

mag. **Mojca Poberžnik**<sup>1</sup>, univ. dipl. inž. teks.  
doc. dr. **Marjana Simonič**<sup>2</sup>, univ. dipl. inž. kem. teh.

<sup>1</sup>Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Inštitut za tekstilstvo,  
Smetanova 17, SI-2000 Maribor; e-pošta: mojca.poberznik@uni-mb.si

<sup>2</sup>Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo,  
Smetanova 17, SI-2000 Maribor; e-pošta: marjana.simonich@uni-mb.si

## Razbarvanje odpadnih voda procesa barvanja s postopki flokulacije in koagulacije

*Odpadne barvalne kopeli po barvanju celuloznih vlaken z reaktivnimi barvili so zelo obarvane, saj vsebujejo večje količine hidroliziranih barvil. V raziskavi smo proučevali učinkovitost postopkov koagulacije in flokulacije za čiščenje odpadnih barvalnih kopeli neposredno po barvanju viskozne tkanine po postopku izčrpavanja. V raziskavo so bila vključena tri monofunkcionalna vinilsulfonska barvila, ki jih izdelovalci barvil priporočajo za t.i. kombinacije trikromi. V eksperimentalnem delu smo za preliminarne raziskave razbarvanja uporabili štiri anorganske koagulate ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  in  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) in komercialni organski flokulant, posamezno in v kombinaciji. V nadaljevanju smo se glede na začetne rezultate osredotočili na uporabo samega organskega flokulanta. Proučevali smo vpliv pH medija na učinkovitost čiščenja in optimirali količino uporabljenega flokulanta. Učinek fizikalno-kemičnega čiščenja smo ovrednotili spektrofotometrično z določanjem koncentracije barvil in nekaterih sumarnih ekoloških parametrov v odpadnih barvalnih kopelih pred čiščenjem in po njem. Rezultati raziskave so pokazali, da je z uporabo koagulanta učinek razbarvanja uporabljenih reaktivnih barvil več kot 90 odstotkov, z nadaljnjo filtracijo ( $0,45 \mu\text{m}$  stekleni filter) pa se učinek poveča do 99,5 odstotka.*

**Ključne besede:** reaktivna vinilsulfonska barvila, postopek izčrpavanja, odpadne barvalne kopeli, koagulacija, flokulacija, organski flokulant, anorganski koagulant

### The Decoloration of Waste Water after Dyeing by the Coagulation and Flocculation

*In most cases, after dyeing structurally complex viscose fabrics with reactive vinylsulphonic dyes, waste water contains a high amount of hydrolyzed dyes. The objective of the research was to study the efficiency of coagulation and flocculation for the removal of colour from waste water directly after dyeing cellulosic fabric in the exhaustion procedure.*

*Three mono-functional vinylsulphonic dyes, recommended by the producers for the so-called »trichrom« combinations, were used in the research. In the experimental work, four inorganic coagulants ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  and  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) and a commercial organic flocculant were used. With regard to the results of the preliminary experiments, further research was focused to a commercial organic flocculant. The influence of pH was studied and the optimal amount of flocculant was determined. The efficiency of physical-chemical treatment of a dyed waste water was evaluated spectrophotometrically. The results of the research showed that by using the commercial flocculant 90% of decoloration of the used reactive dyes was obtained, and by using an additional  $0.45 \mu\text{m}$  fibreglass filter even 99,5% of colour removal could be achieved.*

**Key words:** vinylsulphonic reactive dyes, exhaustion procedure, waste water after dyeing, coagulation, flocculation, organic flocculant, inorganic coagulant

## 1.0 UVOD

Za barvanje naravnih in regeneriranih celuloznih vlaken so zelo uveljavljena reaktivna barvila, saj se odlikujejo po briljantnih tonih in dobrih obstojnostih. Reaktivna barvila, ki se razlikujejo po kemijski zgradbi kromogena ter vrsti in številu reaktivnih sistemov, se lahko uporabljajo v različnih postopkih izčrpavanja in impregniranja [1].

Izbor določene skupine reaktivnih barvil in postopka barvanja narekujejo modne zahteve in tehnološka opremljenost barvarne, zlasti pa namembnost končne izdelka. Vinilsulfonska reaktivna barvila so najprimernejša za modno kombiniranje tiskanih in enobarvnih tkanin, ker jih lahko apliciramo po tehnologiji izčrpavanja ali impregniranja (*pad-batch*, *pad-jigg*), zaradi česar pokrivajo konstrukcijsko širok asortima tkanin; hkrati pa jih je možno jedkati in so torej uporabna tudi za barvanje fondov za jedki tisk [2]. Čeprav je s tehnološkega in energetskega vidika za barvanje tkanin z reaktivnimi vinilsulfonskimi barvili najboljša izbira postopek *pad-batch*, ta nizkotemperaturni postopek ni primeren za barvanje tkanin, ki so izdelane iz visokozavojne preje, saj je prebarvanje kompaktnih materialov mogoče le po postopku izčrpavanja pri povišani temperaturi. V industrijski praksi se najpogosteje srečamo z izotermno vodenimi postopki izčrpavanja z možnostjo progresivnega doziranja alkalij. Kljub optimiranim in kontrolirano vodenim postopkom barvanja je zanje značilno, da v kopeli po barvanju ostane znatna količina hidroliziranega barvila, ki obarva tehnološke odpadne vode [3].

Ostanki barvil v barvalnih kopelih povzročajo velike probleme na komunalnih čistilnih napravah ali v vodotokih, ker barvila niso biorazgradljiva in že majhna količina odpadnih voda po barvanju povzroči manj intenzivno obarvanje velikih količin odpadnih voda [4, 5]. Za odstranitev barvil iz odpadnih voda je pogosto potrebna nadaljnja obdelava, ki zajema različne kombinirane postopke [6]. Zaradi naštetega je veliko bolj racionalno odpadne vode ob nastanku ločevati po obremenjenosti in čistiti najmanjšo količino ekološko močno oporečnih voda v neposredni bližini vira njihovega nastanka. Učinkovito razbarvanje močno obarvanih odpadnih voda procesa barvanja z velikim ostankom hidroliziranega barvila lahko dosežemo s postopki koagulacije in/ali flokulacije. Tako očiščeno vodo je mogoče pozneje vrniti v tehnološki proces in ne obremenjuje drugih, manj onesnaženih odpadnih voda, ki so tako že primerne za neposredno obdelavo na čistilni napravi [7, 8].

V raziskavi smo izvedli proces barvanja viskozne tkanine z izbranimi vinilsulfonskimi reaktivnimi barvili C.I. Reactive yellow 15, C.I. Reactive red 22, C.I. Reactive blue 220. Z uporabo VIS spektroskopije smo analizirali ostanek barvil v barvalnih kopelih [3].

Za čiščenje tehnološke odpadne vode v primeru možnosti sortiranja odpadnih voda po obremenjenosti oz. obarvanosti smo izbrali koncentrirane barvalne odpadne kopeli, ki so skupina najbolj obremenjenih odpadnih voda. Na podlagi meritev obarvanosti pred čiščenjem in po njem smo preverili učinkovitost različnih kombinacij koagulantov  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  in  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  in komercialnega flokulanta (guanidin, polimer z amonijevim kloridom in formaldehidom), ki ga priporočajo kot samostojni proizvod za razbarvanje odpadnih barvalnih kopeli.

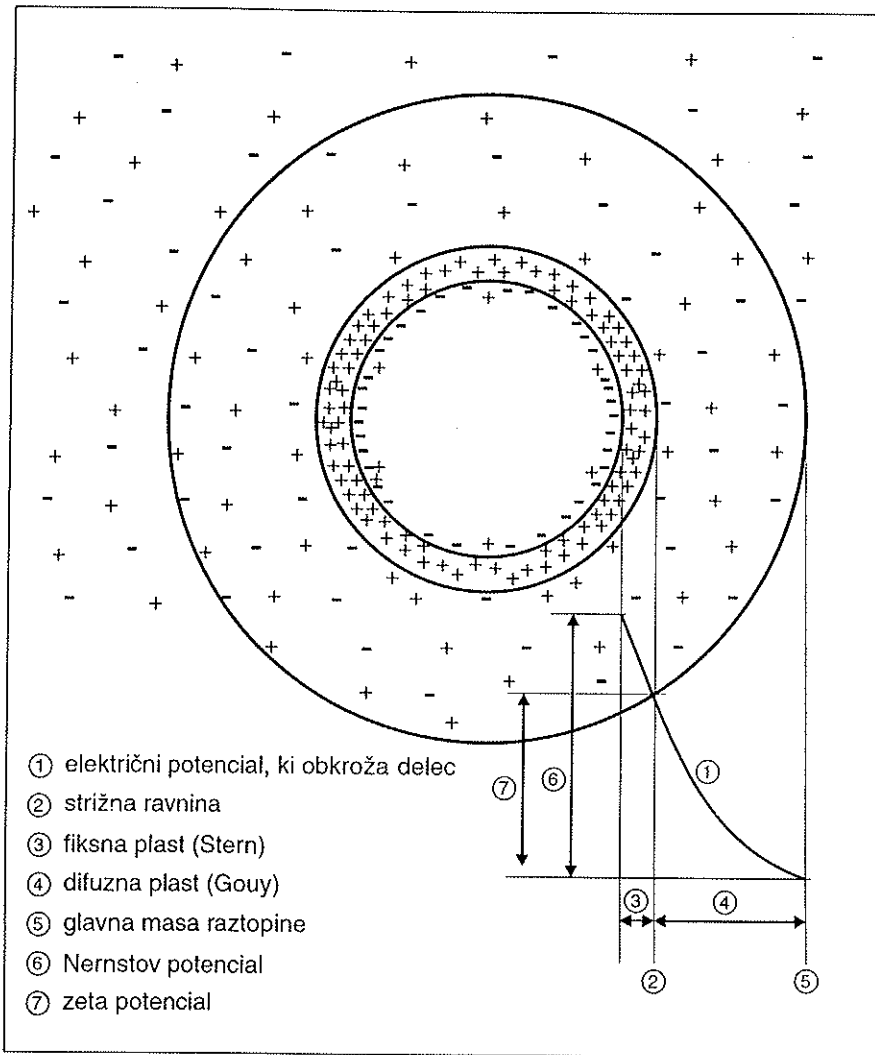
## 2.0 FIZIKALNO-KEMIČNO ČIŠČENJE ODPADNIH VODA S KOAGULANTI IN/ALI FLOKULANTI

Opadne vode, ki nastanejo pri barvanju, so velikokrat koloidne raztopine, katerih delci imajo povprečni premer od 5 do 200 nm. Uspešnost odstranjevanja koloidnih delcev iz raztopine je odvisna predvsem od velikosti delcev, njihove gostote in naboja. Na hitrost usedanja poleg razlike v gostoti med vodo in delcem najbolj vpliva velikost delcev, saj je hitrost usedanja premo sorazmerna s kvadratom premera delca [9]. V vodi so koloidni delci najpogosteje negativno nabiti zaradi vezanih  $\text{OH}^-$  ionov in se med seboj odbijajo, to pa preprečuje njihovo združevanje in usedanje. Slika 1 prikazuje značilno porazdelitev ionskega naboja okoli koloidnega delca.

Proces sedimentacije oziroma odstranjevanje koloidnih delcev lahko dosežemo samo z zadostno destabilizacijo sicer stabilnega disperznega sistema in ustrezno aglomeracijo. Destabilizacijo dosežemo na dva načina, in sicer s koagulacijo in/ali flokulacijo.

S koagulacijo znižamo elektrostatični naboj (zeta potencial) 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 koagulacijo *sweep*. *Elektrostatična koagulacija* temelji na zeta potencialu oz. razliki v potencialu na ločitveni ravnini, ki ločuje Sternovo plast od difuzne Gouy-Chapmanove plasti (slika 1).

Pri reakciji koloidnih delcev s koagulantami se tvorijo netopni ali slabo topni produkti. Takšen mehanizem je značilen za odstranjevanje barvil. Uvajanje nasprotno nabitih delcev vodi do nevtralizacije naboja koloida in posledično do zmanjšanja zeta potenciala (npr. do vrednosti nič). Pod temi pogoji lahko koloidni delci koagulirajo. Reakcija je odvisna od pH, temperature in časa [10, 11]. Pri adsorpcijsko agregacijski koagulaciji se koagulant (pozitivno nabiti delci) adsorbirajo na površino negativno nabitih koloidov. Posledica je nevtralizacija naboja, ki omogoči koagulacijo in sedimentacijo oz. usedanje. Praktične izkušnje kažejo, da je mogoče



Slika 1: Porazdelitev ionskega naboja okoli koloidnega delca [11]

dobiti dobre rezultate tudi tedaj, ko zeta potencial še ne doseže vrednosti nič. To ugotovitev je mogoče razložiti z mostnim modelom avtorjev Stumma in O'Melia. Polimerna molekula se na več mestih adsorbira na koloid. Preostali del molekule ostane v raztopini. Za adsorpcijo so odgovorne polarne skupine koloida in koagulant (npr. hidroksilne, fosfatilne in karboksilne skupine). Optimalno destabilizacijo s pomočjo adsorpcije dosežemo, ko dostopna adsorpcijska mesta na koloidu niso polno zasedena. Preostala mesta so namreč na voljo za *mostno koagulacijo* [10].

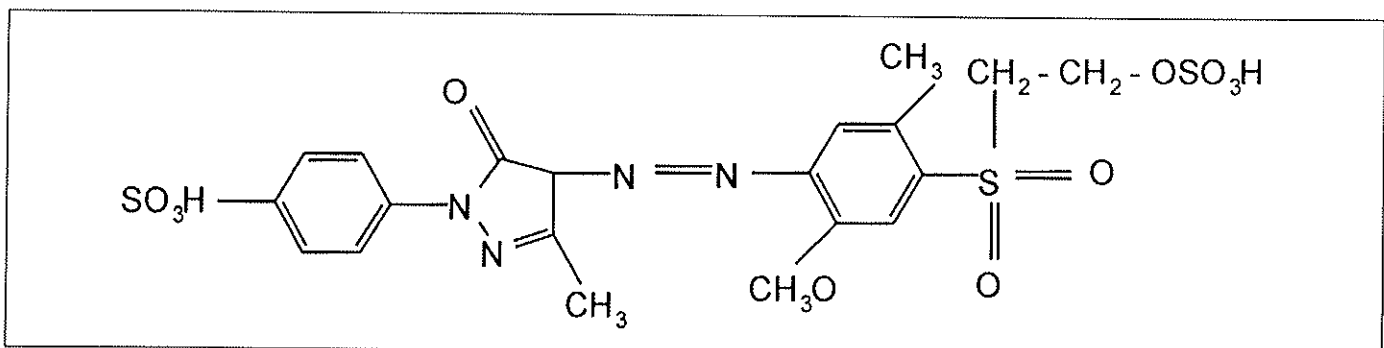
Pri flokulaciji pa je destabilizacija posledica povezovanja prek mostov, ki jih sestavljajo linearne verige molekul. Učinkovitost procesa je odvisna od pH in temperature, predvsem pa od izbire ustreznega flokulanta. V naravi najdemo flokulante, kot so citosan, alginati, različni škrobi in tanini, vendar ponavadi uporabljamo sintetične organske polimere, ki omogočajo združevanje najmanjših delcev, ne da bi bistveno zmanjšali njihov zeta potencial. Če vsebuje veriga molekul tudi skupine z ionsko naravo, so to polielektroliti.

Po destabilizaciji je treba zagotoviti premikanje delcev, da bi zagotovili veliko srečanj med posameznimi delci oziroma trkov med njimi. Le tako lahko pride do združevanja delcev v kosme takih velikosti, da jih je mogoče iz vode izločiti. Samo *perikinetično kosmičenje* na podlagi Brownovega gibanja molekul ne zadošča, zato je treba dodati energijo za pospešitev procesa. Energijo dovajamo z mešanjem tako, da je gradient hitrosti optimalno razmerje med pogostostjo trkov, ki povzročata rast kosmov, in strižno silo, ki povzročata njihovo razbijanje. Takšen način flokulacije imenujemo *ortokinetično kosmičenje* [10, 11].

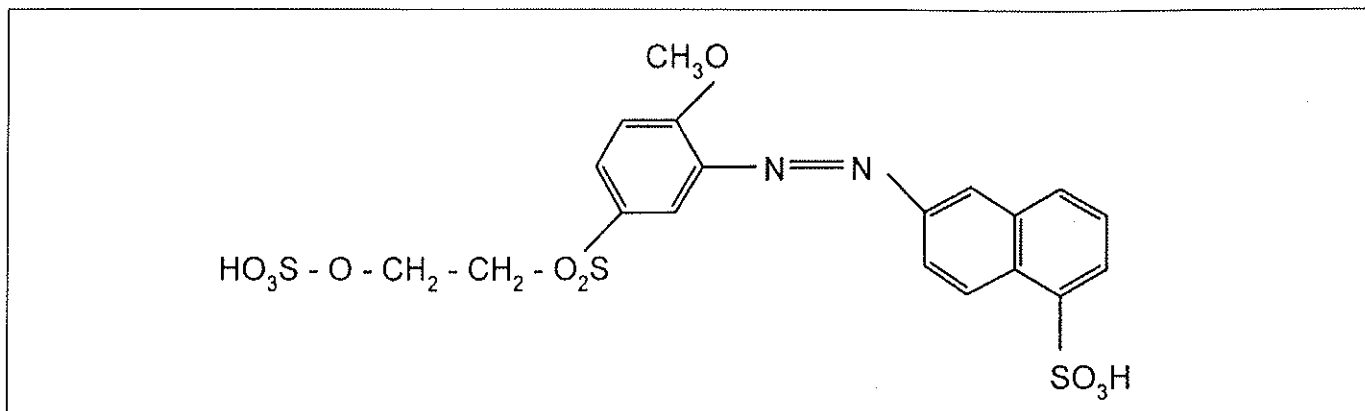
### 3.0 EKSPERIMENTALNI DEL

#### 3.1 Barvila in kemikalije

V raziskavi smo uporabili tri reaktivna vinilsulfonska barvila, ki so primerna tako za postopke izčrpanja kot impregniranja. Izbrano kombinacijo izdelovalci barvil priporočajo kot izbor za trikromi: C.I. Reactive yellow 15 (slika 2), C.I. Reactive red 22 (slika 3), C.I. Reactive blue 220.



Slika 2: Strukturna formula barvila C.I. Reactive Yellow 15



Slika 3: Strukturna formula barvila C.I. Reactive Red 22

Strukturna formula za modro barvilo C.I. Reactive Blue 220 ni znana, iz podatkov v Colour Indexu izhaja le, da je monofunkcionalno vinilsulfonsko (vinilsulfonamidno) formazinsko reaktivno barvilo, ki vsebuje bakrov kompleks, v molekuli pa ni prostih hidroksilnih skupin. Primer strukture takšnega barvila je na sliki 4.

Za čiščenje smo izbrali odpadne barvalne kopeli posameznih barvil z največjim ostankom barvila v barvalni kopeli (okrog 0,6 g/l). Odpadne barvalne kopeli so vsebovale še NaCl (30 g/l), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3 g/l) in NaOH (w=32 %; 0,2 ml/l).

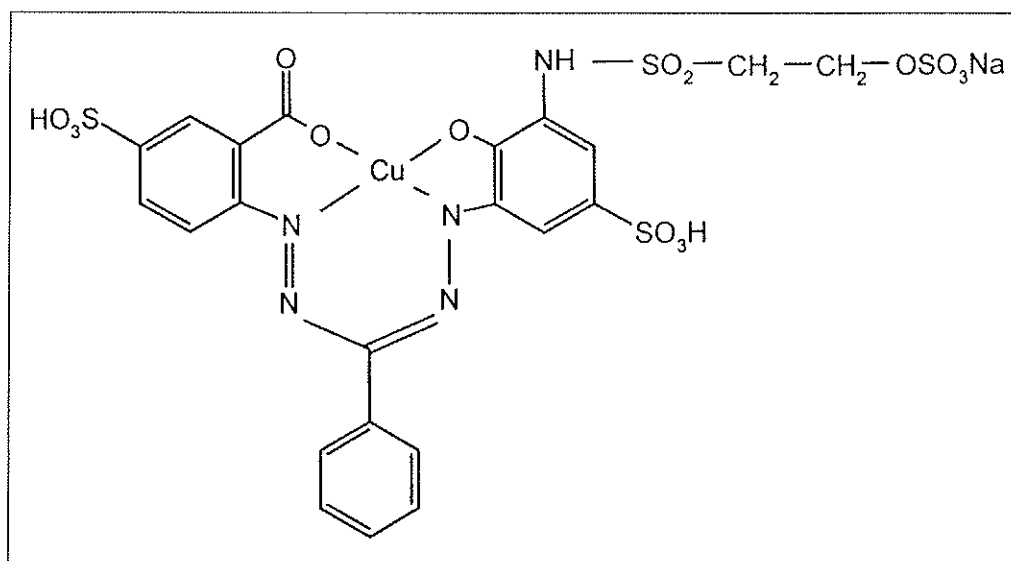
Za fizikalno-kemično čiščenje smo uporabili komercialni močno kationski flokulant in naslednje anorganske koagulate: FeCl<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O. Vse koagulate smo v preliminarnih raziskavah testirali posamezno in v kombinaciji s flokulantom; prav tako smo glede na priporočilo izdelovalca preverili še učinek samega flokulanta. Izbrali smo enotno koncentracijo za koagulant 1 mg/l in 1 ml/l flokulanta, medtem ko pH vrednosti in temperature nismo posebej uravnavali – tako so vsi poskusi potekali pri pH 11,5 – 12 in sobni temperaturi.

Glede na rezultate preliminarnih testov smo raziskavo nadaljevali z uporabo samega flokulanta. Optimirali smo pH vrednost (12, 9 in 7) in količino flokulanta (10 ml/l, 5 ml/l in 1 ml/l) za optimalno razbarvanje odpadnih kopeli in doseganje čim nižjih vrednosti merjenih ekoloških parametrov.

### 3.1 Jar test

Učinkovitost fizikalno-kemične koagulacije oz. flokulacije laboratorijsko ocenjujemo s pomočjo jar testa. S pomočjo večjega števila testov ugotovimo vrsto in množino dodanih koagulantov in flokulantov, pogoje dodajanja flokulantov, sedimentacijske lastnosti nastalih kosmov in odvisnost čiščenja odpadne vode od pH vrednosti. Spremljamo tudi nastajanje kosmov (hitrost tvorbe kosmov, velikost kosmov, sposobnost filtriranja, zgoščevanje sedimentov) in kakovost očiščene vode [10, 12].

Laboratorijsko smo test izvedli tako, da smo v tri čaše nalili 500 ml vzorca in dodali flokulacijsko sredstvo v različnih koncentracijah: 1 ml/l, 5 ml/l in 10 ml/l.



Slika 4: Primer strukture monofunkcionalnega vinilsulfonskega formazinskega barvila

Na flokulatorju smo nastavili hitro mešanje vzorcev 100 obratov/min in mešali dve minuti, da se je ustvaril potreben stik med delci (destabilizacija). Naslednjih 20 minut smo mešali počasi z 20 obrati/min, da so se tvorili kosmi. Ustavili smo mešalo in opazovali usedanje kosmov. Optimalna koncentracija flokulanta je tista, pri kateri se kosmi najhitreje usedejo in je ločnica med usedlino in tekočo fazo najbolj ostra, preostala tekočina pa se najhitreje in najbolj zbistri [12].

Po dvournem usedanju smo tekočino nad nastalo usedlino prefiltrirali skozi filter iz steklenih vlaken (0,45 μm), s čimer smo odstranili posamezne plavajoče delce iz raztopine, ki smo jo analizirali.

Odstranjevanje barvila smo spremljali z meritvami absorbance pri maksimalni valovni dolžini absorpcije in izračunom koncentracije barvila v odpadnih barvalnih kopelih pred razbarvanjem in po njem na podlagi Lambert-Beerovega zakona, ki podaja razmerje med absorbanco in koncentracijo barvila v raztopini [3].

Učinek čiščenja odpadnih barvalnih kopeli smo ovrednotili z merjenjem parametrov s standardnimi metodami in na aparatih, kot sledi iz preglednice 1.

#### 4.0 REZULTATI IN RAZPRAVA

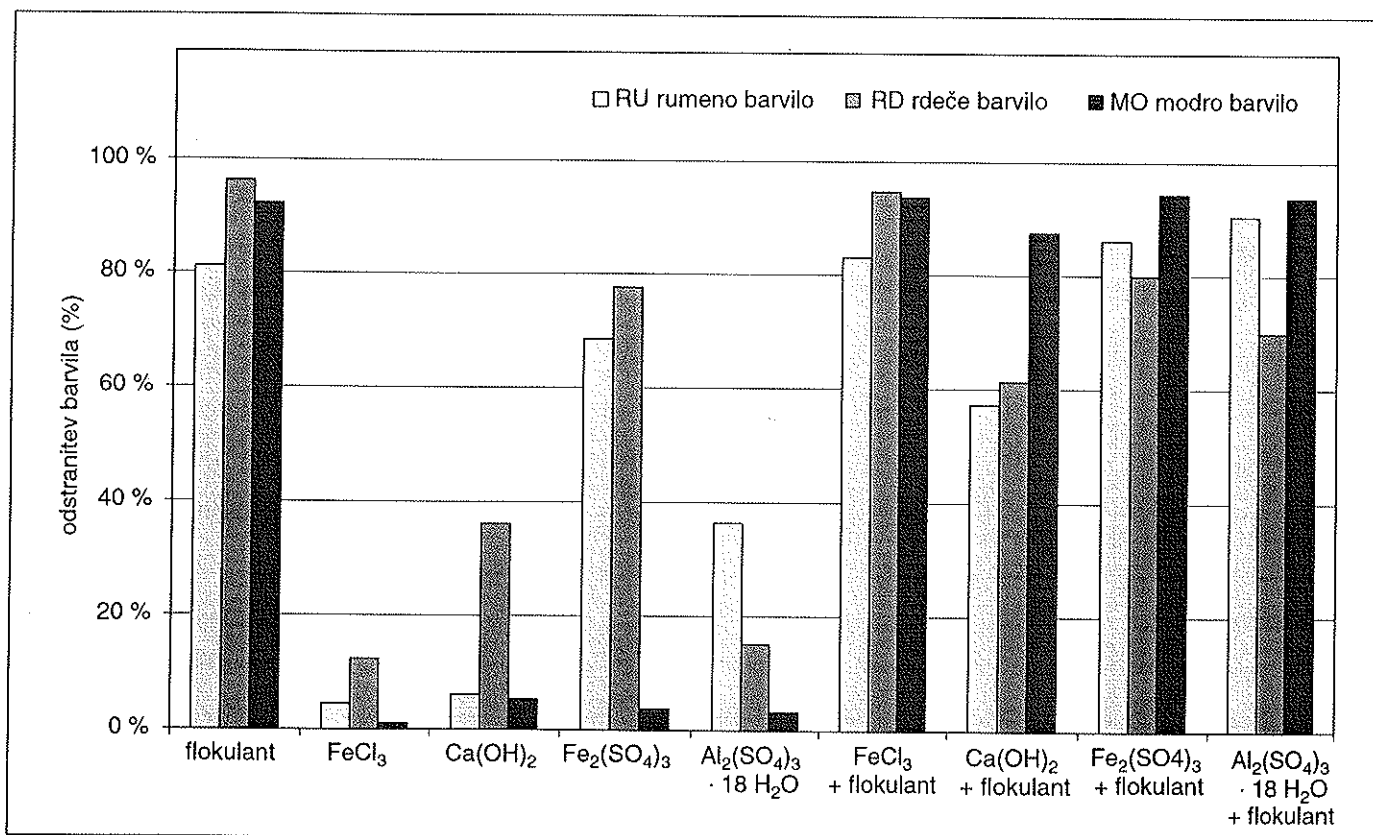
V okviru preliminarnih testov smo ugotavljali učinkovitost koagulantov in flokulanta, posamezno in v kombinaciji.

Rezultati na sliki 5 kažejo, da se obarvanost odpadne kopeli na splošno najbolj zniža, kadar je uporabljen samo komercialno pripravljen flokulant, razen pri rumenem barvilu. Same soli, ki jih uporabljamo kot koagulate, ne dajejo zadovoljivih rezultatov.

Znižanje absorbanc je za modro barvilo ne glede na uporabljen koagulant tako rekoč zanemarljivo, saj je proces koagulacije že na pogled potekal zelo slabo, med mešanjem je raztopina tega barvila postajala samo motna, prave usedline ni bilo in tudi kosmi se

**Preglednica 1:** Merjeni parametri, standardne metode in aparati

Parameter/enota	Standard/ metoda	Aparat
Obarvanost	SAK vrednosti pri 436 nm, 525 nm in 620 nm	Spektrofotometer Cary 50 (Varian), merilno območje 190–1100 nm, dolžina optične poti 10 mm
KPK (mg O <sub>2</sub> /l)	ISO 6060, DIN 38409 H41-2 modificirana metoda za koncentracije klorida nad 1 g/L.	Titracija/Termoreaktor (T = 148 ±3 °C)
TOC (mg C/l)	ISO 8245	TOC Analizator Dohrmann DC-190
Motnost (NTU)	ISO 7027	Prenosni turbidimeter HACH 2100P
Prevodnost (mS)	EN 27888 (1993)	WTW Microprocessor konduktivniometer LF 537, elektroda Tetracon 96
pH	ISO 10523 (1996)	pH meter ISKRA 5740, steklena elektroda



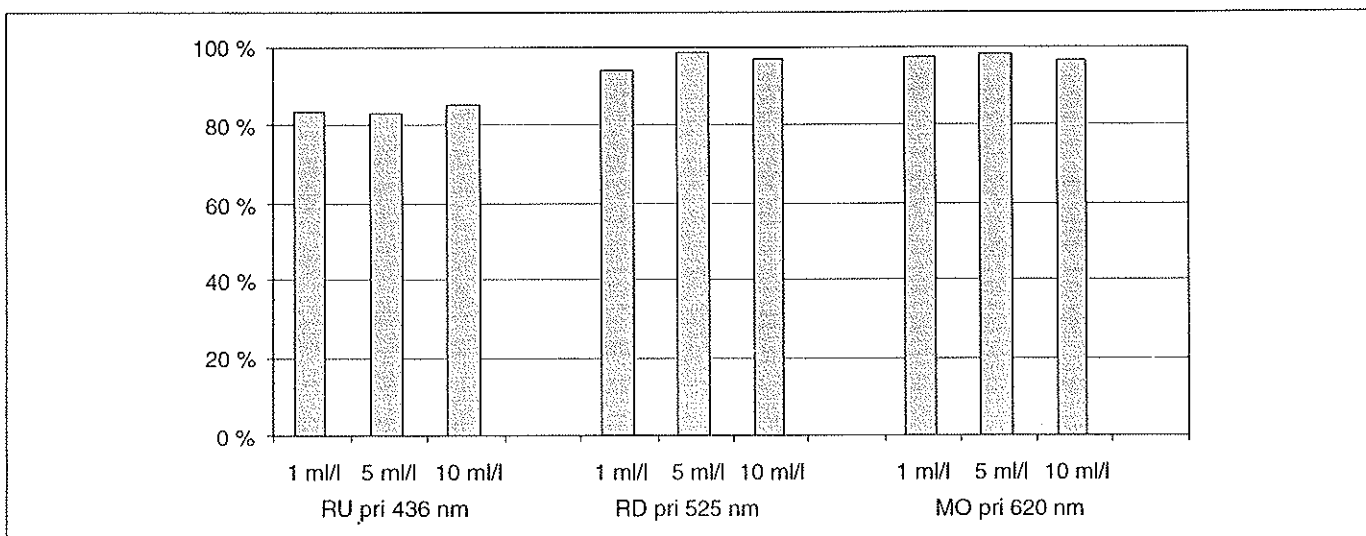
**Slika 5:** Odstranitev rumenega, rdečega in modrega barvila z dodatkom koagulantov in/ali flokulanta

niso izločali. Koagulacija je le malo boljše, vendar še vedno ne dovolj učinkovito, potekala pri kopelih, ki so vsebovale rumeno in rdeče barvilo. Kot koagulant bi morda lahko uporabljali  $Fe_2(SO_4)_3$ , vendar le pri rumenem in rdečem barvilu, ki se odstranita 68-odstotno oziroma 77-odstotno. Njegova učinkovitost je za odstranitev modrega barvila prav tako nezadostna (3 %).

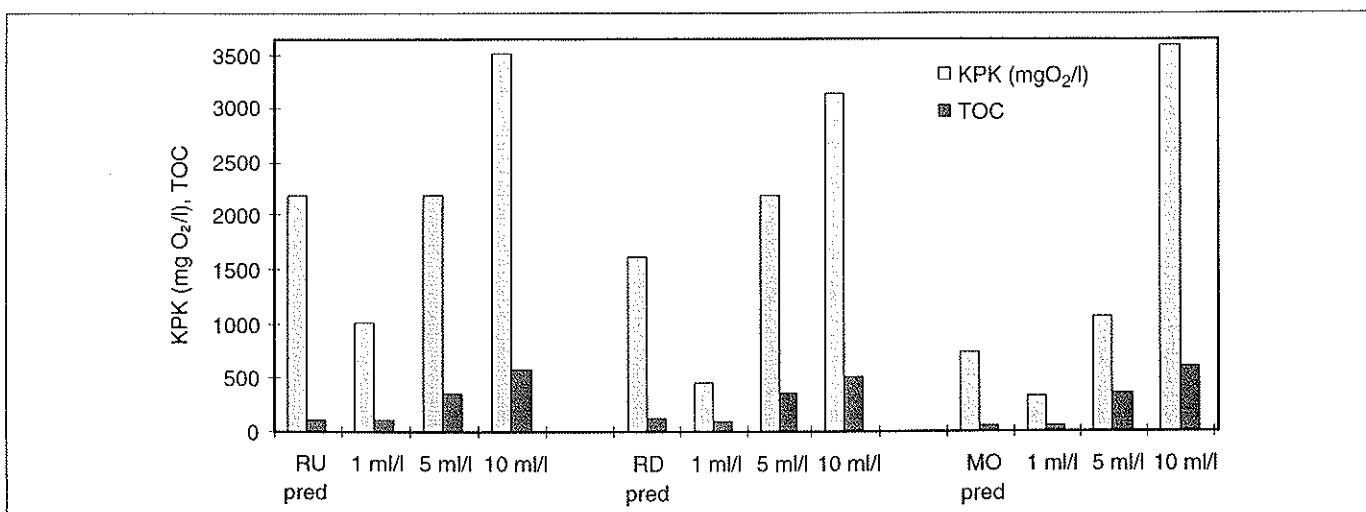
Bistveno boljše rezultate smo dobili z uporabo kombinacij različnih koagulantov in komercialno pripravljene flokulanta ali samega flokulanta. Najboljše rezultate smo dobili pri rdečem barvilu, kjer se obarvanost zniža tudi za 96 % (flokulant), medtem ko so rezultati za rumeno in modro barvilo, odvisno od kombinacije koagulantov in flokulanta, različni. Koncentracija modrega barvila najbolj pade pri čiščenju s kombinacijo  $Fe_2(SO_4)_3$  in flokulanta (do 94 %) in koncentracija rumenega barvila najbolj pade ob uporabi kombinacije aluminijevega sulfata in flokulanta (za 90,5 %), medtem ko je v obeh primerih zadovoljiv tudi učinek samega flokulanta (92 % za modro oz. 81 % za rumeno barvilo).

Že rezultati preliminarnih poskusov razbarvanja kopeli so pokazali, da je učinek anorganskih koagulantov veliko slabši, kot če jih uporabimo v kombinaciji s flokulantom ali sam flokulant. Na podlagi tega smo se odločili, da bomo v nadaljevanju za čiščenje uporabili sam flokulant ter določili njegovo optimalno koncentracijo in pH območje delovanja.

Upoštevali smo navodila izdelovalca flokulanta in z uporabo 1 ml/l, 5 ml/l in 10 ml/l flokulanta dobili rezultate, ki so prikazani na sliki 6. Dosežena stopnja razbarvanja je visoka – med 82 in 98 odstotki, ne glede na količino uporabljenega flokulacijskega sredstva, kar kaže na učinkovito destabilizacijsko sposobnost flokulanta. V kopelih po flokulaciji ostaja največ rumenega barvila, medtem ko se odstrani največ modrega, vendar razlike med posameznimi barvili niso velike. Flokulacija poteka učinkovito pri vseh treh barvilih, največji kosmi, ki se posledično najhitreje usedajo, nastajajo v raztopini modrega barvila, kar je mogoče razložiti z dejstvom, da je molekula barvila največja in



Slika 6: Vpliv količine flokulanta na odstranitev (zmanjšanje absorbance) rumenega, rdečega in modrega barvila



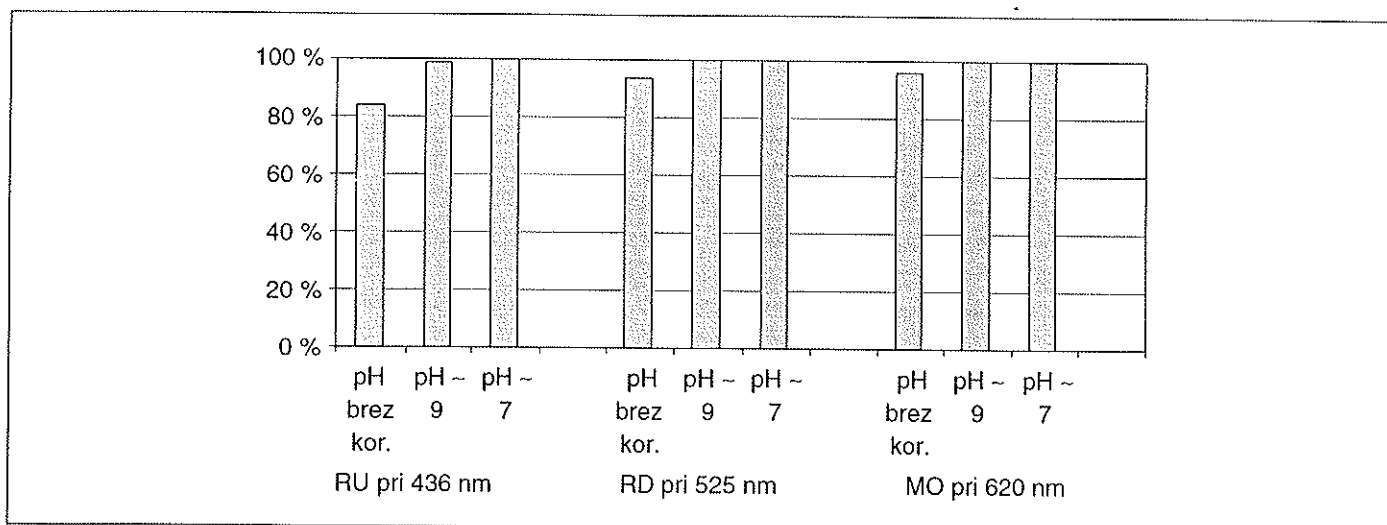
Slika 7: Sprememba KPK in TOC odpadnih barvalnih kopeli rumenega, rdečega in modrega barvila po flokulaciji v odvisnosti od količine dodanega flokulanta

ima največjo molekulsko maso, kar v destabiliziranem sistemu pospeši usedanje. Upoštevajoč te rezultate je najbolj upravičeno uporabiti minimalno količino flokulanta. To trditev dodatno potrjujejo rezultati meritev ekoloških parametrov, ki so prikazani na sliki 7: na grafu namreč opazimo povečanje kemične potrebe po kisiku (KPK) pri 5 ml/l in 10 ml/l flokulanta, kar je posledica prebitka flokulacijskega sredstva, ki se ni porabilo za reakcijo s hidroliziranim barvilom. Ostanek močnih oksidantov v odpadnih kopelih in nevarnost njihovega izlitja v vodotok ali kanalizacijo je za okolje celo bolj nevarno kot neočiščene barvalne kopeli [14]. Zato je zelo pomembno izbrati najmanjšo še zadostno količino flokulacijskega sredstva, pri tej preiskavi je to 1 ml/l. Dobljeni rezultati kažejo, da je učinkovitost koagulantna odvisna tudi od strukture barvila, saj se podobni strukturi rumenega in rdečega barvila bistveno razlikujeta od strukture modrega barvila. Nekateri

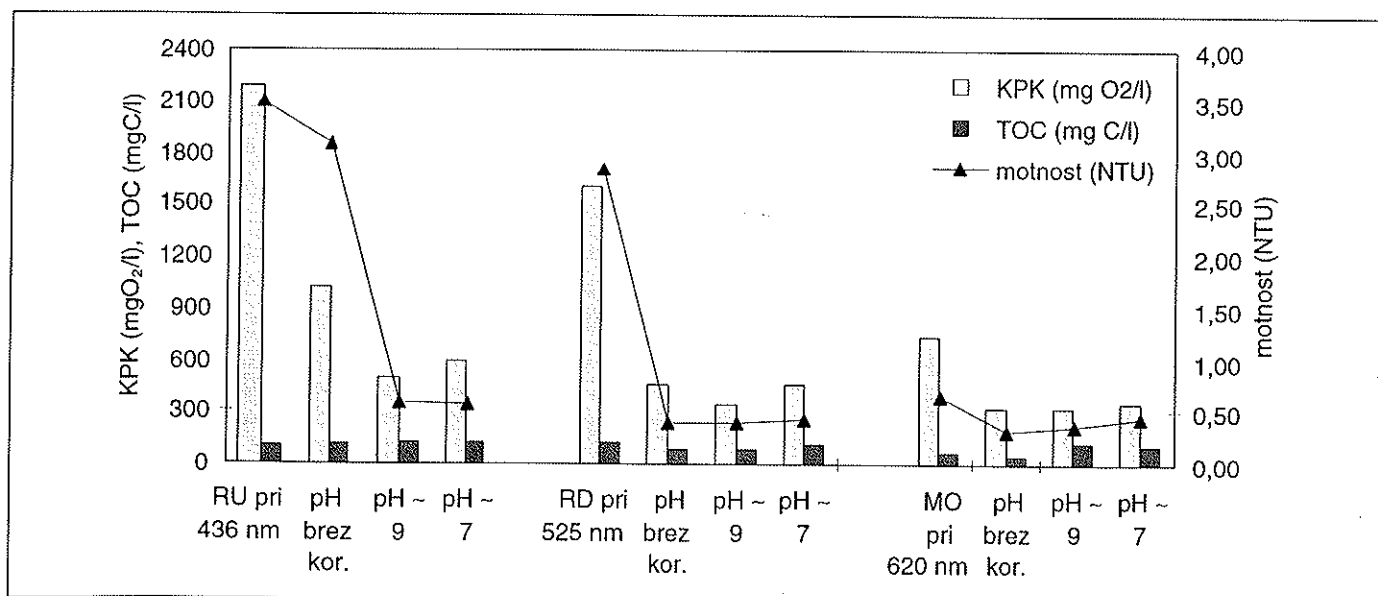
avtorji [13] uvrščajo barvila, ki imajo med beta sulfatovinilsulfonsko skupino in kromogenom vezano amino skupino v posebno skupino vinilsulfonamidnih barvil. Uporabljeno modro barvilo po strukturi sodi med vinilsulfonamidna barvila, poleg tega pa njegov kromogen vsebuje kelatno vezan baker. Obe navedeni lastnosti pomembno vplivata na povečanje stabilnosti hidroliziranega barvila, kar je morda vzrok za nizko vrednost KPK pri modrem barvilu.

V nadaljevanju smo proučevali učinkovitost delovanja flokulanta v različnih pH območjih medija, in sicer: odpadne kopeli neposredno po procesu barvanja s pH vrednostjo 11,15 – 11,25 ter enake odpadne kopeli, ki smo jim pred dodatkom flokulacijskega sredstva pH uravnali na 9 in 7 s  $H_2SO_4$  (1:3).

Vpliv pH na odstranitev barvila ter sprememba ekoloških parametrov v odvisnosti od pH barvalne kopeli sta prikazana na slikah 8 in 9.



Slika 8: Odstranitev (znižanje absorbance) rumenega, rdečega in modrega barvila po flokulaciji in filtriranju



Slika 9: Sprememba KPK, TOC in motnosti v odvisnosti od pH odpadnih barvalnih kopeli rumenega, rdečega in modrega barvila po flokulaciji in filtriranju

S postopkom flokulacije je mogoče iz odpadne barvalne kopeli odstraniti kar od 83 odstotkov do 99,5 odstotka hidroliziranega reaktivnega barvila. Primerjava učinkovitosti razbarvanja in znižanja ekoloških parametrov (slika 9) pri različnih pH vrednostih kaže, da je za najučinkovitejše vodenje procesa optimalna pH vrednost odpadne barvalne kopeli pred čiščenjem enaka 9, kar je primerljivo z ugotovitvami drugih avtorjev v delu raziskave, kjer obravnavajo optimizacijo procesa čiščenja vode s komercialnim kationskim flokulantom [15]. Z dodatno filtracijo skozi Whatmanov filter po flokulaciji nam je uspelo odstraniti do 99,5 odstotka barvil in zmanjšati KPK vrednosti za 55 do 80 odstotkov, kar presega vrednosti, navedene v literaturi [14, 16], ki predvideva od 10- do 50-odstotno znižanje KPK in do 90-odstotno odstranitev barvil.

## 5.0 SKLEP

Izsledki raziskave kažejo, da lahko odpadne vode, nastale pri barvanju z reaktivnimi vinilsulfonskimi barvili, učinkovito čistimo z uporabo polimernega flokulanta, medtem ko uporabljeni anorganski koagulant niso dovolj učinkoviti. Dobre rezultate lahko dosežemo le, če postopek flokulacije predhodno optimiramo glede na obremenjujoče parametre odpadne vode v smislu količine flokulanta in pH vrednosti, sicer lahko dosežemo prav nasprotni – negativni učinek na okolje. Pri razbarvanju odpadnih barvalnih kopeli, ki so vsebovale reaktivna vinilsulfonska barvila, dobimo najboljše rezultate z uporabo organskega kationskega flokulanta (1 ml/l), pri začetnem pH odpadne barvalne kopeli 9 in z nadaljnjo filtracijo skozi Whatmanov filter (0,45 µm). Tako lahko vsebnost barvila znižamo do 99,5 odstotka, TOC vrednosti do 27 odstotkov, KPK vrednosti do 80 odstotkov in motnost do 85 odstotkov. Postopek flokulacije je primeren za predčiščenje močno obremenjenih odpadnih barvalnih kopeli, ki jih je v tem primeru smiselno ločevati od drugih odpadnih voda (manjši volumen vode in s tem manjša potrebna količina flokulanta). Kakovost tako čiščenih odpadnih voda pri klasični tehnološki postavitvi plemenitnice po obarvanosti ustreza merilom za izpust na čistilno napravo.

Optimirana količina uporabljenega flokulacijskega sredstva (1ml/l) omogoča ekonomsko upravičen in učinkovit proces, pri katerem nastane minimalna količina mulja. Obdelava le-tega bo predmet nadaljnjih raziskav.

## POSVETILO

Članek posvečava dr. Veri Golob, za katero je na pragu poletja v naših srcih in laboratorijih ostala globoka vrzel.

## Literatura

- [1] *Industrial dyes: chemistry, properties, application*. Edited by Hunger K. Weinheim : Wiley – VCH Verlag, 2003, p. 349–358.
- [2] ASPLAND, JR. Textile dyeing and coloration. V *AATCC*, 1997, p. 105–125.
- [3] SKOOG, DA., HOLLER, F. in NIEMAN, TA. *Principles of Instrumental Analysis*. Orlando : Harcourt Brace & Company, 1998, p. 139, 303.
- [4] ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R. in NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 2001, vol. 77, p. 247–255.
- [5] REIFE, A, FREEMAN, HS. *Environmental chemistry of dyes and pigments*. New York : John Wiley and sons, Inc, 1996.
- [6] TAK-HYUN, K. and all. Pilot scale treatment of textile wastewater by combined process (fluidized biofilm process-chemical coagulation – electrochemical oxidation). *Water Research*, 2002, vol. 36, p. 3979–3988.
- [7] DROSTE, LR. *Theory and practice of water and wastewater treatment*. New York : John Wiley & Sons, Inc. 1997.
- [8] ECKENFELDER, WW, jr. *Industrial water pollution*. New York : Mc Graw-Hill Book company, 1989.
- [9] *Water recycling in textile wet processing*. Edited by Kenneth Skellyer. Manchester : Society of Dyers and Colourists, 2003.
- [10] MASSCHELEIN, WJ. *Unit processes in drinking water treatment*. New York : Marcel Dekker, Inc., 1992.
- [11] RAYMOND, L. Coagulation and flocculation in wastewater treatment. *Water – Wastewater*, 2000, vol 141, no. 14, p. 29–32.
- [12] ROŠ, M., SIMONIČ, M. in ŠOSTAR –TURK, S. *Priprava in čiščenje vod*. Maribor : Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, 2005.
- [13] *Colorants and auxiliaries - Organic chemistry and application properties*; vol. 1 Edited by John Shore. Manchester : Society of dyers and colourists, 1990.
- [14] SOARES G., MB. and all. Current situation and future perspectives for textile effluent decolourisation. V *Textile Institute World Conference, 83rd, Shanghai, 2004 - «Quality textiles for quality life : proceedings of the 83rd TI-WC»* [CD-ROM]. Manchester : Textile Institute, corp., 2004. ISBN 1870372603.
- [15] BES-PIA, A. and all. Reuse of wastewater of textile industry after its treatment with a combination of physico-chemical treatment and membrane technologies. *Desalination*, 2002, vol. 149, p. 169–174.
- [16] MERMAGNE, O. in COSTE, C. Color removal from textile plant effluents. *American Dyestuff Reporter*, 1996, April, p.15–21.