Preglednica A1: Zmanjšane obarvanosti vzorca (pri treh valovnih dolžinah: 436 nm, 525 nm in 620 nm) zaradi dodatka adsorbenta – groba žagovina, podana v odstotkih (%)

Table A1: Color removal from sample (tree different wavelength: 436 nm, 525 nm and 620 nm) because of addition of adsorbent – coarse sawdust, results are written in percentes (%)

Kontaktni čas (min)	Zmanjšanje obarvanosti (%)				
	A	B	C	D	E
5	76,36	81,23	81,09	74,65	56,58
	95,63	96,60	97,28	95,92	91,16
	72,55	91,40	98,39	86,56	70,54
10	75,48	64,43	67,79	74,23	54,10
	93,75	91,16	93,88	95,24	91,95
	66,01	65,22	81,72	85,91	71,35
20	62,70	73,95	68,63	68,49	57,42
	95,00	93,88	94,56	93,88	92,52
	66,67	77,96	88,71	84,95	81,72
30	78,27	67,93	59,32	60,73	61,16
	94,38	92,52	84,56	92,62	93,96
	66,01	75,27	82,46	75,26	83,63
60	59,18	53,36	38,56	58,62	42,80
	90,00	88,44	84,56	93,29	89,26
	30,92	53,76	45,61	85,38	66,08

A – 1 g, B – 2 g, C – 3 g, D – 4 g, E – 5 g

Preglednica 33: Zmanjšane obarvanosti vzorca (pri treh valovnih dolžinah: 436 nm, 525 nm in 620 nm) zaradi dodatka adsorbenta – fina žagovina, podano v m⁻¹

Table A2: Color removal from sample (tree different wavelength: 436 nm, 525 nm and 620 nm) because of addition of adsorbent – fine sawdust, results are written in m⁻¹

Kontaktni čas (min)	Zmanjšanje obarvanosti (m ⁻¹)				
	A	B	C	D	E
5	5,69	6,00	5,21	3,53	2,77
	14,30	14,80	14,50	13,40	13,30
	1,54	1,42	1,54	1,06	1,00
10	5,21	4,24	4,32	3,36	2,95
	14,00	14,00	14,10	13,40	13,20
	1,33	1,56	1,69	1,13	1,05
20	4,83	3,76	2,96	2,82	3,49
	13,70	13,30	13,40	13,40	13,60
	1,18	1,07	1,23	1,08	1,24
30	4,64	5,10	3,82	3,93	3,77
	13,60	14,10	13,80	14,00	13,60
	0,56	1,53	1,54	1,67	1,15
60	4,87	4,89	3,01	2,06	3,03
	14,00	14,00	13,40	13,20	13,00
	1,44	1,49	1,23	1,29	0,81

A – 1 g, B – 2 g, C – 3 g, D – 4 g, E – 5 g

Preglednica A3: Zmanjšane obarvanosti vzorca (pri treh valovnih dolžinah: 436 nm, 525 nm in 620 nm) zaradi dodatka adsorbenta – fina žagovina, podana v odstotkih (%)

Table A3: Color removal from sample (tree different wavelength: 436 nm, 525 nm and 620 nm) because of addition of adsorbent – fine sawdust, results are written in percentes (%)

Kontaktni čas (min)	Zmanjšanje obarvanosti (%)				
	A	B	C	D	E
5	80,37	84,75	73,59	52,30	41,04
	95,97	99,33	97,32	91,16	90,48
	90,18	82,57	90,06	71,28	66,98
10	73,59	59,89	61,02	49,78	43,70
	93,96	93,96	94,63	91,16	89,80
	77,78	90,94	98,83	75,84	70,47
20	68,22	53,11	41,81	41,78	51,70
	91,95	89,26	89,93	91,16	92,52
	68,77	62,57	71,81	72,62	83,22
30	65,54	72,03	53,95	55,51	55,85
	91,28	94,63	92,62	93,96	92,52
	32,98	90,06	90,06	97,66	77,18
60	68,79	69,07	42,51	29,10	44,89
	93,96	93,96	89,93	88,59	88,44
	84,44	87,13	71,93	75,44	54,03

A – 1 g, B – 2 g, C – 3 g, D – 4 g, E – 5 g

Preglednica A4: Zmanjšane obarvanosti vzorca (pri valovni dolžini 525 nm) zaradi dodatka adsorbenta – odpadno blato s čistilne naprave, podano v m^{-1}

Table A4: Color removal from sample (at wavelength 525 nm) because of addition of adsorbent – activated sludge biomass from wastewater treatment plant, results are written in m^{-1}

Kontaktni čas (min)	Zmanjšanje obarvanosti (m^{-1})				
	A	B	C	D	E
5	13,30	12,29	10,65	-	7,83
10	13,28	12,12	9,12	8,33	-
20	10,51	9,55	11,18	-	-
30	12,50	11,49	10,33	10,03	7,23
60	12,07	11,14	8,86	8,82	8,23

A – 1 g, B – 2 g, C – 3 g, D – 4 g, E – 5 g

/ - ni podatka

Preglednica A5: Zmanjšane obarvanosti vzorca (pri valovni dolžini 525 nm) zaradi dodatka adsorbenta – odpadno blato s čistilne naprave, podano v odstotkih (%)

Table A5: Color removal from sample (at wavelength 525 nm) because of addition of adsorbent – activated sludge biomass from wastewater treatment plant, results are written in percentes (%)

Kontaktni čas (min)	Zmanjšanje obarvanosti (%)				
	A	B	C	D	E
5	93,66	86,55	75,00	-	55,14
10	93,52	85,35	64,23	58,25	-
20	74,01	67,25	78,73	-	-
30	88,03	80,92	72,75	72,14	50,92
60	85,00	78,45	62,39	60,26	57,55

A – 1 g, B – 2 g, C – 3 g, D – 4 g, E – 5 g

/ - ni podatka

Preglednica A6: Zmanjšane obarvanosti vzorca (pri valovni dolžini 525 nm) zaradi dodatka adsorbenta – pripravljeno oglje, podano v m^{-1}

Table A6: Color removal from sample (at wavelength 525 nm) because of addition of adsorbent – charcoal for grill, results are written in m^{-1}

Kontaktni čas (min)	Zmanjšanje obarvanosti (m^{-1})				
	A	B	C	D	E
5	10,83	11,60	10,90	11,64	11,14
10	11,60	9,09	11,80	10,36	8,60
20	10,64	12,00	10,16	9,91	11,29
30	11,30	10,54	11,00	10,41	10,52
60	12,30	11,47	10,21	11,34	8,95

A – 0,5 g, B – 1,0 g, C – 1,5 g, D – 2,0 g, E – 2,5 g

Preglednica A7: Zmanjšane obarvanosti vzorca (pri valovni dolžini 525 nm) zaradi dodatka adsorbenta – pripravljeno oglje, podano v odstotkih (%)

Table A7: Color removal from sample (at wavelength 525 nm) because of addition of adsorbent – charcoal for grill, results are written in percents (%)

Kontaktni čas (min)	Zmanjšanje obarvanosti (%)				
	A	B	C	D	E
5	75,73	81,12	75,17	80,28	76,83
10	80,00	62,69	81,38	71,45	59,31
20	73,38	82,76	70,07	68,34	77,86
30	77,93	72,69	75,86	71,79	72,55
60	84,83	79,10	70,41	78,21	61,72

A – 0,5 g, B – 1,0 g, C – 1,5 g, D – 2,0 g, E – 2,5 g

Preglednica A8: Zmanjšane obarvanosti vzorca (pri valovni dolžini 525 nm) zaradi dodatka adsorbenta – aktivni ogljik, podano v m⁻¹

Table A8: Color removal from sample (at wavelength 525 nm) because of addition of adsorbent – activated carbon, results are written in m⁻¹

Kontaktni čas (min)	Zmanjšanje obarvanosti (m ⁻¹)				
	A	B	C	D	E
5	8,31	9,39	11,20	10,42	11,40
10	7,07	11,39	13,82	12,53	-
20	7,57	11,41	11,90	11,03	13,33
30	8,62	12,92	12,30	12,10	11,83
60	8,37	11,26	12,87	12,56	-

A – 0,5 g, B – 1,0 g, C – 1,5 g, D – 2,0 g, E – 2,5 g

/ - ni podatka

Preglednica A9: Zmanjšane obarvanosti vzorca (pri valovni dolžini 525 nm) zaradi dodatka adsorbenta – aktivni ogljik, podano v odstotkih (%)

Table A9: Color removal from sample (at wavelength 525 nm) because of addition of adsorbent – activated carbon, results are written in percentes (%)

Kontaktni čas (min)	Zmanjšanje obarvanosti (%)				
	A	B	C	D	E
5	57,73	65,22	77,76	72,39	79,13
10	49,11	79,10	95,94	87,01	-
20	52,54	79,24	82,64	76,60	92,60
30	59,87	89,71	85,38	84,04	82,14
60	58,11	78,17	89,37	87,19	-

A – 0,5 g, B – 1,0 g, C – 1,5 g, D – 2,0 g, E – 2,5 g

/ - ni podatka

Preglednica A10: Zmanjšane obarvanosti vzorca (pri valovni dolžini 620 nm) zaradi dodatka adsorbenta – pepel, podano v m^{-1}

Table A10: Color removal from sample (at wavelength 620 nm) because of addition of adsorbent – waste ashes, results are written in m^{-1}

Kontaktni čas (min)	Zmanjšanje obarvanosti (m^{-1})				
	A	B	C	D	E
5	1,03	1,19	-	-	-
10	0,96	1,32	-	-	-
20	0,98	1,52	-	-	-
30	0,98	1,50	-	-	-
60	1,13	1,50	-	-	-

A – 0,1 g, B – 0,2 g, C – 0,3 g, D – 0,4 g, E – 0,5 g

/ - ni podatka

Preglednica A11: Zmanjšane obarvanosti vzorca (pri valovni dolžini 620 nm) zaradi dodatka adsorbenta – pepel, podano v odstotkih (%)

Table A11: Color removal from sample (at wavelength 620 nm) because of addition of adsorbent – waste ashes, results are written in percents (%)

Kontaktni čas (min)	Zmanjšanje obarvanosti (%)				
	A	B	C	D	E
5	65,38	75,13	100	100	100
10	60,51	83,67	100	100	100
20	62,15	96,27	100	100	100
30	62,15	95,13	100	100	100
60	71,39	94,81	100	100	100

A – 0,1 g, B – 0,2 g, C – 0,3 g, D – 0,4 g, E – 0,5 g

PRILOGA B: Zmanjšanje koncentracije barvila

Preglednica B1: Vpliv dodanega adsorbenta – groba žagovina na koncentracijo raztopine, pri različnih kontaktnih časih

Table B1: Effect of adsorbent on dye concentration in solution, diferent contact times

Kontaktni čas (min)	Količina dodanega adsorbenta (g)	1	2	3	4	5
	Začetna koncentracija (g/L)	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
5	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,006	0,006	0,005	0,007	0,015
	Zmanjšanje konc.(g/L)	0,154	0,154	0,155	0,153	0,145
	Zmanjšanje konc. (%)	96,020	96,020	96,672	95,367	90,799
10	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,014	0,015	0,011	0,009	0,014
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,146	0,145	0,150	0,152	0,146
	Zmanjšanje konc. (%)	91,452	90,799	93,409	94,714	91,452
20	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,007	0,011	0,010	0,011	0,013
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,153	0,150	0,151	0,150	0,147
	Zmanjšanje konc. (%)	95,367	93,409	94,062	93,409	92,104
30	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,013	0,013	0,014	0,013	0,011
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,147	0,147	0,146	0,147	0,150
	Zmanjšanje konc. (%)	92,104	92,104	91,452	92,104	93,409
60	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,018	0,019	0,023	0,012	0,018
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,142	0,141	0,137	0,148	0,142
	Zmanjšanje konc. (%)	88,842	88,189	85,579	92,757	88,842

Preglednica B2: Vpliv dodanega adsorbenta – fina žagovina na koncentracijo raztopine, pri različnih kontaktnih časih

Table B2: Effect of adsorbent on dye concentration in solution, diferent contact times

Kontaktni čas (min)	Količina dodanega adsorbenta (g)	1	2	3	4	5
	Začetna koncentracija (g/L)	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
5	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,007	0,002	0,005	0,015	0,016
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,153	0,158	0,155	0,145	0,144
	Zmanjšanje konc. (%)	95,367	98,630	96,672	90,799	90,147
10	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,011	0,011	0,010	0,015	0,017
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,150	0,150	0,151	0,145	0,143
	Zmanjšanje konc. (%)	93,409	93,409	94,062	90,799	89,494
20	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,014	0,018	0,017	0,015	0,013
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,146	0,142	0,143	0,145	0,147
	Zmanjšanje konc. (%)	91,452	88,842	89,494	90,799	92,104
30	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,015	0,010	0,013	0,011	0,013
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,145	0,151	0,147	0,150	0,147
	Zmanjšanje konc. (%)	90,799	94,062	92,104	93,409	92,104
60	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,011	0,011	0,017	0,019	0,061
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,150	0,150	0,143	0,141	0,099
	Zmanjšanje konc. (%)	93,409	93,409	89,494	88,189	62,088

Preglednica B3: Vpliv dodanega adsorbenta – odpadno blato na koncentracijo raztopine, pri različnih kontaktnih časih

Table B3: Effect of adsorbent on dye concentration in solution, diferent contact times

Kontaktni čas (min)	Količina dodanega adsorbenta (g)	1	2	3	4	5
	Začetna koncentracija (g/L)	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
5	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,011	0,021	0,038	/	0,068
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,149	0,139	0,122	/	0,092
	Zmanjšanje konc. (%)	93,409	86,819	76,117	/	57,716
10	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,011	0,023	0,054	0,063	/
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,149	0,137	0,106	0,097	/
	Zmanjšanje konc. (%)	93,279	85,709	66,133	60,326	/
20	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,040	0,050	0,033	/	/
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,120	0,110	0,127	/	/
	Zmanjšanje konc. (%)	75,204	68,939	79,576	/	/
30	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,019	0,029	0,042	0,046	0,075
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,141	0,131	0,118	0,114	0,085
	Zmanjšanje konc. (%)	88,189	81,599	74,029	71,419	53,148
60	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,023	0,033	0,057	0,060	0,065
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,137	0,127	0,103	0,100	0,095
	Zmanjšanje konc. (%)	85,383	79,315	64,437	62,218	59,673

/ - ni podatka

Preglednica B4: Vpliv dodanega adsorbenta – pripravljeno oglje na koncentracijo raztopine, pri različnih kontaktnih časih

Table B4: Effect of adsorbent on dye concentration in solution, diferent contact times

Kontaktni čas (min)	Količina dodanega adsorbenta (g)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
	Začetna koncentracija (g/L)	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
5	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,037	0,029	0,039	0,028	0,036
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,123	0,131	0,121	0,132	0,124
	Zmanjšanje konc. (%)	76,639	81,664	75,791	82,708	77,357
10	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,031	0,058	0,029	0,044	0,063
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,129	0,102	0,131	0,116	0,097
	Zmanjšanje konc. (%)	80,359	63,980	81,664	72,267	60,7825
20	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,04145	0,027	0,046	0,049	0,034
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,119	0,133	0,1135	0,111	0,125
	Zmanjšanje konc. (%)	74,094	82,969	70,962	69,331	78,336
30	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,035	0,0425	0,038	0,044	0,043
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,125	0,1175	0,122	0,116	0,117
	Zmanjšanje konc. (%)	78,401	73,442	76,443	72,593	73,311
60	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,024	0,033	0,046	0,034	0,059
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,136	0,127	0,114	0,126	0,101
	Zmanjšanje konc. (%)	84,926	79,510	71,288	78,662	63,066

Preglednica B5: Vpliv dodanega adsorbenta – aktivni ogljik na koncentracijo raztopine, pri različnih kontaktnih časih

Table B5: Effect of adsorbent on dye concentration in solution, diferent contact times

Kontaktni čas (min)	Količina dodanega adsorbenta (g)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
	Začetna koncentracija (g/L)	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
5	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,065	0,053	0,035	0,043	0,033
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,095	0,107	0,125	0,117	0,127
	Zmanjšanje konc. (%)	59,562	66,597	78,381	73,337	79,674
	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,078	0,033	0,007	0,021	/
10	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,082	0,127	0,153	0,139	/
	Zmanjšanje konc. (%)	51,464	79,647	95,471	87,080	/
	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,073	0,032	0,027	0,036	0,012
20	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,088	0,128	0,133	0,124	0,148
	Zmanjšanje konc. (%)	54,688	79,771	82,969	77,298	92,326
	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,061	0,017	0,023	0,025	0,028
30	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,099	0,143	0,137	0,135	0,132
	Zmanjšanje konc. (%)	61,572	89,612	85,546	84,287	82,499
	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,064	0,034	0,002	0,020	/
60	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,096	0,126	0,158	0,140	/
	Zmanjšanje konc. (%)	59,921	78,773	98,901	87,243	/

/ - ni podatka

Preglednica B6: Vpliv dodanega adsorbenta – odpadni pepel na koncentracijo raztopine, pri različnih kontaktnih časih

Table B6: Effect of adsorbent on dye concentration in solution, diferent contact times

Kontaktni čas (min)	Količina dodanega adsorbenta (g)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
	Začetna koncentracija (g/L)	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
5	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,066	0,047	/	/	/
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,094	0,113	/	/	/
	Zmanjšanje konc. (%)	58,668	70,746	100,000	100,000	100,000
10	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,076	0,030	/	/	/
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,084	0,130	/	/	/
	Zmanjšanje konc. (%)	52,629	81,334	100,000	100,000	100,000
20	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,073	0,005	/	/	/
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,087	0,155	/	/	/
	Zmanjšanje konc. (%)	54,668	96,941	100,000	100,000	100,000
30	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,073	0,007	/	/	/
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,087	0,153	/	/	/
	Zmanjšanje konc. (%)	54,668	95,530	100,000	100,000	100,000
60	Konc. vodne raztopine po obdelavi (g/L)	0,054	0,008	/	/	/
	Zmanjšanje konc. (g/L)	0,106	0,152	/	/	/
	Zmanjšanje konc. (%)	66,119	95,137	100,000	100,000	100,000

/ - ni podatka

PRILOGA C: Langmuirova in Freundlichova izoterma

Preglednica C1: Izdelava Langmuirjeve izoterme pri dodatku grobe žagovine, pri različnih kontaktnih časih

Table C1: Construction of Langmuir isotherm model, adsorbent – coarse sawdust, different contact time

Adsorbent M	Kontaktni čas (min)	Končna koncentracija C_t (g/L)	Absorbirano barvilo X (mg)	Absorbirano barvilo na enoto mase adsorbenta X / M (mg/g)	$C_t /$ (X/M)
Groba žagovina	5	6,40	153,60	153,60	0,04
	10	6,40	153,60	153,60	0,04
1 g	20	5,30	154,70	154,70	0,03
	30	7,40	152,60	152,60	0,05
	60	14,70	145,30	145,30	0,10
	5	6,40	153,60	76,80	0,08
Groba žagovina	10	14,70	145,30	72,65	0,20
	20	10,50	149,50	74,75	0,14
2 g	30	12,60	147,40	73,70	0,17
	60	18,90	141,10	70,55	0,27
	5	5,30	154,70	51,70	0,10
	Groba žagovina	10	10,50	149,50	49,83
20		9,50	150,50	50,17	0,19
3 g	30	13,70	146,30	48,77	0,28
	60	23,10	136,90	45,63	0,51
	5	7,40	152,60	38,15	0,19
	Groba žagovina	10	8,50	151,50	37,88
20		10,50	149,50	37,38	0,28
4 g	30	12,60	147,40	36,85	0,34
	60	11,60	148,40	37,10	0,31
	5	14,70	145,30	29,06	0,51
	Groba žagovina	10	13,70	146,30	29,26
20		12,60	147,40	29,48	0,43
5 g	30	10,50	149,50	29,90	0,35
	60	17,90	142,10	28,42	0,63

Preglednica C2: Izdelava Langmuirjeve izoterme pri dodatku fine žagovine, pri različnih kontaktnih časih

Table C2: Construction of Langmuir isotherm model, adsorbent – fine sawdust, different contact time

Adsorbent	Kontaktni čas (min)	Končna koncentracija C_t (g/L)	Absorbirano barvilo X (mg)	Absorbirano barvilo na enoto mase adsorbenta X / M (mg/g)	$C_t / (X/M)$
Fina žagovina 1 g	5	7,41	152,59	152,59	0,05
	10	2,19	157,81	157,81	0,01
	20	13,68	146,32	146,32	0,09
	30	14,72	145,28	145,28	0,10
	60	10,54	149,46	149,46	0,07
Fina žagovina 2 g	5	2,19	157,81	78,91	0,03
	10	10,54	149,46	74,73	0,14
	20	17,85	142,15	71,08	0,25
	30	9,50	150,50	75,25	0,13
	60	10,54	149,46	74,73	0,14
Fina žagovina 3 g	5	5,32	154,68	51,56	0,10
	10	9,50	150,50	50,17	0,19
	20	16,81	143,19	47,73	0,35
	30	12,63	147,37	49,12	0,26
	60	16,81	143,19	47,73	0,35
Fina žagovina 4 g	5	14,72	145,28	36,32	0,41
	10	14,72	145,28	36,32	0,41
	20	14,72	145,28	36,32	0,41
	30	10,54	149,46	37,37	0,28
	60	18,90	141,10	35,28	0,54
Fina žagovina 5 g	5	15,77	144,23	28,85	0,55
	10	16,81	143,19	28,64	0,59
	20	12,63	147,37	29,47	0,43
	30	12,63	147,37	29,47	0,43
	60	60,66	99,34	19,87	3,05

Preglednica C3: Izdelava Langmuirjeve izoterme pri dodatku odpadnega blata, pri različnih kontaktnih časih

Table C3: Construction of Langmuir isotherm model, adsorbent – activated sludge biomass from wastewater treatment plant, different contact time

Adsorbent M	Kontaktini čas (min)	Končna koncentracija C_t (g/L)	Absorbirano barvilo X (mg)	Absorbirano barvilo na enoto mase adsorbenta X / M (mg/g)	$C_t /$ (X/M)
Odpadno blato 1 g	5	10,54	149,46	149,46	0,07
	10	10,75	149,25	149,25	0,07
	20	39,67	120,33	120,33	0,33
	30	18,90	141,10	141,10	0,13
	60	23,39	136,61	136,61	0,17
Odpadno blato 2 g	5	21,09	138,91	69,46	0,30
	10	22,86	137,14	68,57	0,33
	20	49,70	110,30	55,15	0,90
	30	29,44	130,56	65,28	0,45
	60	33,10	126,90	63,45	0,52
Odpadno blato 3 g	5	38,21	121,79	40,60	0,94
	10	54,19	105,81	35,27	1,54
	20	32,68	127,32	42,44	0,77
	30	41,55	118,45	39,48	1,05
	60	56,90	103,10	34,37	1,66
Odpadno blato 4 g	5	/	/	/	/
	10	63,48	96,52	24,13	2,63
	20	/	/	/	/
	30	45,73	114,27	28,57	1,60
	60	60,45	99,55	24,89	2,43
Odpadno blato 5 g	5	67,66	92,34	18,47	3,66
	10	/	/	/	/
	20	/	/	/	/
	30	74,96	85,04	17,01	4,41
	60	64,52	95,48	19,10	3,38

/ - ni podatka

Preglednica C4: Izdelava Langmuirjeve izoterme pri dodatku pripravljenega oglja, pri različnih kontaktnih časih

Table C4: Construction of Langmuir isotherm model, adsorbent – charcoal for grill, different contact time

Adsorbent	Kontaktni	Končna	Absorbirano	Absorbirano barvilo na enoto	$C_t /$
M	čas (min)	koncentracija	barvilo	mase adsorbenta	(X/M)
		C_t (g/L)	X (mg)	X / M (mg/g)	
Pripravljeno oglje 0,5 g	5	37,38	122,62	245,24	0,15
	10	31,43	128,57	257,14	0,12
	20	41,45	118,55	237,10	0,17
	30	34,56	125,44	250,88	0,14
	60	24,12	135,88	271,76	0,09
Pripravljeno oglje 1,0 g	5	29,34	130,66	130,66	0,22
	10	57,63	102,37	102,37	0,56
	20	27,25	132,75	132,75	0,21
	30	42,49	117,51	117,51	0,36
	60	32,78	127,22	127,22	0,26
Pripravljeno oglje 1,5 g	5	38,73	121,27	80,85	0,48
	10	29,34	130,66	87,11	0,34
	20	46,46	113,54	75,69	0,61
	30	37,69	122,31	81,54	0,46
	60	45,94	114,06	76,04	0,60
Pripravljeno oglje 2,0 g	5	27,67	132,33	66,17	0,42
	10	44,37	115,63	57,82	0,77
	20	49,07	110,93	55,47	0,88
	30	43,85	116,15	58,08	0,76
	60	34,14	125,86	62,93	0,54
Pripravljeno oglje 2,5 g	5	36,23	123,77	49,51	0,73
	10	62,75	97,25	38,90	1,61
	20	34,66	125,34	50,14	0,69
	30	42,70	117,30	46,92	0,91
	60	59,09	100,91	40,36	1,46

Preglednica C5: Izdelava Langmuirjeve izoterme pri dodatku aktivnega ogljika, pri različnih kontaktnih časih

Table C5: Construction of Langmuir isotherm model, adsorbent – activated carbon, different contact time

Adsorbent	Kontaktni čas (min)	Končna koncentracija C_t (g/L)	Absorbirano barvilo X (mg)	Absorbirano barvilo na enoto mase adsorbenta X / M (mg/g)	$C_t / (X/M)$
Aktivni Ogljik 0,5 g	5	64,70	95,30	190,60	0,34
	10	77,66	82,34	164,68	0,47
	20	72,50	87,50	175,00	0,41
	30	61,48	98,52	197,04	0,31
	60	64,13	95,87	191,74	0,33
Aktivni Ogljik 1,0 g	5	53,45	106,55	106,55	0,50
	10	32,56	127,44	127,44	0,26
	20	32,37	127,63	127,63	0,25
	30	16,62	143,38	143,38	0,12
	60	33,96	126,04	126,04	0,27
Aktivni Ogljik 1,5 g	5	34,59	125,41	83,61	0,41
	10	7,25	152,75	101,83	0,07
	20	27,25	132,75	88,50	0,31
	30	23,13	136,87	91,25	0,25
	60	17,60	142,40	94,93	0,19
Aktivni Ogljik 2,0 g	5	42,66	117,34	58,67	0,73
	10	20,67	139,33	69,66	0,30
	20	36,32	123,68	61,84	0,59
	30	25,14	134,86	67,43	0,37
	60	20,41	139,59	69,79	0,29
Aktivni ogljik 2,5 g	5	32,52	127,48	50,99	0,64
	10	/	/	/	/
	20	12,28	147,72	59,09	0,21
	30	28,00	132,00	52,80	0,53
	60	/	/	/	/

/ - ni podatka

Preglednica C6: Izdelava Langmuirjeve izoterme pri dodatku odpadnega pepela, pri različnih kontaktnih časih

Table C6: Construction of Langmuir isotherm model, adsorbent – waste ashes, different contact time

Adsorbent	Kontaktni čas (min)	Končna koncentracija C_t (g/L)	Absorbirano barvilo X (mg)	Absorbirano barvilo na enoto mase adsorbenta X / M (mg/g)	$C_t / (X/M)$
Odpadni pepel 0,1 g	5	66,13	93,87	938,70	0,07
	10	75,79	84,21	842,10	0,09
	20	72,53	87,47	874,70	0,08
	30	72,53	87,47	874,70	0,08
	60	54,21	105,79	1057,90	0,05
Odpadni pepel 0,2 g	5	46,81	113,19	565,95	0,08
	10	29,87	130,13	650,65	0,05
	20	4,89	155,11	775,55	0,01
	30	7,15	152,85	764,25	0,01
	60	7,78	152,22	761,10	0,01

Preglednica C7: Izdelava Freundlichove izoterme pri dodatku grobe žagovine, pri različnih kontaktnih časih

Table C7: Construction of Freundlich isotherm model, adsorbent – coarse sawdust, different contact time

Adsorbent	Kontaktni	Končna	Absorbirano barvilo na	log c_t	log
M	čas (min)	koncentracija	enoto mase adsorbenta		x / M
		C_t (g/L)	X / M (mg/g)		
Groba	5	6,40	153,60	0,81	2,19
žagovina	10	6,40	153,60	0,81	2,19
1 g	20	5,30	154,70	0,72	2,19
	30	7,40	152,60	0,87	2,18
Groba	60	14,70	145,30	1,17	2,16
	5	6,40	76,80	0,81	1,89
žagovina	10	14,70	72,65	1,17	1,86
2 g	20	10,50	74,75	1,02	1,87
	30	12,60	73,70	1,10	1,87
Groba	60	18,90	70,55	1,28	1,85
	5	5,30	51,57	0,72	1,71
žagovina	10	10,50	49,83	1,02	1,70
3 g	20	9,50	50,17	0,98	1,70
	30	13,70	48,77	1,14	1,69
Groba	60	23,10	45,63	1,36	1,66
	5	7,40	38,15	0,87	1,58
žagovina	10	8,50	37,88	0,93	1,58
4 g	20	10,50	37,38	1,02	1,57
	30	12,60	36,85	1,10	1,57
Groba	60	11,60	37,10	1,06	1,57
	5	14,70	29,06	1,17	1,46
žagovina	10	13,70	29,26	1,14	1,47
5 g	20	12,60	29,48	1,10	1,47
	30	10,50	29,90	1,02	1,48
Groba	60	17,90	28,42	1,25	1,45

Preglednica C8: Izdelava Freundlichove izoterme pri dodatku fine žagovine, pri različnih kontaktnih časih

Table C8: Construction of Freundlich isotherm model, adsorbent – fine sawdust, different contact time

Adsorbent	Kontaktni čas (min)	Končna koncentracija C_t (g/L)	Absorbirano barvilo na enoto mase adsorbenta X / M (mg/g)	$\log c_t$	$\log x / M$
Fina žagovina 1 g	5	7,41	152,59	0,87	2,18
	10	2,19	157,81	0,34	2,20
	20	13,68	146,32	1,14	2,17
	30	14,72	145,28	1,17	2,16
	60	10,54	149,46	1,02	2,17
Fina žagovina 2 g	5	2,19	78,91	0,34	1,90
	10	10,54	74,73	1,02	1,87
	20	17,85	71,08	1,25	1,85
	30	9,50	75,25	0,98	1,88
	60	10,54	74,73	1,02	1,87
Fina žagovina 3 g	5	5,32	51,56	0,73	1,71
	10	9,50	50,17	0,98	1,70
	20	16,81	47,73	1,23	1,68
	30	12,63	49,12	1,10	1,69
	60	16,81	47,73	1,23	1,68
Fina žagovina 4 g	5	14,72	36,32	1,17	1,56
	10	14,72	36,32	1,17	1,56
	20	14,72	36,32	1,17	1,56
	30	10,54	37,37	1,02	1,57
	60	18,90	35,28	1,28	1,55
Fina žagovina 5 g	5	15,77	28,85	1,20	1,46
	10	16,81	28,64	1,23	1,46
	20	12,63	29,47	1,10	1,47
	30	12,63	29,47	1,10	1,47
	60	60,66	19,87	1,78	1,30

Preglednica C9: Izdelava Freundlichove izoterme pri dodatku odpadnega blata, pri različnih kontaktnih časih

Table C9: Construction of Freundlich isotherm model, adsorbent – activated sludge biomass from wastewater treatment plant, different contact time

Adsorbent	Kontaktni čas (min)	Končna koncentracija C_t (g/L)	Absorbirano barvilo na enoto mase adsorbenta X / M (mg/g)	$\log c_t$	$\log x / M$
Odpadno blato 1 g	5	10,54	149,46	1,02	2,17
	10	10,75	149,25	1,03	2,17
	20	39,67	120,33	1,60	2,08
	30	18,90	141,10	1,28	2,15
	60	23,39	136,61	1,37	2,14
Odpadno blato 2 g	5	21,09	69,46	1,32	1,84
	10	22,86	68,57	1,36	1,84
	20	49,70	55,15	1,70	1,74
	30	29,44	65,28	1,47	1,81
	60	33,10	63,45	1,52	1,80
Odpadno blato 3 g	5	38,21	40,60	1,58	1,61
	10	54,19	35,27	1,73	1,55
	20	32,68	42,44	1,51	1,63
	30	41,55	39,48	1,62	1,60
	60	56,90	34,37	1,76	1,54
Odpadno blato 4 g	5	/	/	/	/
	10	63,48	24,13	1,80	1,38
	20	/	/	/	/
	30	45,73	28,57	1,66	1,46
	60	60,45	24,89	1,78	1,40
Odpadno blato 5 g	5	67,66	18,47	1,83	1,27
	10	/	/	/	/
	20	/	/	/	/
	30	74,96	17,01	1,87	1,23
	60	64,52	19,10	1,81	1,28

/ - ni podtaka

Preglednica C10: Izdelava Freundlichove izoterme pri dodatku pripravljenega oglja, pri različnih kontaktnih časih

Table C10: Construction of Freundlich isotherm model, adsorbent – charcoal for grill, different contact time

Adsorbent	Kontaktni	Končna	Absorbirano barvilo na	log c_t	log
M	čas (min)	koncentracija	enoto mase adsorbenta		x / M
		C_t (g/L)	X / M (mg/g)		
Pripravljeno	5	37,38	245,24	1,57	2,39
oglje	10	31,43	257,14	1,50	2,41
0,5 g	20	41,45	237,10	1,62	2,37
	30	34,56	250,88	1,54	2,40
	60	24,12	271,76	1,38	2,43
Pripravljeno	5	29,34	130,66	1,47	2,12
oglje	10	57,63	102,37	1,76	2,01
1,0 g	20	27,25	132,75	1,44	2,12
	30	42,49	117,51	1,63	2,07
	60	32,78	127,22	1,52	2,10
Pripravljeno	5	38,73	80,85	1,59	1,91
oglje	10	29,34	87,11	1,47	1,94
1,5 g	20	46,46	75,69	1,67	1,88
	30	37,69	81,54	1,58	1,91
	60	45,94	76,04	1,66	1,88
Pripravljeno	5	27,67	66,17	1,44	1,82
oglje	10	44,37	57,82	1,65	1,76
2,0 g	20	49,07	55,47	1,69	1,74
	30	43,85	58,08	1,64	1,76
	60	34,14	62,93	1,53	1,80
Pripravljeno	5	36,23	49,51	1,56	1,69
oglje	10	62,75	38,90	1,80	1,59
2,5 g	20	34,66	50,14	1,54	1,70
	30	42,70	46,92	1,63	1,67
	60	59,09	40,36	1,77	1,61

Preglednica C11: Izdelava Freundlichove izoterme pri dodatku aktivnega oglja, pri različnih kontaktnih časih

Table C11: Construction of Freundlich isotherm model, adsorbent – activated carbon, different contact time

Adsorbent	Kontaktni čas (min)	Končna koncentracija C_t (g/L)	Absorbirano barvilo na enoto mase adsorbenta X / M (mg/g)	$\log c_t$	$\log x / M$
Aktivni ogljik 0,5 g	5	64,70	190,60	1,81	2,28
	10	77,66	164,68	1,89	2,22
	20	72,50	175,00	1,86	2,24
	30	61,48	197,04	1,79	2,29
	60	64,13	191,74	1,81	2,28
Aktivni ogljik 1,0 g	5	53,45	106,55	1,73	2,03
	10	32,56	127,44	1,51	2,11
	20	32,37	127,63	1,51	2,11
	30	16,62	143,38	1,22	2,16
	60	33,96	126,04	1,53	2,10
Aktivni ogljik 1,5 g	5	34,59	83,61	1,54	1,92
	10	7,25	101,83	0,86	2,01
	20	27,25	88,50	1,44	1,95
	30	23,13	91,25	1,36	1,96
	60	17,60	94,93	1,25	1,98
Aktivni ogljik 2,0 g	5	42,66	58,67	1,63	1,77
	10	20,67	69,66	1,32	1,84
	20	36,32	61,84	1,56	1,79
	30	25,14	67,43	1,40	1,83
	60	20,41	69,79	1,31	1,84
Aktivni ogljik 2,5 g	5	32,52	50,99	1,51	1,71
	10	/	/	/	/
	20	12,28	59,09	1,09	1,77
	30	28,00	52,80	1,45	1,72
	60	/	/	/	/

/ - ni podatka

Preglednica C12: Izdelava Freundlichove izoterme pri dodatku odpadnega pepela, pri različnih kontaktnih časih

Table C12: Construction of Freundlich isotherm model, adsorbent – waste ashes, different contact time

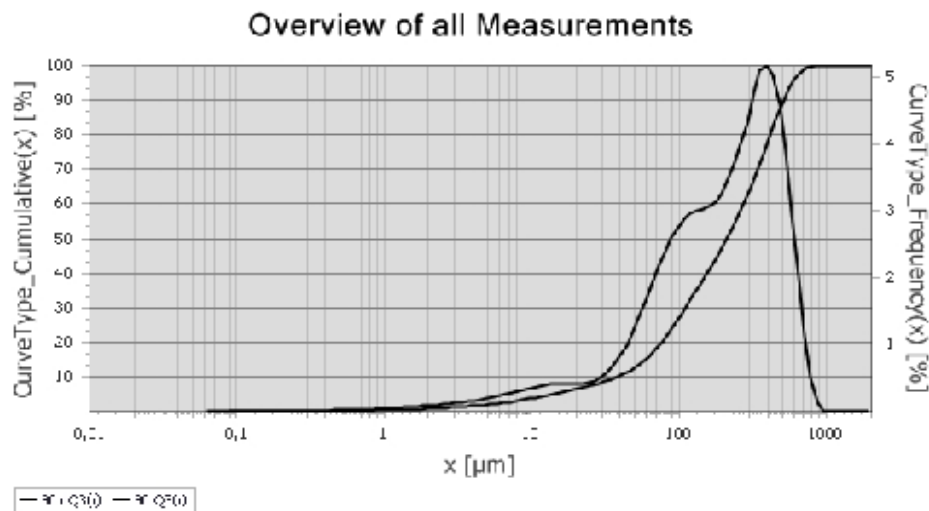
Adsorbent	Kontaktni čas (min)	Končna koncentracija C_t (g/L)	Absorbirano barvilo na enoto mase adsorbenta X / M (mg/g)	$\log c_t$	$\log x / M$
Odpadni pepel 0,1 g	5	66,13	938,70	1,82	2,97
	10	75,79	842,10	1,88	2,93
	20	72,53	874,70	1,86	2,94
	30	72,53	874,70	1,86	2,94
	60	54,21	1057,90	1,73	3,02
Odpadni pepel 0,2 g	5	46,81	565,95	1,67	2,75
	10	29,87	650,65	1,48	2,81
	20	4,89	775,55	0,69	2,89
	30	7,15	764,25	0,85	2,88
	60	7,78	761,10	0,89	2,88

PRILOGA D: Merjenje velikosti delcev adsorbentov na granulometru Analysette 22 MicroTec plus

1. Pripravljeno oglje iz oglja za žar



Notes



Q3(x) [%]	x [µm]	CV [%]	M90
10	38,7	0	38,7
50	211,1	0	211,1
90	510,6	0	510,6

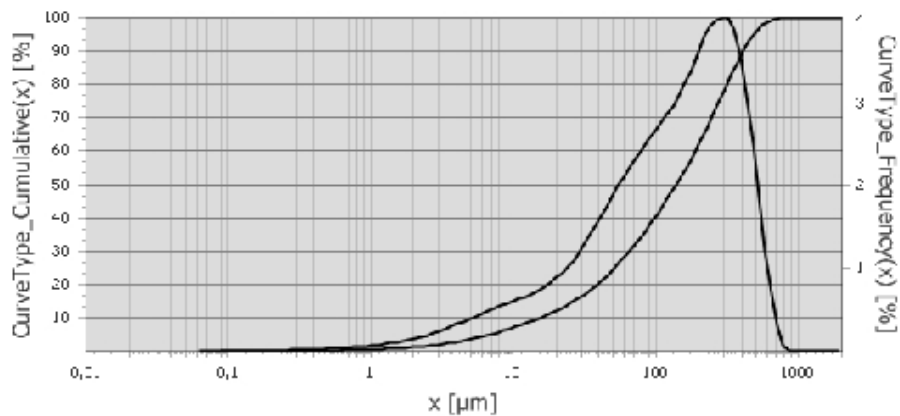


2. Odpadno blato iz centralne čistilne naprave Ljubljana



Notes

Overview of all Measurements



Q3(x) [%]	x [µm]	CV [%]	M84
10	15,5	0	15,5
50	139,6	0	139,6
90	408,9	0	408,9

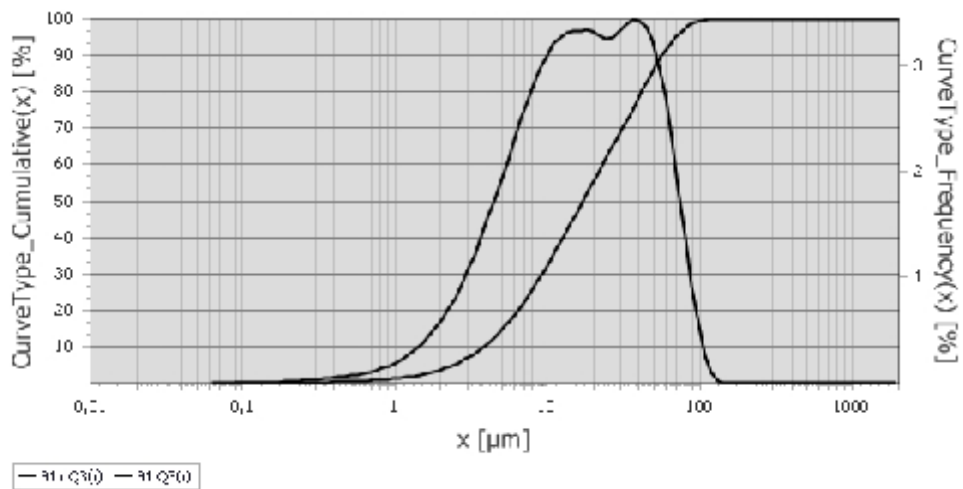


3. Aktivni ogljik proizvajala Merck



Notes

Overview of all Measurements



Q3(x) [%]	x [µm]	CV [%]	M91
10	3,8	0	3,8
50	17	0	17
90	56,5	0	56,5

--	--	--	--

4. Odpadni pepel

