

Čiščenje odpadne tehnološke vode pri tiskanju s pigmenti

Odpadna voda, nastala pri pigmentnem tisku, s sintetičnim zgostilom, vezivom in mešanico treh pigmentov, je bila pripravljena umetno v laboratoriju. Čiščena je bila z anorganskim koagulantom železovim trikloridom in z organskim flokulantom kationskim polielektrolitom. S serijo »jar« testov smo določili optimalno koncentracijo koagulanta/flokulanta in optimalni pH obdelave. pH smo naravnali z NaOH ali Ca(OH)₂. Pri čiščenju se obarvanost popolnoma odstrani, TOC, KPK in BPK₅ vrednosti pa se močno znižajo, vendar ne dosežejo mejnih vrednosti za izpust v vodotok. Visoke vrednosti TOC, KPK in BPK₅ so posledica neodstranjenih dispergiranih sredstev, ki jih vsebujejo tekoče disperzije pigmentov. Po dodatni obdelavi z aktivnim ogljem se vrednosti ekoloških parametrov še znižajo in tudi dosežejo predpisane mejne vrednosti za izpust v vodotok.

Ključne besede: flokulacija, koagulacija, železov triklorid, polielektrolit, tiskanje, pigmenti, odpadna voda

Treatment of Waste Water at Pigment Printing

A simulated wastewater, prepared in a laboratory, containing polyacrylatic synthetic thickener, binder and a mixture of pigments was treated with Ferric(III)Chloride and with a cationic polyelectrolyte. The pH was adjusted using NaOH or Ca(OH)₂. The colour was completely removed from the waste water and the values of TOC (Total Organic Carbon), BOD₅ (Biochemical Oxygen Demand) and COD (Chemical Oxygen Demand) sharply decreased but not to the limit values for the emission into the environment. High TOC, BOD₅ and COD values were the result of unremoved surfactants added as dispersing agents to liquid pigment dispersions. The limit values were closely reached and in some cases even surpassed when the waste water was additionally treated with active carbon.

Keywords: flocculation, coagulation, ferric(III)chloride, cationic polyelectrolyte, pigment printing, waste water.

1.0 UVOD

Voda je vir življenja. Z naraščanjem prebivalstva in z intenzivnim industrijskim razvojem se viri neoporečne vode zmanjšujejo. Vodo moramo ohranjati in skrbeti, da onesnaženo vodo očistimo in vrnemo v njen krožni tok. Tekstilna proizvodnja, posebno procesi plemenitenja tekstilij, je povezana s porabo velikih količin vode. Vode, ki izhajajo iz tekstilnih plemenitilnic, vsebujejo različne snovi: barvila, soli, zelo pogosto alkalije, tenzide in druga plemenitilna pomožna sredstva, pa tudi nevarnejše snovi, kot so npr. težke kovine. Državna zakonodaja pa tudi lastna zavest nas silijo k vedno bolj ekološkemu ravnanju. Okolju nevarne snovi zamenjujemo z izdelki, ki so prijaznejši do okolja, uvajamo po-

stopke, pri katerih se porabi manj vode in energije, ter čistimo odpadne vode ter odstranjujemo odpadne produkte. Odpadne vode v čim večji meri vračamo v tehnološki postopek ter s tem zmanjšujemo porabo sveže čiste vode za industrijske namene [1].

Pri tiskanju s pigmenti naknadne mokre obdelave niso potrebne, tako da je poraba vode v primerjavi z ostalimi tiskarskimi in drugimi plemenitilnimi postopki majhna. Odpadna voda pri pigmentnem tisku nastaja predvsem pri pranju šablon, tiskarskih nožev, posod s tiskarsko pasto in tiskarske podloge. Takšna odpadna voda vsebuje različne komponente tiskarske paste, kot so pigmentna barvila z dodatki, zgostilo, vezivo, fiksirna sredstva, protipenila in druga pomožna sredstva. Najpomembnejše sestavine tiskarske paste, to so pig-

menti, sintetična zgostila in veziva so biološko slabo razgradljiva, vendar pa jih lahko v veliki meri odstranimo iz odpadnih vod s koagulacijo in/ali flokulacijo.

V članku predstavljamo čiščenje odpadne vode v manjši tiskarni, kjer tiskajo s pigmentnimi barvili tkanine in pletiva iz celuloznih vlaken in mešanic v metraži s tehniko ploskega filmskega tiska. Kot anorganski koagulant smo uporabili železov triklorid heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), v obliki 50-odstotne raztopine – Feriklar, kot organski flokulant pa kationski polielektrolit – Beifloc VEL. pH smo uravnavali z natrijevim hidroksidom in kalcijevim dihidroksidom. Odpadno vodo smo še dodatno čistili z aktivnim ogljem. Očiščeni odpadni vodi smo določali ekološke parametre; TOC, BPK_5 in KPK, absorpcijo svetlobe in količino neraztopljenih snovi.

2.0 TEORETIČNI DEL

2.1 Tiskanje s pigmenti

Pigmentna barvila zavzemajo v tekstilnem tiskarstvu zelo pomembno mesto, saj znaša njihova poraba skoraj 50 %. Pigmenti so fino porazdeljeni netopni barvni delci brez afinitete do tekstilnih vlaken. Na vlakna jih vežemo s posebnimi vezivi. So organskega in anorganskega izvora [2, 3]. Porazdelitev velikosti delcev leži v območju od 0,2 do 1 μm . Sodobna pigmentna barvila se nahajajo v tekoči obliki in vsebujejo poleg 30- do 45-odstotnega fino mletega koncentriranega barvila še disperzijska in druga pomožna sredstva, ki zagotavljajo homogeno porazdelitev pigmentov v pasti, hkrati pa preprečujejo posedanje, sekundarno agregacijo in zasušitev.

Veziva sestojijo iz visokomolekularnih kopolimerov v obliki vodne disperzije. Kopolimeri so sestavljeni iz različnih monomerov (estri akrilne, metakrilne kisline, butadien, akrilnitril, akrilamid, metilolakrilamid itd.). Veziva na blagu se pod vplivom suhe toplote in v prisotnosti katalizatorjev sama med seboj zamrežijo v dvodimenzionalno mrežo, s čimer tvorijo film okrog vlakna in barvila. Dodatno zamreženje veziva v tridimenzionalno mrežo in izboljšanje obstojnosti dosežemo z dodatkom fiksirnih sredstev. V splošnem ločimo akrilatna veziva, ki so odlično obstojna pri pranju, njihova slaba stran pa je trši otip, in butadienska veziva, ki so nekoliko slabše obstojna pri pranju, zato pa se odlikujejo po mehkem otipu in po dobri obstojnosti pri suhem drgnjenju.

Pri pigmentnem tisku uporabljamo sintetična nabreklijva zgostila. Imajo malo suhe substance in bistveno ne vplivajo na spremembo otipa blaga. To so polianionska telesa, ki učinkujejo kot zgostila le v disociiranem stanju. Da lahko v vodni raztopini disociirajo, jih prevedemo v ustrezno amonijevo sol. Karboksilne skupine so ionizirane in se med seboj odbijajo, kar povzroči po-

daljšanje polimerne verige in občutno povečanje viskoznosti. Prisotnost elektrolitov zniža viskoznost zgostila.

Veliko raziskav je namenjenih razbarvanju odpadnih vod, vendar so bolj kot barvila sama ekološko nevarni kemikalije ter dodatki, ki se uporabljajo pri barvanju in tiskanju [1]. To so tenzidi, organska topila, hidrotropna sredstva (sečnina), zgostila, emulgatorji, veziva in ostalo. Vse te kemikalije obremenjujejo odpadne vode ter zvišujejo vrednosti KPK in BPK_5 veliko bolj kot barvila. Barvila in pigmenti pa prispevajo k obremenjevanju odpadnih voda tudi s snovmi, ki jih proizvajalci dodajajo barvilom pri izdelovanju. Te snovi so običajno tenzidi, dispergirna sredstva, soli, polnila in zgostila, sredstva proti prašenju, penjenju in ostalo. Natančna sestava proizvoda je običajno skrivnost proizvajalcev.

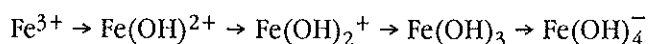
2.2 Čiščenje odpadnih voda s koagulantami in flokulanti

Postopke odstranjevanja različnih komponent iz odpadne vode razdelimo na kemične, fizikalne in biološke. Med fizikalne postopke spadajo poleg koagulacije in flokulacije tudi flotacija, izkosmičenje in sedimentacija, adsorpcija na biološko blato in na aktivno oglje oziroma na druge absorbense, obratna osmoza in filtriranje, sežiganje, upepeljevanje idr. Prednost čiščenja s koagulacijo in flokulacijo je predvsem v enostavnosti, učinkovitosti in ekonomski sprejemljivosti postopka [1].

Odpadne vode so velikokrat suspenzije, katerih delci imajo povprečni premer od 5 do 200 nm in so ponavadi negativno nabiti. Visoko razmerje med površino in maso ter odboj med enako nabitimi delci onemogoča njihovo agregacijo in usedanje. Proces sedimentacije lahko dosežemo samo z zadostno destabilizacijo stabilnega disperznega sistema in ustrezno aglomeracijo [4].

S koagulacijo znižamo elektrostatični naboj na površini dispergiranih koloidnih delcev z dodajanjem ionov z nasprotnim nabojem. Ta proces lahko poteka po več mehanizmih, npr. po mehanizmu elektrostatične koagulacije, pri reakciji s funkcionalnimi skupinami koloidov, z adsorpcijo/agregacijo in »sweep« koagulacijo. Značilni koagulantni so kovinske soli kot npr. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ in FeCl_3 , ki v vodi tvorijo slabo topne kovinske hidrokside. Najboljše rezultate procesa koagulacije/flokulacije dobimo v primeru najnižje topnosti kovinskih hidroksidov (npr. $\text{Al}(\text{OH})_3$ ali $\text{Fe}(\text{OH})_3$),

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v vodi hidrolizira po naslednji shemi [5]:



Nastali netopni železov hidroksid $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tvori kosmičasto oborino, ki omogoča odstranjevanje koloidnih delcev.

Reakcija koloidnih delcev s koagulantmi je odvisna od pH in temperature. Več polimerov se adsorbira pri nižji temperaturi, pH pa mora biti vsaj 6.

Pri flokulaciji uporabljamo sintetične organske polimere, ki povezujejo suspendirane delce, ne da bi bistveno zmanjšali njihov zeta potencial. Če imajo ti polimeri ionski značaj, so to polielektroliti. Flokulanti se glede na polarne skupine ločijo na neionogene, anionske, kationske in amfoterne polimere. Najbolj pogosto se uporabljajo kationski flokulanti. Večina v vodi suspendiranih delcev je negativno nabitih, zaradi česar se med seboj odbijajo, nasprotno nabiti kationski polielektroliti pa jih elektrostatsko pritegnejo, in ker nosi vsak polimer več kationskih mest, povežejo med seboj, pri čemer nastanejo netopni delci – kosmiči, ki se izločijo iz raztopine [6]. Anionski flokulanti se pogosto uporabljajo le v kombinaciji s kationskimi flokulanti, zato da nastanejo večji kosmiči. Pomembno je, da imajo flokulanti čim širše koncentracijsko območje delovanja. Posledica predoziranja je namreč ponovno obarvanje ali drugačno onesnaženje odpadne vode. Ta pojav se imenuje peptizacija [4, 7, 8].

Z mešanjem dovajamo v sistem energijo, ki zagotavlja združevanje delcev v skupke takšnih dimenzij, da jih je mogoče iz vode izločiti. Energijo dovajamo tako, da je gradient hitrosti optimalno razmerje med pogostostjo trkov, ki povzročata rast skupkov, in strižno silo, ki povzročata njihovo razbijanje.

3.0 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Kemikalije

- Feriklar (Chemo d. d., Ljubljana), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (železov (III) klorid heksahidrat), stabilizirana 50-odstotna raztopina – anorganski koagulant,
- Beifloc VEL (Bezema AG), organski kationski polielektrolit – flokulant,
- natrijev hidroksid – NaOH (Šampionka d. d.),
- kalcijev dihidroksid – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Merck),
- aktivno oglje v prahu (Atotech Podnart d. d.),
- disperzije modrega, rdečega in rumenega pigmenta,
- poliakrilatno zgostilo, vodna disperzija,
- poliakrilatno vezivo, vodna disperzija.

3.2 Priprava odpadne vode

S serijo meritev smo ugotovili, da se TOC vrednosti odpadne vode v tiskarni gibljejo med 1000 in 3000 ppm. Za izvedbo eksperimentov smo v laboratoriju pripravili umetno odpadno vodo. Pripravili smo dve tiskarski pasti z naslednjo sestavo: 100 g poliakrilatno vezivo, 10 g poliakrilatno zgostilo, 3 x 10 g (PUR) oz. 3 x 1 g (KUPIR)

rdečega, modrega in rumenega pigmenta ter 860 oz. 887 g vode. 70 g paste smo zamešali v 930 ml vode ter ustvarili umetno odpadno vodo s TOC vrednostmi za PUR – 3660 mg C/l in za KUPIR – 3420 mg C/l.

3.3 Potek čiščenja s koagulantmi in flokulanti

Serijo jar testov smo izvedli tako, da smo v šest čaš odmerili po 1000 ml odpadne vode, nastavili hitrost mešanja na 300 obratov/min, dodali izbrano količino anorganskega koagulanta ali organskega flokulanta in za vsak vzorec posebej naravnali pH. pH smo merili na pH metru MA 5740 (Iskra). Po dodatku koagulanta smo po petih minutah zmanjšali hitrost mešanja na 100 obratov/min in nadaljevali z mešanjem še dvajset minut. Po 24 urah sedimentacije smo očiščeno odpadno vodo prefiltrirali skozi filtrirni papir. Filtratu smo določali ekološke parametre: obarvanost, TOC, PBK_5 in KPK. Količino neraztopljenih snovi, ki je ostala na filtrirnem papirju, smo določili s sušenjem in tehtanjem. Eksperimenti so potekali pri sobni temperaturi [8].

3.4 Ekološko vrednotenje odpadnih voda

Celotni organski ogljik (TOC) – je celotna količina organsko vezanega ogljika, izražena v mg C/l. Metoda določevanja: ISO 8245 (DIN 38409-H-3)

Kemijska potreba po kisiku (KPK) – je množina kisika, izražena v mg O_2 /l, ekvivalentna množini kalijevega dikromata, ki je potrebna za kemijsko oksidacijo organskih snovi prisotnih v odpadni vodi. Metoda določevanja: ISO 6060 (DIN 38409-H41-1)

Biokemijska potreba po kisiku (BPK₅) – je količina kisika, izražena v mg O_2 /l, ki jo potrebujejo aerobni mikroorganizmi za oksidativno razgradnjo v odpadni vodi prisotnih organskih snovi pod definiranimi pogoji v času petih dni. Metoda določevanja: ISO 5815 (DIN 38409-H-51)

Obarvanost odpadne vode smo merili na absorpcijskem spektrofotometru Cary Varian 1E UV VIS. Izmerili smo vrednosti ekstinkcij pri treh valovnih dolžinah (436, 525 in 620 nm) in izračunali povprečno vrednost ekstinkcije za očiščeno in za neočiščeno odpadno vodo. Delež preostalega barvila v raztopini smo izračunali iz razmerja teh vrednosti in ga izrazili v odstotkih.

Neraztopljene snovi so sedimentirajoče, lebdeče in plavajoče anorganske in organske snovi. Iz raztopine jih ločimo s filtriranjem, po sušenju njihovo vsebnost določimo gravimetrično po metodi ISO 6107-2 (1989).

Biološka razgradljivost nam pove, koliko in kako hitro so mikroorganizmi sposobni presnoviti organske snovi v odpadni vodi. Razmerje BPK_5/KPK razložimo kot delež biološko razgradljivih organskih substanc v odpadni vodi.

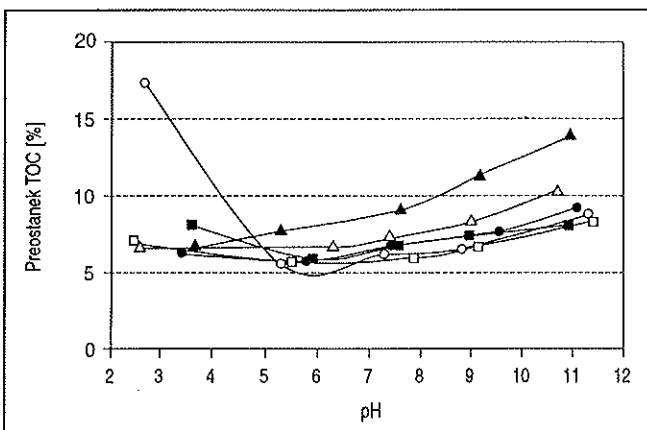
Primernost odpadnih voda za izpust v vodotoke ocenjujemo na podlagi predpisanih mejnih vrednosti parametrov odpadnih voda za objekte in naprave za proizvodnjo, predelavo in obdelavo tekstilnih vlaken (URL RS 35/1996). Te mejne vrednosti so za parametre TOC 60 mg C/l, KPK 200 mg O₂/l in BPK₅ 30 mg O₂/l [4, 10, 11].

4.0 REZULTATI IN RAZPRAVA

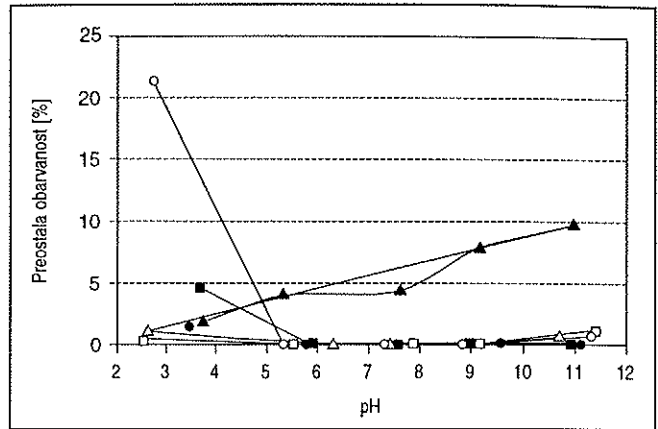
4.1 Koagulacija

Delovanje železovega triklorida je močno odvisno od pH vrednosti raztopin. Zato smo naredili jar teste z različnimi koncentracijami koagulantu FeCl₃ pri različnih pH vrednostih. Na sliki 1 je prikazan delež preostalega TOC, na sliki 2 pa preostala obarvanost v odvisnosti od koncentracije koagulantu in pH odpadne vode. Vidimo, da je razbarvanje popolno že pri dodatku 1,5 g/l koagulantu v pH območju od 5 do 9. To pomeni, da se pigmenti hitro in popolnoma izločijo iz odpadne vode, kar lahko za netopne snovi tudi pričakujemo. Ostale snovi v odpadni vodi pa se ne odstranijo popolnoma. TOC se najbolj zniža v pH območju med 5,5 in 8. Z naraščanjem koncentracije koagulantu narašča delež odstranjenega TOC, vendar so razlike nad koncentracijo 2 g/l zanemarljive. Ob dodatku 1,5 do 3 g/l koagulantu Feriklar ostane v odpadni vodi le 6 do 8 % začetnega TOC. Pri nižjih koncentracijah FeCl₃ je čiščenje preslabo, z nadaljnjim večanjem koncentracije pa dosežemo le minimalno izboljšanje.

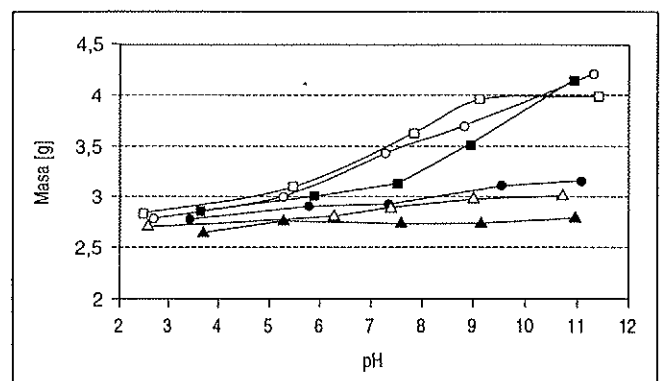
Z naraščanjem koncentracije koagulantu in pH vrednosti kopeli pa narašča tudi količina neraztopljenih snovi, kar vidimo na sliki 3. Zaželeno je, da je ta količina čim manjša, saj jo je potrebno deponirati na primerna odlagališča.



Slika 1: Preostali TOC PUR odpadne vode, izražen v odstotkih glede na začetno TOC vrednost neočiščene vode v odvisnosti od pH pri različnih koncentracijah koagulantu Feriklar v g/l; 1: —▲—, 1,5: —△—, 2: —●—, 3: —■—, 6: —○—, 10: —□—



Slika 2: Preostala obarvanost PUR odpadne vode v odvisnosti od pH vrednosti pri različnih koncentracijah koagulantu Feriklar v g/l; 1: —▲—, 1,5: —△—, 2: —●—, 3: —■—, 6: —○—, 10: —□—



Slika 3: Masa neraztopljenih snovi PUR odpadne vode v odvisnosti od pH pri različnih koncentracijah koagulantu Feriklar v g/l; 1: —▲—, 1,5: —△—, 2: —●—, 3: —■—, 6: —○—, 10: —□—

Optimalne rezultate dobimo, če pH naravnamo na 7. Pri vseh nadaljnjih poskusih smo pH naravnali na 7, in sicer z NaOH ali z Ca(OH)₂. Rezultati doseženih TOC vrednosti so prikazani v preglednici 1. Pri vseh vzorcih se je TOC bolj znižal, če smo za uravnavanje pH uporabili kalcijev dihidroksid namesto natrijevega hidroksida. Vendar pa lahko vidimo, da pri uporabi kalcijevega dihidroksida nastane nekoliko več neraztopljenih snovi. To si lahko razlagamo na več načinov. V vodnih raztopinah Ca(OH)₂ nastaja oborina CaCO₃, nanjo pa se lahko vežejo koloidni delci, kar poveča količino izločenih snovi [5]. Poleg tega pri disociaciji kalcijevega dihidroksida v vodi nastanejo dvovalentni kalcijevi ioni, ki lahko prečno zamrežijo anionske karboksilne skupine poliakrilatnih verig, s tem pa zmanjšajo njihovo topnost in povečajo izobarjanje. Boljša učinkovitost kalcijevega dihidroksida je lahko tudi posledica drugih dejavnikov, ki jih ne moremo eksplicitno določiti; npr. boljše adsorpcijske lastnosti nastalih kosmičev, nastanka različnih asociatov in težko topnih soli in drugega. Kalcijev dihidroksid se tudi sam v nekaterih

primerih uporablja kot koagulant [12]. Zelo verjetno je, da bi uporaba istih sredstev v različnih sistemih dala drugačne rezultate.

Preglednica 1: TOC vrednosti odpadnih vod PUR in KUPIR, čiščenih z različnimi koncentracijami koagulanta Feriklar pri pH 7 naravnane z NaOH ali Ca(OH)₂

Feriklar c [g/l]	TOC [mg C/l]			
	PUR		KUPIR	
	NaOH	Ca(OH) ₂	NaOH	Ca(OH) ₂
1,0	331	263	388	253
1,5	265	218	124	122
2,0	246	215	123	124
3,0	247	223	123	125
6,0	227	217	118	119
10,0	217	214	111	107

Preglednica 2: Masa neraztopljenih snovi pri odpadnih vodah PUR in KUPIR, čiščenih z različnimi koncentracijami koagulanta Feriklar pri pH 7, naravnane z NaOH ali Ca(OH)₂

Feriklar c [g/l]	Masa neraztopljenih snovi [g]			
	PUR		KUPIR	
	NaOH	Ca(OH) ₂	NaOH	Ca(OH) ₂
1,0	2,73	2,80	2,66	2,58
1,5	2,89	3,02	2,75	2,79
2,0	2,90	3,11	2,82	2,92
3,0	3,12	3,20	3,01	3,08
6,0	3,42	3,52	3,39	3,44
10,0	3,62	4,09	3,87	4,04

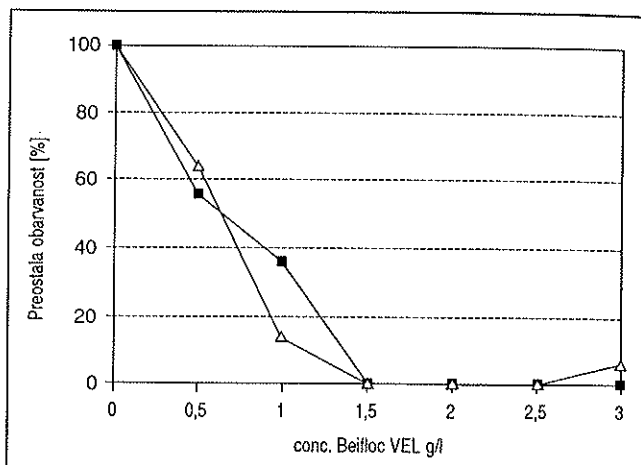
4.2 Flokulacija

Preglednica 3 prikazuje TOC vrednosti, slika 4 pa preostalo obarvanost odpadnih vod PUR in KUPIR, čiščenih z različnimi koncentracijami flokulanta Beifloc VEL pri pH 7. TOC vrednosti se najbolj znižajo ob

Preglednica 3: TOC vrednosti PUR in KUPIR odpadnih vod, čiščenih z različnimi koncentracijami flokulanta Beifloc VEL pri pH 7

Beifloc VEL c [g/l]	TOC [mg C/l]	
	PUR	KUPIR
0,5	2073	1403
1,0	574	1128
1,5	263	156
2,0	268	169
2,5	287	180
3,0	424	213

dotatku 1,5 do 2,5 g/l flokulanta, pri predoziranju pa opazimo poslabšanje rezultatov, kar je v skladu s podatki iz literature [7, 8]. V odpadni vodi ostane približno 8 % začetnega TOC, kar je malenkost slabše kot pri FeCl₃. Spektrofotometrične meritve kažejo, da je v navedenem koncentracijskem območju razbarvanje popolno, pri predoziranju flokulanta pa ostane raztopina obarvana. Masa neraztopljenih snovi je prikazana v preglednici 4 in je nižja kot pri obdelavi z FeCl₃.



Slika 4: Preostala obarvanost PUR —△— in KUPIR —■— odpadne vode v odvisnosti od koncentracije flokulanta Beifloc VEL

Preglednica 4: Masa neraztopljenih snovi pri čiščenju PUR in KUPIR odpadne vode z različnimi koncentracijami flokulanta Beifloc VEL

Beifloc VEL c [g/l]	m [g]	
	PUR	KUPIR
0,5	2,25	2,57
1,0	2,68	2,08
1,5	2,92	2,85
2,0	2,96	2,93
2,5	3,00	3,01
3,0	3,15	3,06

4.3 Adsorpcija na aktivno oglje

Vrednosti TOC, KPK in BPK₅ nekaterih vzorcev so prikazane v preglednici 5. V primerjavi z neočiščeno vodo so vse vrednosti po koagulaciji in flokulaciji močno znižane, a ne dosežejo predpisanih vrednosti za izpust v vode. Biološka razgradljivost vzorcev je nizka.

Da bi ugotovili, katere snovi ostanejo v odpadni vodi po flokulaciji/koagulaciji, smo pripravili odpadno vodo s posamezno komponento tiskarske paste in jo očistili z 1,5 g/l Feriklarja. V preglednici 6 vidimo, da se zgostilo skoraj popolnoma odstrani, vezivo nekoliko manj,

Preglednica 5: TOC, BPK₅ in KPK vrednosti nekaterih očiščenih vzorcev odpadne vode PUR pri pH 7

Odpadna voda	Feriklar [g/l]	Beifloc VEL [g/l]	PAC [g/l]	TOC [mg C/l]	BPK ₅ [mg O ₂ /l]	KPK [mg O ₂ /l]	BPK ₅ /KPK
PUR	/	/	/	3660	1300	7720	0,17
	1,5	/	/	200	115	424	0,27
	2,0	/	/	200	75,8	452	0,17
	3,0	/	/	190	72,5	426	0,17
	6,0	/	/	190	65,0	439	0,15
	/	1,5	/	280	135	770	0,18
	1,5	/	5,0	100	75	130	0,58
KUPIR	/	/	/	3000	800	7720	0,10
	1,5	/	/	120	20	310	0,07
	1,5	/	5,0	60	10	23	0,44

medtem ko je ostanek pri pigmentih precej velik. Mo-teče snovi torej izvirajo iz pigmentov. Ker pa je razbar-vanje po filtraciji oborine popolno, pomeni, da v raztopini ne ostane pigmentno barvilo, temveč najverjetneje dodatki pigmentnim disperzijam. To so dispergirna sredstva – tenzidi, ki zadržujejo pigmente v disperziji in olajšajo njihovo porazdelitev v tiskarski pasti.

Preglednica 6: TOC, BPK₅ in KPK vrednosti odpadne vode s posameznimi komponentami tiskarske paste, očiščene z 1,5 g/l Feriklarja

Komponenta tiskarske paste	TOC [mg C/l]	BPK ₅ [mg O ₂ /l]	KPK [mg O ₂ /l]	BPK ₅ / KPK
zgostilo	10	10	15	0,67
vezivo	50	45	150	0,30
mešanica pigmentov	260	280	798	0,35

Na aparatu Digital-Tensiometer K10 T (Krüss) smo izmerili površinsko napetost nekaterih očiščenih vzorcev in ugotovili, da je mnogo nižja od površinske napetosti vode, kar pomeni, da so v raztopini prisotne površinsko aktivne snovi. Rezultati so prikazani v preglednici 7.

Tenzidi se pri koagulaciji ne odstranijo, vežejo pa se na aktivno oglje (PAC – powder active carbon) [13, 14].

Preglednica 7: Površinska napetost, γ , vode in nekaterih vzorcev PUR odpadne vode po čiščenju

Vzorec	γ [mN/m]
1 x destilirana H ₂ O	72,8
tehnološka voda	64,2
1,5 g/l Feriklar	39,0
1,5 g/l Beifloc VEL	41,2
3,0 g/l Feriklar+ 0,25 g/l Beifloc VEL	57,6
1,5 g/l Feriklar + 5 g/l PAC	67,2

Zato smo očiščeno vodo obdelali še z aktivnim ogljem. Različne količine PAC smo zamešali v že očiščeno odpadno vodo, premešali in tekočino prefiltrirali. Površinska napetost vode po obdelavi z aktivnim ogljem je višja, kar pomeni, da vsebuje manj površinsko aktivnih snovi. Iz preglednice 8 pa lahko razberemo, da so TOC vrednosti po tej obdelavi znatno nižje in da se znižujejo z naraščanjem količine dodanega aktivnega oglja. Na ta način se zelo približamo mejnim vrednostim za izpust v okolje.

Preglednica 8: TOC vrednosti nekaterih vzorcev, očiščenih z dodatkom aktivnega oglja

Odpadna voda	Feriklar [g/l]	Beifloc VEL [g/l]	PAC [g/l]	TOC [mg C/l]
PUR	1,5	/	/	223
	1,5	/	5,0	131
	3,0	/	/	240
	3,0	/	0,1	235
	3,0	/	1,0	196
	3,0	/	3,0	133
	3,0	/	5,0	110
	6,0	/	/	227
	6,0	/	5,0	100
	/	1,50	/	270
	/	1,50	0,1	248
	/	1,50	1,0	263
	/	1,50	3,0	156
	/	1,50	5,0	132
KUPIR	1,5	/	0	149
	1,5	/	5,0	60

V preglednici 5 so prikazane tudi KPK in BPK₅ vrednosti odpadne vode, dodatno očiščene z aktivnim ogljem. Biološka razgradljivost je mnogo boljša, KPK in BPK₅ vrednosti so nižje, pri odpadni vodi PUR dosežemo celo mejne vrednosti za izpust v okolje.

5.0 ZAKLJUČEK

Ugotovili smo, da se odpadne vode z vsebnostjo pigmentnih tiskarskih past med drugim lahko dobro čisti s koagulacijo ali flokulacijo. Zelo hitro dosežemo popolno odstranitev obarvanosti, medtem ko TOC vrednosti ostajajo nekoliko nad dovoljenimi za iztok v vodotok. Glede na to, da se samo zgostilo in samo vezivo dobro očistita, prav tako v očiščeni vodi ni ostankov pigmentov, smo sklepali, da ostajajo v vodi dispergirna in druga pomožna sredstva, dodana barvilom za lažje rokovanje in zaščito. To nam potrjujejo nizka površinska napetost odpadne vode po čiščenju ter nižje vrednosti BPK, KPK in TOC po dodatku aktivnega oglja.

Večji del meritev smo opravili na PUR odpadni vodi, ki ima največji delež pigmentov. Pri praktičnem delu se tako koncentrirane odpadne vode redko pojavljajo. Tako smo obdelali tudi KUPIR odpadno vodo, ki je imela enako začetno TOC vrednost, vendar manjšo vsebnost pigmentov. Pri čiščenju te smo dosegli bistveno boljše rezultate. Tudi to lahko pripišemo dejstvu, da je v takšni odpadni vodi manjša količina dispergirnih sredstev.

Nižje TOC vrednosti dobimo, če pH pri koagulaciji z železovim trikloridom uravnavamo s Ca(OH)_2 namesto z NaOH. Razlog za to je verjetno nastanek kalcijevega karbonata v raztopini in zamreženje akrilatnih polimerov preko divalentnih kalcijevih kationov.

Očiščeno odpadno vodo bi lahko v procesu tiskanja uporabili le kot vodo za pranje oz. izpiranje šablon in raklov, neprimerna pa je za izdelovanje tiskarskih past, ker vsebuje preveč elektrolitov.

Zabvaljujem se Urošu Trebižanu za opravljene meritve, doc. dr. Jelki Kurnik za nasvete pri delu ter Alešu Doliški za pomoč pri merjenju KPK in BPK_5 vrednosti.

VIRI:

- [1] ZAVRŠNIK, T. Čiščenje tekstilnih odpadnih vod s posebnim poudarkom na odstranjevanju barvil. *Tekstilec*, 1992, let. 35, št. 7-8, str. 321-323, 326-327.

- [2] WIEGGER, H. Osnove sodobnega pigmentnega tiska. *Tekstilec*, 1988, let. 31, št. 9, str. 303-305.
- [3] ZAVRŠNIK, T. Tiskanje s pigmentnimi barvili; Pregled sedanjega stanja tehnologije tiskanja s pigmentnimi barvili 1.del. *Tekstilec*, 1988, let. 31, št. 12, str. 432-439.
- [4] DONLAGIČ, J. *Tehnološke vode in odplake: Navodila za vaje*. Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, 2001, str. 14-15, 17-21, 30-35, 40-43, 51.
- [5] MASSCHELEIN, WJ. *Unit Processes in Drinking Water Treatment*, p. 182-184.
- [6] COOPER, P. Colour in Dyehouse Effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1995, p. 171-180.
- [7] *CHT: Abwasserbehandlung mit BEIFLOC-Marken*, 2001.
- [8] KOPRIVANAC, N., BOSANAC, G., GRABARIČ, Z. in PAPIČ, S. Treatment of wastewaters from dye industry. *Environmental Technology*, 1993, vol. 14, p. 387.
- [9] TREBIŽAN, U. *Čiščenje odpadne vode pri tiskanju s pigmentnimi barvili: diplomsko delo*. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, 2002.
- [10] KURNIK DONLAGIČ, J. Pomen in način določanja pomembnih nespecifičnih parametrov za vrednotenje onesnaženih tekstilnih odplak. *Tekstilec*, 2001, let. 44, št. 1-2, str. 11-12.
- [11] Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih vod iz virov onesnaževanja. *Uradni list RS*, 35/1996.
- [12] CASANOVA, R. in JÄGGLI, M. Die Reinigung von Textilveredlungsabwässern mittels chemischer Flockung. *Textilveredlung*, 1976, vol. 11, p. 532-538.
- [13] PETRINIČ, I., ŠOSTAR TURK, S. in SIMONIČ, M. Pročiščavanje odpadnih voda u praonicama rublja pomoću aktivnog ugljena. *Tekstil*, 2002, no. 10, vol. 51, p. 463-468.
- [14] PETRINIČ, I., ŠOSTAR TURK, S. IN SIMONIČ, M. Laundry wastewater treatment using different flocculation agents. *V Proceedings of International Conference, 7th Eco Days*, Maribor, October 2001, University of Maribor. Maribor: Univerza v Mariboru, 2002, p. 95-102.

Prispelo/Received: 02-2003; sprejeto/accepted: 05-2003