

Maja Klančnik in Meta Batista

Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, grafiko in oblikovanje,  
Snežniška 5, SI-1000 Ljubljana

## Čiščenje odpadne vode, onesnažene s sitotiskarsko barvo *Treatment of Wastewater Contaminated with Screen Printing Ink*

Izvirni znanstveni članek/*Original Scientific Article*

Prispelo/Received 05–2015 • Sprejeto/Accepted 08–2015

### Izvleček

Pripravljene so bile tri odpadne vode, ki so bile onesnažene s sitotiskarsko barvo: cian, magenta in rumene barve v dveh različnih koncentracijah. Odpadne vode so bile čiščene s koagulacijo in flokulacijo ter primerjalno z adsorpcijo. Za adsorpcijsko čiščenje so bile uporabljene različne koncentracije prahastega aktivnega oglja, zrnatega aktivnega oglja in zmletih pomarančnih olupkov, kot primer poceni in biološko razgradljivega adsorbenta. Učinkovitost čiščenja odpadnih voda po koagulaciji, po kombinaciji koagulacije in flokulacije ter po adsorpciji je bila ovrednotena z zmanjšanjem obarvanosti odpadnih voda s pomočjo transmisijskega spektrofotometra in z odstranitvijo organskih snovi, izraženih kot celotni organski ogljik (TOC) na TOC-analizatorju. Rezultati so pokazali, da je s čiščenjem odpadne vode s koagulacijo dosežena ustrezna stopnja zmanjšanja obarvanosti (povprečne SAK-vrednosti pri 438 nm  $1,2 \text{ m}^{-1}$ , pri 525 nm  $0,7 \text{ m}^{-1}$  in pri 620 nm  $0,5 \text{ m}^{-1}$ ) in vsebnosti organskih snovi (TOC-vrednosti pod  $19 \text{ mg C/l}$ ) za odvajanje v kanalizacijo in površinske vode. Nadaljnje čiščenje s flokulacijo ni izboljšalo učinka čiščenja odpadnih voda. Pri čiščenju odpadnih voda, onesnaženih z manjšo koncentracijo tiskarske barve, je bila adsorpcija na aktivno oglje v prahu glede na zmanjšanje vsebnosti organskih snovi (TOC-vrednosti pod  $3 \text{ mg C/l}$ ) nekoliko učinkovitejša kot koagulacija. Pri čiščenju odpadnih voda, onesnaženih z večjo koncentracijo tiskarske barve, pa se je kot najučinkovitejša pokazala koagulacija. Aktivno oglje v granulah se je izkazalo za precej slabši adsorbent kot aktivno oglje v prahu in v primeru tiskarske barve magenta je bilo povsem neučinkovito. Zmleti pomarančni olupki so bili za spremljanje adsorpcijskega čiščenja problematični, ker sami pripomorejo k obarvanju in k visokim vrednostim celotnega organskega ogljika (TOC), vendar pa so se pokazali kot učinkovitejši adsorbent kot aktivno oglje v granulah.

Ključne besede: sitotiskarska barva, odpadna voda, čiščenje, koagulacija, adsorpcija

### Abstract

Three different samples of wastewater contaminated with screen printing inks of cyan, magenta, and yellow colour were prepared in two concentrations. The wastewaters were treated with coagulation and flocculation, and comparatively with adsorption. Different concentrations of powdered activated carbon, granulated activated carbon and ground orange peel as an example of cheap and biodegradable adsorbent, were used for adsorption treatment. The efficiencies of the wastewater treatments with coagulation, with a combination of coagulation and flocculation, and with adsorption were evaluated with colour removal of the wastewater by the use of a transmission spectrophotometer and with the removal of organic matter expressed as the total organic carbon (TOC) on the TOC analyzer. The results showed that treatment of the wastewater using coagulation achieved adequate colour reduction (average SAC values at 438 nm  $1.2 \text{ m}^{-1}$ , at 525 nm  $0.7 \text{ m}^{-1}$  and at 620 nm  $0.5 \text{ m}^{-1}$ ), as well as adequate removal of organic matter (TOC values below  $19 \text{ mg C/l}$ ) for discharging into the sewerage system and

Korespondenčna avtorica/Corresponding author:

Doc. dr. Maja Klančnik

Telefon: +386 1 200 32 64

E-pošta: maja.klancnik@ntf.uni-lj.si

Tekstilec, 2015, letn. 58(3), str. 209–220

DOI: 10.14502/Tekstilec2015.58.209–220

surface waters. Further treatment with flocculation did not improve the efficiency of the wastewater treatment. The adsorption on the powdered activated carbon was a little more effective according to the removal of organic matter (TOC values below 3 mg C/l) than coagulation within the wastewaters contaminated with lower concentrations of printing ink, while coagulation was the more effective treatment method in those wastewaters contaminated with higher concentrations of printing ink. Activated granulated carbon proved to be a less efficient adsorbent than the powdered activated carbon. For example it was completely ineffective in the case of magenta printing ink. Ground orange peel was problematic for monitoring the effects of adsorption treatment due to its contribution to the colour and to its high value of total organic carbon (TOC). However, it was proven to be a more effective adsorbent than activated granulated carbon.

Keywords: screen printing ink, wastewater, treatment, coagulation, adsorption

## 1 Uvod

S tehniko sitotiska lahko tiskamo tako rekoč na vsak material; papir, karton, tekstil, usnje, steklo, kovino, plastiko, les, keramiko, elektroniko, tiskamo lahko na ravne ali ukrivljene površine, zato je paleta izdelkov zelo široka: plakati, posterji, etikete, embalaža, oblačila, prometni znaki, plastični kontejnerji, keramične ploščice, napisne plošče za aparate itd. Sitotiskarska tehnika se v tekstilnem tisku imenuje filmski tisk.

Glede na raznolikost tiskovnega materiala so tudi sitotiskarske barve različne sestave. Barve glede na vrsto topila oz. način sušenja delimo na: tiskarske barve na osnovi organskih topil, barve na osnovi vode in ultravijolično-sušeeče barve, v tekstilnem tisku pa tudi na barve plastisol. Zdravju in okolju prijaznejša je uporaba tiskarskih barv na vodni osnovi, ki pa po tiskanju vključuje pranje tiskarskih šablon in raklov z vodo. Tiskarske barve onesnažujejo vodo s svojimi sestavinami; z barvilnimi sredstvi (tj. s pigmenti oz. v tekstilnem tisku tudi z barvili), vezivi, topili in drugimi dodatki. Takšno odpadno vodo je treba pred odvajanjem v javno kanalizacijo oz. v površinske vode očistiti do dovoljenih mejnih vrednosti onesnaževal v skladu z Uredbo o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda v vode in javno kanalizacijo [1]. Voda, ki jo izlijemo v kanalizacijski sistem, odteče do komunalne čistilne naprave, kjer se izvajata le mehansko čiščenje in biološko čiščenje z mikroorganizmi, le-ti pa lahko razgradijo le biološko razgradljive organske snovi, kar sestavine tiskarske barve v glavnem niso.

Po pregledu raziskav smo ugotovili, da je bilo opravljenih največ proučevanj čiščenja odpadnih voda, onesnaženih s fleksotiskarsko barvo, kjer se je koagulacija izkazala kot zelo učinkovita tehnika [2–7]. Prav tako sta se v raziskavi čiščenja odpadne vode, onesnažene s pigmentno sitotiskarsko barvo za tekstilni

tisk, pokazali kot učinkoviti v zmanjšanju obarvanja odpadne vode koagulacija in flokulacija [8]. V postopku koagulacije se koloidne nečistoče s pomočjo kovinskih kationov koagulantov združujejo v skupke, v postopku flokulacije pa se nastali skupki adsorbirajo na polimerno verigo flokulanta in tako nastanejo še večji skupki, ki se laže ločijo od preostale vode ali z nadaljnjim usedanjem, filtriranjem ali flotacijo. Tehnika čiščenja voda s postopkom adsorpcije pa temelji na vezavi predvsem raztopljenih in tekočih onesnaževalcev v vodi na površino trdnega adsorbenta. V zadnjih letih je čedalje več raziskav usmerjenih na proučevanje naravnih, biorazgradljivih in poceni adsorbentov, kot so npr. sladkorni trs [9, 10], pomarančni olupki [11–15], melonini olupki [16] itd., kot alternative najširše uporabljenemu, a dražjemu adsorbentu – aktivnemu oglju. Vendar so te raziskave omejene le na odpadne vode, onesnažene z barvili.

Namen naše raziskave je bil očistiti modelne odpadne vode, onesnažene s pigmentno sitotiskarsko barvo, cian, magenta, rumene barve, tako s koagulacijo kot z nadaljnjo flokulacijo, ki sta najpogosteje uporabljeni tehniki čiščenja, ter njuno učinkovitost primerjati s postopkom adsorpcije. Pri proučevanju adsorpcije pa smo želeli preveriti uporabnost odpadnih pomarančnih olupkov, ki smo jih za ta namen posušili in zmleli, ter jih primerjati z najširše uporabljenim aktivnim ogljem v prahasti in granulirani obliki. Pomarančni olupki so bili do zdaj proučevani le kot biološko razgradljiv adsorbent v raziskavah voda, onesnaženih s kislimi [11, 13], direktnimi [12, 14] in bazičnimi [15] barvili ter v naših raziskavah onesnaženja voda s fleksotiskarsko barvo za grafični tisk [6, 7, 17]. Učinkovitost čiščenja po posameznih postopkih smo preverjali z merjenjem zmanjšanja obarvanosti odpadnih voda s pomočjo transmisijskega spektrofotometra in z določanjem zmanjšanja količine organskih snovi in odpadni vodi z analizatorjem TOC.

## 2 Materiali in metode

### 2.1 Materiali

#### **Odpadna voda**

Modelna odpadna voda je bila pripravljena s tiskarsko barvo za sitotisk na vodni osnovi, ki je namenjena za tisk papirja in kartona. Uporabljene so bile pigmentne sitotiskarske barve Aquacell® GL Cian 558 (3-chro blue), Aquacell® GL Magenta 357 (3-chro red) in Aquacell® GL Rumena 156 (3-chro yellow) podjetja Pröll KG. Nobena barva ne vsebuje pigmentov, ki bi vsebovali strupene težke kovine.

Vsako tiskarsko barvo smo razredčili z vodovodno vodo trdote 20°n in pH vrednosti 7,3. Za čiščenje smo pripravili odpadne vode posameznih tiskarskih barv v dveh koncentracijah: 0,25 g/kg in 1 g/kg.

#### **Koagulant**

Kot koagulant smo uporabili 10-odstotno raztopino železovega (III) klorida ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) izdelovalca Riedel-deHaën, ki je bila pripravljena z dvakrat destilirano vodo.

#### **Flokulant**

Kot flokulant smo uporabili 0,05-odstotno raztopino anionskega polielektrolita s tržnim imenom Magnafloc 1011 (Ciba).

#### **Adsorbenti**

Kot adsorbente smo uporabili aktivno oglje v prahu (PAC) in aktivno oglje v granulah (GAC) izdelovalca Riedel-deHaën ter na sobni temperaturi posušene, s kuhinjskim kavnim mlinčkom drobno zmlete pomarančne olupke (PO), ki smo jih dobili kot odpadek v gospodinjstvu. Velikost delcev zmletih pomarančnih olupkov je bila od 0,03 do 1,61 mm.

### 2.2 Metode

#### **Izvedba čiščenja**

Za koagulacijo smo uporabili 100 g odpadne vode sitotiskarske barve koncentracije 0,25 g/kg in 1 g/kg. Koagulacijo smo izvajali kot test v čašah, kjer smo med mešanjem na magnetnem mešalu v odpadno vodo dodajali raztopino koagulanta, in sicer tako, da smo postopoma povečevali njegovo koncentracijo in opazovali nastanek kosmov. Tako smo za vsako odpadno vodo določili optimalno količino

koagulanta, tj. najnižjo koncentracijo dodanega koagulanta, ki že omogoči zelo dobro tvorbo kosmov in najvišje vrednosti čiščenja. Nato smo test nadaljevali s flokulacijo, kjer smo v 100 g odpadne vode, ki je bila pred tem koagulirana z optimalno količino koagulanta, med počasnim mešanjem postopoma dodajali še različne koncentracije raztopine flokulanta ter tako kot pri koagulaciji določili optimalno količino flokulanta s primerjanjem nastanka flokul, ločitvijo le-teh od preostale vode ter določanjem največjega učinka čiščenja. Suspenzije tiskarske barve s koagulantom in s kombinacijo koagulanta in flokulanta smo pustili en dan v čašah, da so se nastali kosmi oz. flokule dobro usedli in ločili od preostale vode.

Za adsorpcijo smo uporabili 200 g odpadne vode sitotiskarske barve koncentracije 0,25 g/kg in 1 g/kg. Vsak adsorbent smo v odpadno vodo dodali v treh koncentracijah: 1 g/kg, 2,5 g/kg in 5 g/kg. Suspenzije tiskarske barve z adsorbenti smo eno uro z 80 vrtljaji na minuto mešali na mešalnem aparatu podjetja Fisher Bioblock Scientific in jih nato pustili sedem dni pri sobni temperaturi ( $22,5 \text{ °C} \pm 0,5 \text{ °C}$ ), da se je adsorpcija nadaljevala, adsorbenti pa so se dobro usedli in ločili od preostale vode. Za nadaljnjo analizo smo odvzeli vzorce očiščenih voda nad usedlino.

#### **Merjenje obarvanosti (SAK)**

Vzorcem odpadnih voda smo določili obarvanost z merjenjem absorbance na transmisivnem spektrofotometru Cary UV-VIS podjetja Varian. Absorbance smo merili pri zakonsko predpisanih valovnih dolžinah [1] 436 nm, 525 nm in 620 nm ter pri valovnih dolžinah maksimalne absorbance: za barvo cian pri 730 nm, za magento pri 570 nm ter za rumeno barvo pri 475 nm. Za umerjanje instrumenta smo uporabili deionizirano vodo. Iz dobljenih rezultatov absorbance smo izračunali spektralne absorpcijske koeficiente (SAK) pri izbranih valovnih dolžinah tako, da smo absorbance delili z dolžino svetlobne poti, ki je bila v našem primeru 1 cm.

#### **Merjenje organskega onesnaženja (TOC)**

Vzorcem odpadnih voda smo določili celotni organski ogljik (TOC) z analizatorjem TOC 5000A, ki ga izdeluje Shimadzu. TOC je količina organsko vezanega ogljika v raztopljenih in neraztopljenih organskih snoveh, prisotnih v vodi.

### 3 Rezultati z razpravo

Pripravljene odpadne vode sitotiskarskih barv so bile močno obarvane in onesnažene z organskimi snovi, pH-vrednost 7,6. Izmerjeni parametri odpadnih voda so zbrani v preglednici 1. Odpadne vode, ki so onesnažene z 0,25 g/kg tiskarske barve, imajo v povprečju spektralne absorpcijske koeficiente (SAK): pri 436 nm  $24,3 \text{ m}^{-1}$ , pri 525 nm  $20,2 \text{ m}^{-1}$ , pri 620 nm  $19,3 \text{ m}^{-1}$  (preglednica 1), kar je petkrat več, kot so predpisane najvišje vrednosti SAK za direktno odvajanje v površinske vode [1]. TOC-vrednost teh odpadnih voda je v povprečju  $38,5 \text{ mg C/l}$ , kar je tudi nekoliko višje, kot se zahteva za odvajanje v površinske vode [1]. Odpadne vode, ki so onesnažene z 1 g/kg sitotiskarske barve, pa imajo v povprečju spektralne absorpcijske koeficiente (SAK): pri 436 nm  $81,5 \text{ m}^{-1}$ , pri 525 nm  $69,8 \text{ m}^{-1}$  in pri 620 nm  $65,3 \text{ m}^{-1}$  (preglednica 1), kar je 16-krat več, kot je dovoljeno za izpust v površinske vode [1]. TOC-vrednost imajo take odpadne vode v povprečju  $117,5 \text{ mg C/l}$ , kar je kar štirikrat preveč za izpust v površinske vode [1].

Najpogosteje uporabljeni tehniki čiščenja odpadnih voda, onesnaženih s tiskarsko barvo, sta koagulacija in flokulacija. Pri čiščenju s koagulacijo koagulant, ki je v našem primeru trivalenten železov kation ( $\text{Fe}^{3+}$ ), nevtralizira negativen naboj koloidnih delcev sestavin tiskarske barve in omogoča njihovo združevanje v večje skupke, kosme. Pri nadaljnjem postopku flokulacije pa se ti kosmi adsorbirajo na dolgo verigo polimera flokulanta, kar jih še dodatno poveča, in tako nastanejo še večji skupki, flokule. Kosmi oz. flokule so se ločile od očiščene vode z nadaljnjim usedanjem.

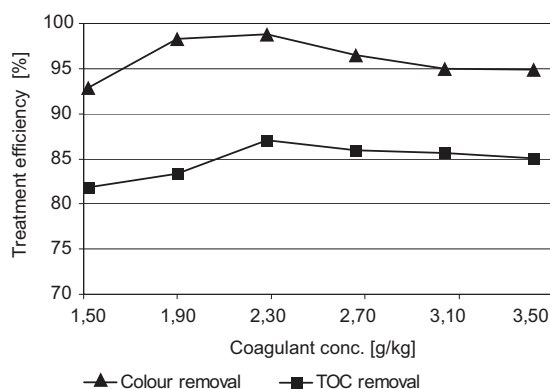
*Preglednica 1: Obarvanost (vrednosti SAK), organsko onesnaženje (vrednost TOC) in pH-vrednost pripravljene odpadnih voda tiskarskih barv*

*Table 1: Colour (SAC values), organic pollution (TOC value) and pH value for the prepared printing ink wastewaters*

Parameter	Cyan		Magenta		Yellow	
	0.25 g/kg	1 g/kg	0.25 g/kg	1 g/kg	0.25 g/kg	1 g/kg
SAC at 436 nm [ $\text{m}^{-1}$ ]	20.01	66.40	32.30	105.44	20.58	72.79
SAC at 525 nm [ $\text{m}^{-1}$ ]	9.66	33.22	35.43	120.61	15.56	55.55
SAC at 620 nm [ $\text{m}^{-1}$ ]	22.64	75.34	24.20	81.19	10.95	39.27
SAC at $\lambda_{\text{max}}$ [ $\text{m}^{-1}$ ]	25.56	84.21	43.51	145.88	20.98	75.22
visual evaluation of colour	light blue	intense blue	light red-pink	intense red-pink	light yellow	intense yellow
TOC [ $\text{mg C/l}$ ]	41.00	116.48	39.22	115.5	35.41	120.6
pH	7.57	7.61	7.58	7.62	7.60	7.63

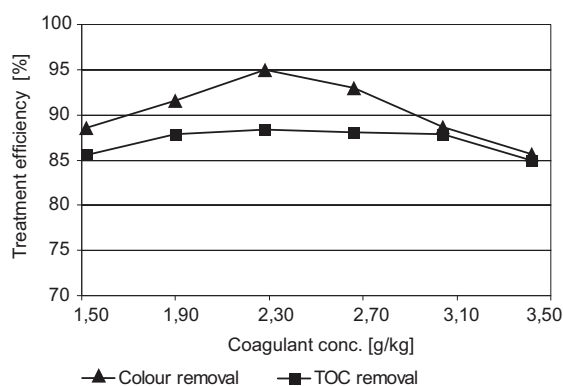
Pri čiščenju s koagulacijo vseh odpadnih voda, ki so onesnažene z 0,25 g/kg sitotiskarske barve, se je kot optimalna izkazala koncentracija 2,28 g/kg 10-odstotne raztopine železovega (III) klorida, ki je omogočila pri barvi cian 87,0-odstotno zmanjšanje vrednosti TOC in 98,8-odstotno obarvanosti (slika 1), pri barvi magenta 88,4-odstotno zmanjšanje TOC in 95-odstotno zmanjšanje obarvanosti (slika 2), pri rumeni barvi pa 85,2-odstotno zmanjšanje TOC in 93,1-odstotno zmanjšanje obarvanosti (slika 3).

Pri čiščenju s koagulacijo odpadne vode, onesnažene z 1 g/kg tiskarske barve cian, se je kot optimalna po-



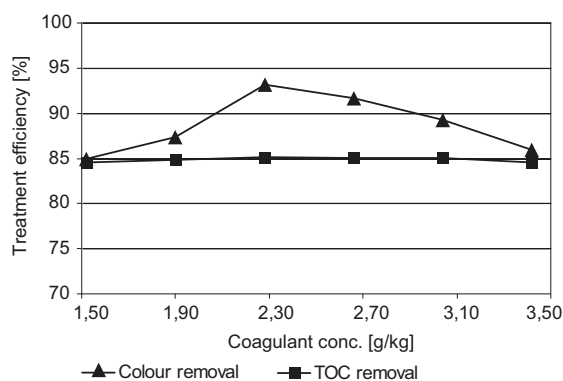
*Slika 1: Učinek čiščenja glede na zmanjšanje obarvanosti in vsebnosti organskih snovi (TOC) v vodi, onesnaženi z 0,25 g/kg tiskarske barve cian v odvisnosti od dodane koncentracije koagulanta*

*Figure 1: Treatment efficiency according to colour removal and organic matter (TOC) removal in water contaminated with 0.25 g/kg cyan printing ink depending on the concentrations of added coagulant*



Slika 2: Učinek čiščenja glede na zmanjšanje obarvanosti in vsebnosti organskih snovi (TOC) v vodi, onesnaženi z 0,25 g/kg tiskarske barve magenta v odvisnosti od dodane koncentracije koagulanta

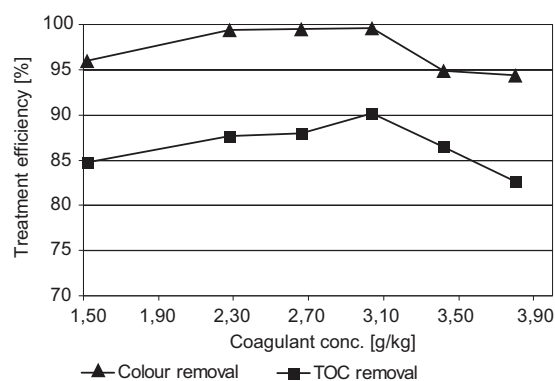
Figure 2: Treatment efficiency according to colour removal and organic matter (TOC) removal in water contaminated with 0.25 g/kg magenta printing ink depending on the concentrations of added coagulant



Slika 3: Učinek čiščenja glede na zmanjšanje obarvanosti in vsebnosti organskih snovi (TOC) v vodi, onesnaženi z 0,25 g/kg rumene tiskarske barve v odvisnosti od dodane koncentracije koagulanta

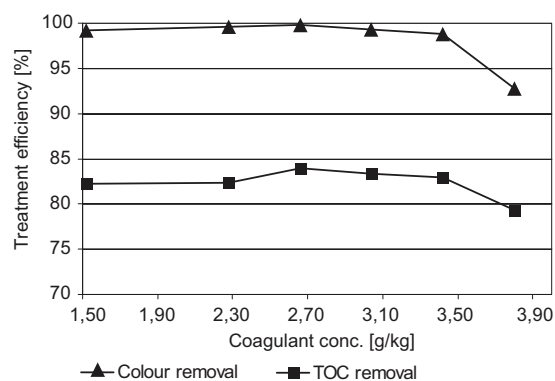
Figure 3: Treatment efficiency according to colour removal and organic matter (TOC) removal in water contaminated with 0.25 g/kg yellow printing ink depending on the concentrations of added coagulant

kazala koncentracija 3,04 g/kg 10-odstotne raztopine železovega (III) klorida, ki je omogočila 90,2-odstotno zmanjšanje vrednosti TOC in 99,6-odstotno zmanjšanje obarvanosti (slika 4). Pri čiščenju odpadne vode, onesnažene s tiskarsko barvo magenta, se je kot optimalna pokazala nekoliko nižja koncentracija koagulanta, 2,66 g/kg, ki je pri barvi magenta omogočila 83,9-odstotno zmanjšanje TOC-vrednosti



Slika 4: Učinek čiščenja glede na zmanjšanje obarvanosti in vsebnosti organskih snovi (TOC) v vodi, onesnaženi z 1 g/kg cian tiskarske barve v odvisnosti od dodane koncentracije koagulanta

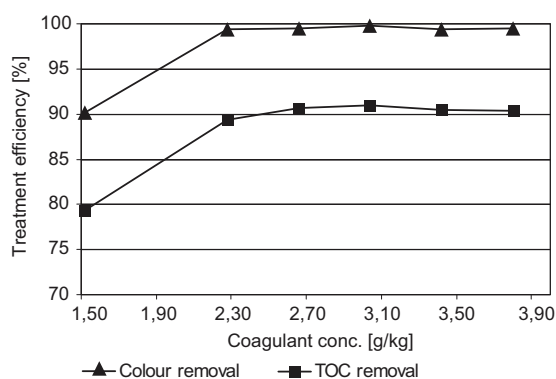
Figure 4: Treatment efficiency according to colour removal and organic matter (TOC) removal in water contaminated with 1 g/kg cyan printing ink depending on the concentrations of added coagulant



Slika 5: Učinek čiščenja glede na zmanjšanje obarvanosti in vsebnosti organskih snovi (TOC) v vodi, onesnaženi z 1 g/kg tiskarske barve magenta v odvisnosti od dodane koncentracije koagulanta

Figure 5: Treatment efficiency according to colour removal and organic matter (TOC) removal in water contaminated with 1 g/kg magenta printing ink depending on the concentrations of added coagulant

in 99,8-odstotno zmanjšanje obarvanosti (slika 5). Pri rumeni tiskarski barvi koncentracije 1 g/kg pa se je kot optimalna pokazala koncentracija 3,04 g/kg 10-odstotne raztopine železovega (III) klorida, s katero je bilo doseženo 90,9-odstotno zmanjšanje TOC-vrednosti in 99,8-odstotno zmanjšanje obarvanosti (slika 6). pH-vrednost odpadne vode po dodatku optimalne količine koagulanta je bila v povprečju 7,1.



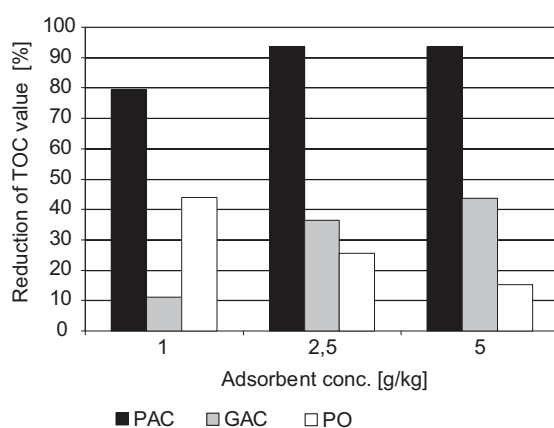
Slika 6: Učinek čiščenja glede na zmanjšanje obarvanosti in vsebnosti organskih snovi (TOC) v vodi, onesnaženi z 1 g/kg rumene tiskarske barve v odvisnosti od dodane koncentracije koagulanta

Figure 6: Treatment efficiency according to colour removal and organic matter (TOC) removal in water contaminated with 1 g/kg yellow printing ink depending on the concentrations of added coagulant

Odpadna voda je bila po čiščenju s koagulacijo popolnoma brezbarvna in je pri vseh pripravljenih odpadnih vodah pri optimalni količini koagulanta dosegla ustrezno nizke parametre onesnaženja (SAK, TOC) za direktno odvajanje v površinske vode. Po koagulaciji so bile dosežene vrednosti obarvanja oz. spektralnih absorpcijskih koeficientov (SAK) odpadnih voda pri 438 nm od 0,2 do 3,3  $m^{-1}$ , pri 525 nm od 0,3 do 2,3  $m^{-1}$  in pri 620 nm od 0,2 do 1,4  $m^{-1}$  ter TOC-vrednosti odpadnih voda, onesnaženih z 0,25 g/kg tiskarske barve, od 4,7 do 5,3 mg C/l in TOC-vrednosti odpadnih voda, onesnaženih z 1 g/kg tiskarske barve, od 11,0 do 18,6 mg C/l. Zakonsko predpisane mejne vrednosti SAK za odpadne vode, ki se direktno odvajajo v vode pri 438 nm, pa so: 7,0  $m^{-1}$ , pri 525 nm: 5,0  $m^{-1}$  in pri 620 nm: 3,0  $m^{-1}$  ter TOC-vrednost 30 mg C/l [1].

Po naknadnem čiščenju koagulirane odpadne vode s flokulacijo se je v vseh odpadnih vodah kot optimalna izkazala koncentracija 0,2 g/kg 0,05-odstotne raztopine Magnafloc 1011. Vendar pa nadaljnja flokulacija tako rekoč ni izboljšala učinka čiščenja koagulirane odpadne vode glede zmanjšanja obarvanosti in vsebnosti organskih snovi.

Na slikah 7–18 so grafično prikazani učinki čiščenja odpadnih voda s posameznimi adsorbenti. Iz slik je razvidno, da so se vode, onesnažene s tiskarsko barvo, najbolje očistile z adsorpcijo na aktivno oglje v prahu (PAC). Kot optimalna se je pri odpadni vodi,

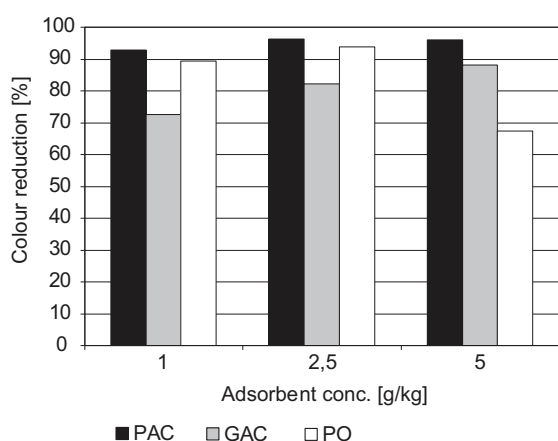


Slika 7: Učinkovitost čiščenja vode, onesnažene z 0,25 g/kg tiskarske barve cian, glede na zmanjšanje TOC-vrednosti, v odvisnosti od koncentracije različnih adsorbentov

Figure 7: Treatment efficiency of water contaminated with 0.25 g/kg cyan printing ink according to reduction of TOC value depending on the concentrations of the different adsorbents

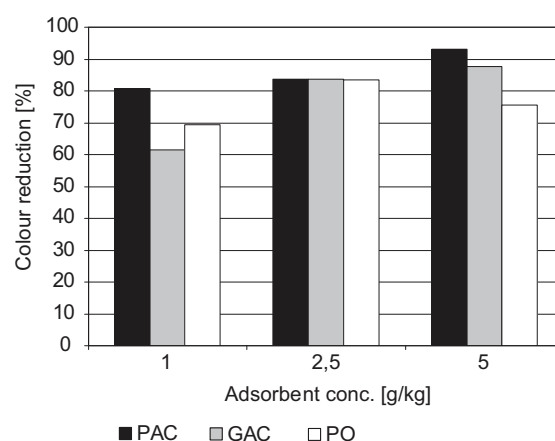
onesnaženi z 0,25 g/kg barve cian, pokazala že koncentracija 2,5 g/kg PAC (sliki 7 in 8), pri magenta in rumeni tiskarski barvi pa koncentracija 5 g/kg PAC (slike 9–12). Odpadna voda, onesnažena s tiskarsko barvo cian, je po čiščenju s PAC dosegla 93,7-odstotno zmanjšanje TOC-vrednosti (slika 7) in 96,2-odstotno zmanjšanje obarvanosti (slika 8). Pri tiskarski barvi magenta je prišlo do 93,2-odstotnega zmanjšanja TOC-vrednosti (slika 9) in 93,0-odstotnega zmanjšanja obarvanosti (slika 10), pri rumeni pa do 96,5-odstotnega zmanjšanja TOC-vrednosti (slika 11) in 90,6-odstotnega zmanjšanja obarvanosti (slika 12). V teh treh primerih je bila adsorpcija na PAC po učinkovitosti odstranitve organskih snovi celo boljše kot koagulacija oziroma kot kombinacija koagulacije in flokulacije. Odpadne vode, čiščene z adsorpcijo na PAC, se lahko glede na parametre SAK in TOC-vrednosti odvajajo naravnost v površinske vode.

Tudi pri čiščenju odpadne vode z večjo vsebnostjo sitotiskarske barve, 1 g/kg, se je pri vseh treh barvah kot najbolj optimalna izkazala koncentracija 5 g/kg PAC, le učinki čiščenja so bili nekoliko slabši kot pri nižjih koncentracijah barve. Odpadna voda, onesnažena z 1 g/kg tiskarske barve cian, je po čiščenju s PAC dosegla 83,7-odstotno zmanjšanje TOC-vrednosti (slika 13) in 89,4-odstotno zmanjšanje



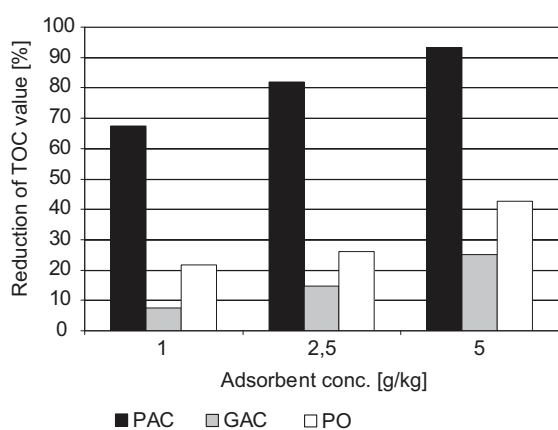
Slika 8: Učinkovitost čiščenja vode, onesnažene z 0,25 g/kg tiskarske barve cian, glede na zmanjšanje obarvanosti v odvisnosti od koncentracije različnih adsorbentov

Figure 8: Treatment efficiency of water contaminated with 0.25 g/kg cyan printing ink according to colour reduction depending on the concentrations of the different adsorbents



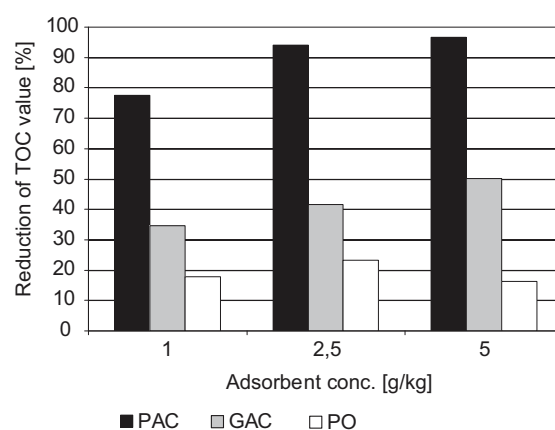
Slika 10: Učinkovitost čiščenja vode, onesnažene z 0,25 g/kg tiskarske barve magenta, glede na zmanjšanje obarvanosti v odvisnosti od koncentracije različnih adsorbentov

Figure 10: Treatment efficiency of water contaminated with 0.25 g/kg magenta printing ink according to colour reduction depending on the concentrations of the different adsorbents



Slika 9: Učinkovitost čiščenja vode, onesnažene z 0,25 g/kg tiskarske barve magenta, glede na zmanjšanje TOC-vrednosti v odvisnosti od koncentracije različnih adsorbentov

Figure 9: Treatment efficiency of water contaminated with 0.25 g/kg magenta printing ink according to reduction of TOC value depending on the concentrations of the different adsorbents

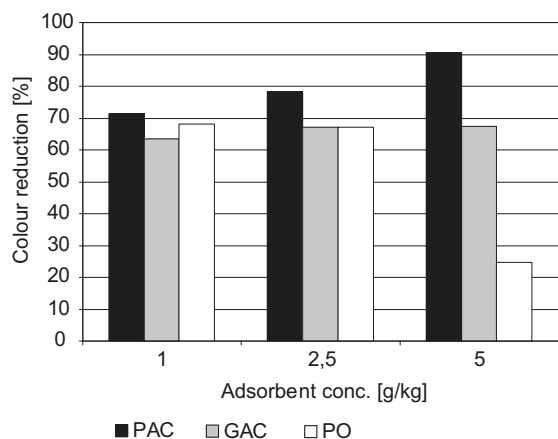


Slika 11: Učinkovitost čiščenja vode, onesnažene z 0,25 g/kg rumene tiskarske barve, glede na zmanjšanje TOC-vrednosti v odvisnosti od koncentracije različnih adsorbentov

Figure 11: Treatment efficiency of water contaminated with 0.25 g/kg yellow printing ink according to reduction of TOC value depending on the concentrations of the different adsorbents

obarvanosti (slika 14). Pri tiskarski barvi magenta je bilo po čiščenju s PAC doseženo le 61,4-odstotno zmanjšanje TOC-vrednosti (slika 15) in 73,1-odstotno zmanjšanje obarvanosti (slika 16), pri rumeni

barvi pa 85,0-odstotno zmanjšanje TOC-vrednosti (slika 17) in 83,0-odstotno zmanjšanje obarvanosti (slika 18). Čiščenje odpadne vode, onesnažene z 1 g/kg sitotiskarske barve z adsorpcijo na PAC, je bilo po

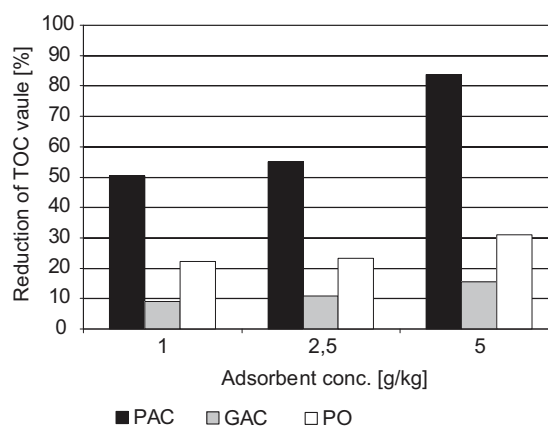


Slika 12: Učinkovitost čiščenja vode, onesnažene z 0,25 g/kg rumene tiskarske barve, glede na zmanjšanje obarvanosti v odvisnosti od koncentracije različnih adsorbentov

Figure 12: Treatment efficiency of water contaminated with 0.25 g/kg yellow printing ink according to colour reduction depending on the concentrations of the different adsorbents

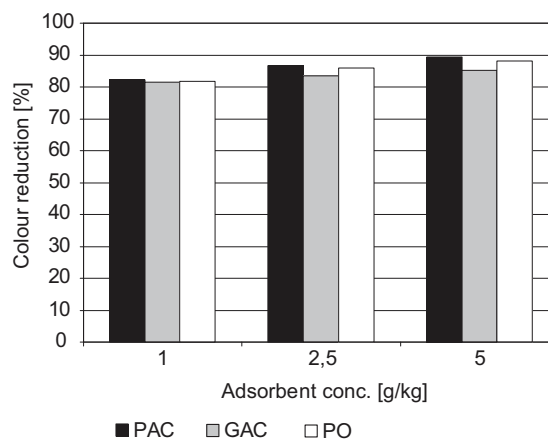
učinkovitosti odstranitve organskih in obarvanih snovi slabše kot postopek koagulacije. Odpadne vode, ki vsebujejo višjo koncentracijo tiskarske barve (1 g/kg), se po čiščenju z adsorpcijo glede na previsoke SAK- in TOC-vrednosti še vedno ne smejo direktno odvajati v površinske vode, v nasprotju z odpadno vodo, ki je izhodiščno vsebovala štirikrat nižjo koncentracijo tiskarske barve (0,25 g/kg), kjer se je adsorpcija na PAC pokazala kot najučinkovitejša tehnika za odstranitev organskih snovi. Pri adsorpciji nižje koncentracije barve na 5 g/kg PAC so bili doseženi nizki spektralni absorpcijski koeficienti (SAK) v povprečju pri 436 nm  $2,5 \text{ m}^{-1}$ , pri 525 nm  $2,3 \text{ m}^{-1}$  in pri 620 nm  $2,0 \text{ m}^{-1}$  ter izjemno nizke TOC-vrednosti, od 1,2 do 2,7 mg C/l, medtem ko so pri višji koncentraciji barve povprečne SAK-vrednosti pri 436 nm  $16,7 \text{ m}^{-1}$ , pri 525 nm  $16,8 \text{ m}^{-1}$  in pri 620 nm  $11,0 \text{ m}^{-1}$ , kar je približno trikrat več, kot se zakonsko zahteva za odvajanje v površinske vode [1], ter TOC-vrednost odpadne vode, onesnažene z barvo cian, 19,0 mg C/l, z rumeno barvo 18,1 mg C/l in z barvo magenta 44,6 mg C/l, kar preseže mejno vrednost (30 mg C/l) za odvajanje v vode [1].

Precej slabši adsorbent kot PAC je bilo aktivno oglje v granulah (GAC). Granulirano oziroma zrnato aktivno oglje ima v primerjavi z drobnoprahastim aktivnim ogljem manjšo površino, zato se nanj veže tudi manj



Slika 13: Učinkovitost čiščenja vode, onesnažene z 1 g/kg tiskarske barve cian, glede na zmanjšanje TOC-vrednosti v odvisnosti od koncentracije različnih adsorbentov

Figure 13: Treatment efficiency of water contaminated with 1 g/kg cyan printing ink according to reduction of TOC value depending on the concentrations of the different adsorbents

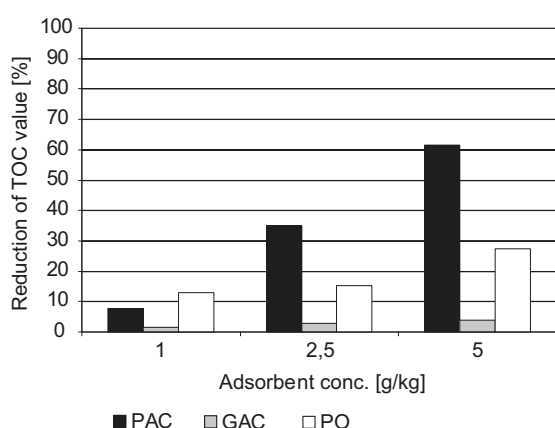


Slika 14: Učinkovitost čiščenja vode, onesnažene z 1 g/kg tiskarske barve cian, glede na zmanjšanje obarvanosti v odvisnosti od koncentracije različnih adsorbentov

Figure 14: Treatment efficiency of water contaminated with 1 g/kg cyan printing ink according to colour reduction depending on the concentrations of the different adsorbents

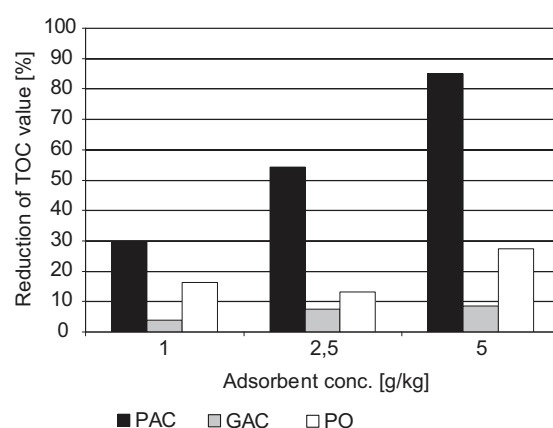
organskih in obarvanih snovi iz odpadne vode. Pri uporabi 5 g/kg GAC je bil v odpadni vodi, onesnaženi z 0,25 g/kg barve cian, dosežen 43,7-odstotni učinek zmanjšanja TOC (slika 7) in 88,3-odstotno





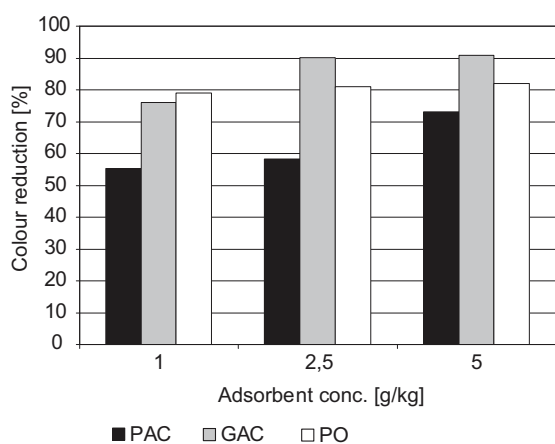
Slika 15: Učinkovitost čiščenja vode, onesnažene z 1 g/kg tiskarske barve magenta, glede na zmanjšanje TOC-vrednosti v odvisnosti od koncentracije različnih adsorbentov

Figure 15: Treatment efficiency of water contaminated with 1 g/kg magenta printing ink according to reduction of TOC value depending on the concentrations of the different adsorbents



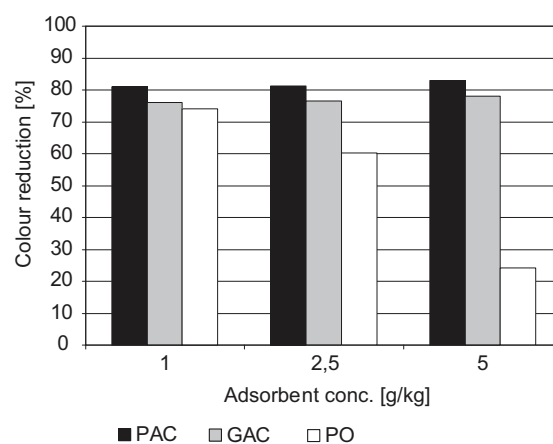
Slika 17: Učinkovitost čiščenja vode, onesnažene z 1 g/kg rumene tiskarske barve, glede na zmanjšanje TOC-vrednosti v odvisnosti od koncentracije različnih adsorbentov

Figure 17: Treatment efficiency of water contaminated with 1 g/kg yellow printing ink according to reduction of TOC value depending on the concentrations of the different adsorbents



Slika 16: Učinkovitost čiščenja vode, onesnažene z 1 g/kg tiskarske barve magenta, glede na zmanjšanje obarvanosti v odvisnosti od koncentracije različnih adsorbentov

Figure 16: Treatment efficiency of water contaminated with 1 g/kg magenta printing ink according to colour reduction depending on the concentrations of the different adsorbents



Slika 18: Učinkovitost čiščenja vode, onesnažene z 1 g/kg rumene tiskarske barve, glede na zmanjšanje obarvljivosti v odvisnosti od koncentracije različnih adsorbentov

Figure 18: Treatment efficiency of water contaminated with 1 g/kg yellow printing ink according to colour reduction depending on the concentrations of the different adsorbents

zmanjšanje obarvanosti (slika 8), v odpadni vodi magenta le 25,1-odstotno zmanjšanje vrednosti TOC (slika 9) in 87,6-odstotno zmanjšanje obarvanosti (slika 10), v rumeni odpadni vodi pa 50,2-odstotno

zmanjšanje TOC-vrednosti (slika 11) in 67,5-odstotno zmanjšanje obarvanosti (slika 12). Odpadne vode, čiščene z GAC, niso dovolj očiščene, da bi se lahko odvajale naravnost v površinske vode.

Še slabše se je GAC izkazal v odpadni vodi višje koncentracije tiskarske barve, kjer se je pokazal kot neučinkovit za odstranitev organskih snovi in je bilo njegovo delovanje celo precej slabše kot pri uporabi zmletih pomarančnih olupkov. Pri uporabi 5 g/kg GAC je bil v odpadni vodi, onesnaženi z 1 g/kg cian tiskarske barve, dosežen le 15,4-odstotni učinek zmanjšanja TOC-vrednosti (slika 13) in 85,3-odstotno zmanjšanje obarvanosti (slika 14), v odpadni vodi magenta pa se vrednost TOC pravzaprav sploh ni zmanjšala, le za 3,9 odstotka (slika 15), čeprav je bilo doseženo 90,9-odstotno zmanjšanje obarvanosti (slika 16). V rumeni odpadni vodi pa je bilo doseženo le 8,5-odstotno zmanjšanje TOC-vrednosti (slika 17) in 78,1-odstotno zmanjšanje obarvanosti (slika 18).

Kot najbolj problematični adsorbent za ovrednotenje adsorpcije pa so se pokazali zmleti pomarančni olupki, saj so že sami v vodi pripomogli k zelo velikim TOC-vrednostim. V preglednici 2 je predstavljen prispevek izbrane koncentracije pomarančnih olupkov k organskemu onesnaženju vode.

*Preglednica 2: TOC-vrednosti različnih koncentracij zmletih pomarančnih olupkov (PO) v vodovodni vodi*  
 Table 2: TOC values of different concentrations of ground orange peel (PO) in tap water

Concentration of PO (g/kg)	TOC (mg C/l)
1.0	231.60
2.5	516.70
5.0	1188.01

Pri uporabi pomarančnih olupkov smo izračun učinkov čiščenja morali modificirati tako, da smo TOC-vrednosti izhodiščne odpadne vode tiskarske barve prišteli še TOC-vrednosti samih pomarančnih olupkov in te vsote vzeli kot izhodiščno TOC-vrednost za izračun učinka čiščenja. Zaradi izredno velike TOC-vrednosti samih pomarančnih olupkov je bilo vrednotenje njihovega čistilno-adsorpcijskega učinka za tiskarsko barvo manj natančno in je zato tudi analiza TOC v nekaterih primerih (slike 7, 11 in 18) pokazala, da se pri večji koncentraciji pomarančnih olupkov odstrani manjši odstotek TOC-vrednosti barve.

Pomarančni olupki pa so tudi obarvali vodo v rahlo rumeno barvo, kar je motilo spektrofotometrično analizo. Zato se je še zlasti pri odpadni vodi rumene

tiskarske barve s povečevanjem koncentracije pomarančnih olupkov obarvanje vode tudi povečevalo, kar je razvidno iz slik 12 in 18.

V odpadni vodi, onesnaženi z 0,25 g/kg tiskarske barve cian, se je kot najboljša pokazala najnižja koncentracija pomarančnih olupkov 1 g/kg, kjer je bilo doseženo 43,9-odstotno zmanjšanje TOC-vrednosti (slika 7) in 89,4-odstotno zmanjšanje obarvanosti (slika 8), kar je bilo enako kot pri uporabi 5 g/kg GAC. Pri tiskarski barvi magenta se je kot najboljša pokazala koncentracija 5 g/kg pomarančnih olupkov, kjer je bilo doseženo 42,6-odstotno zmanjšanje TOC-vrednosti (slika 9) in 75,6-odstotno zmanjšanje obarvanosti (slika 10), kar je bilo tudi precej boljše kot pri adsorpciji na GAC. V rumeni odpadni vodi pa se je kot najboljša pokazala koncentracija 2,5 g/kg pomarančnih olupkov, s katero je bilo doseženo 67,3-odstotno zmanjšanje obarvanosti (slika 12) in 23,3-odstotno zmanjšanje TOC-vrednosti (slika 11), ki pa je bilo skoraj dvakrat manjše kot pri uporabi GAC enake koncentracije. V vseh treh odpadnih vodah, onesnaženih s koncentracijo 1 g/kg tiskarske barve, se je pri adsorpciji na pomarančne olupke kot najučinkovitejša pokazala koncentracija 5 g/kg. V odpadni vodi cian je bilo doseženo 31,1-odstotno zmanjšanje TOC-vrednosti (slika 13) in 88,1-odstotno zmanjšanje obarvanosti (slika 14), kar je bilo glede na odstranitev organskih snovi dvakrat boljše kot pri uporabi 5 g/kg GAC. Pri tiskarski barvi magenta je bilo doseženo 27,3-odstotno zmanjšanje TOC-vrednosti (slika 15) in 81,9-odstotno zmanjšanje obarvanosti (slika 16), kar je bilo tudi precej boljše kot pri adsorpciji z GAC, kjer organske snovi skorajda sploh niso bile odstranjene. V rumeni odpadni vodi pa je bilo pri 5 g/kg pomarančnih olupkov doseženo 24,2-odstotno zmanjšanje obarvanosti (slika 18) in 27,4-odstotno zmanjšanje TOC (slika 17), ki je bilo trikrat večje kot pri uporabi enake koncentracije GAC.

## 4 Sklepi

Če odpadno vodo, onesnaženo s tiskarsko barvo v manjši ali večji koncentraciji, čistimo s koagulacijo, dosežemo ustrezno zmanjšanje obarvanosti (povprečne SAK-vrednosti pri 438 nm  $1,2 \text{ m}^{-1}$ , pri 525 nm  $0,7 \text{ m}^{-1}$  in pri 620 nm  $0,5 \text{ m}^{-1}$ ) in vsebnosti organskih snovi (TOC-vrednosti pod  $19 \text{ mg C/l}$ ), da jo lahko odvajamo v kanalizacijski sistem in celo v

površinske vode [1]. Nadaljnja flokulacija po koagulaciji tako rekoč ne poveča učinka čiščenja in zato ni potrebna.

Adsorpcija na aktivno oglje v prahu (PAC) se je pri odpadnih vodah, onesnaženih z nižjo koncentracijo tiskarske barve, pokazala nekoliko učinkovitejša pri odstranitvi organskih snovi kot koagulacija, in sicer v povprečju za 1,1-krat. Z adsorpcijo na 5 g/kg PAC so bile dosežene povprečne SAK-vrednosti pri 436 nm  $2,5 \text{ m}^{-1}$ , pri 525 nm  $2,3 \text{ m}^{-1}$  in pri 620 nm  $2,0 \text{ m}^{-1}$  ter izjemno nizke TOC-vrednosti, od 1,2 do 2,7 mg C/l, kar tudi omogoča odvajanje v površinske vode.

Pri odpadni vodi, onesnaženi s tiskarsko barvo večje koncentracije, pa sama adsorpcija s 5 g/kg aktivnega oglja v prahu ni več dovolj učinkovita za ustrezen odstranitev organskih in obarvanih snovi. Kot najboljša metoda čiščenja se je v tem primeru pokazala koagulacija s povprečnim 99,7-odstotnim zmanjšanjem obarvanosti in 88,4-odstotnim zmanjšanjem TOC-vrednosti.

Aktivno oglje v granulah (GAC) je precej manj učinkovit adsorbent kot aktivno oglje v prahu. Tudi v proučevanih odpadnih vodah nižje koncentracije barve ne omogoča ustreznega zmanjšanja obarvanosti (SAK-vrednosti pri 436 nm nad  $7 \text{ m}^{-1}$  in pri 620 nm nad  $3 \text{ m}^{-1}$ ) za odvajanje v površinske vode, medtem ko je TOC-vrednost čiščene odpadne vode s 5 g/kg GAC ravno še pod predpisano mejno vrednostjo 30 mg C/l. [1] V odpadni vodi, onesnaženi z 0,25 g/kg cian in rumene tiskarske barve, je bilo aktivno oglje v granulah dvakrat slabši adsorbent kot aktivno oglje v prahu. V odpadni vodi, onesnaženi z 1 g/kg tiskarske barve cian, je bil učinek čiščenja z aktivnim ogljem v granulah 5,4-krat slabši in v odpadni vodi, onesnaženi z 1 g/kg rumene tiskarske barve, kar 10-krat slabši od učinka čiščenja, doseženega z aktivnim ogljem v prahu. Aktivno oglje v granulah pa se je pokazalo kot popolnoma neučinkovit adsorbent v odpadni vodi, onesnaženi z večjo koncentracijo tiskarske barve magenta.

Zmleti pomarančni olupki so se izkazali kot nekoliko boljši adsorbent kot aktivno oglje v granulah v vseh odpadnih vodah, ki so bile onesnažene z večjo koncentracijo tiskarske barve, vendar ne omogočajo čiščenja do mejnih SAK- in TOC-vrednosti za odvajanje v površinske vode. Pomarančni olupki so bili kot adsorbent najbolj problematični, saj vodo obarvajo rahlo rumeno, poleg tega pa močno povečajo TOC-vrednosti odpadnih voda. Prednost pomarančnih

olupkov pred aktivnim ogljem pa je v tem, da so ti odpadki živilske industrije in tudi gospodinjstev ter so zato najcenejši adsorbent.

## Viri

1. Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda v vode in javno kanalizacijo. Priloga 2 [dostopno na daljavo], *Uradni list RS*, št. 64/12 in 64/14 [citirano 15.6.2015]. Dostopno na svetovnem spletu <<https://www.uradni-list.si/1/content?id=109650>>.
2. METEŠ, Azra, KOPRIVANAC, Natalija in GLASNOVIC, Antun. Flocculation as a treatment method for printing ink wastewater. *Water Environment Research*, 2000, **72**(6), 680–688, doi: 10.2175/106143000x138292.
3. ROUSSY, J., CHASTELLAN, Philippe, van VOOREN, Maurice in GUIBAL, Eric. Treatment of ink-containing wastewater by coagulation/flocculation using biopolymers. *Water SA*, 2005, **31**(3), 369–376, doi: 10.4314/wsa.v31i3.5208.
4. KLANČNIK, Maja in ŽIDANIK, Andreja. Coagulation and flocculation process as printing ink wastewater treatment. V *11<sup>th</sup> International Conference on Printing, Design and Graphic Communications Blaž Baromić*, 26.–29. September 2007. Zadar, Croatia, 2007.
5. KLANČNIK, Maja in URBANEC, Meta. Adsorption treatment of printing ink wastewater. V *13<sup>th</sup> International Conference on Printing, Design and Graphic Communications Blaž Baromić*. Uredil Z. Bolanča. Zagreb : University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, 2009, 79–82.
6. KLANČNIK, Maja in ŽUVELA, Tanja. Treatment of wastewater containing flexographic printing ink by activated carbon and orange peel. V *5<sup>th</sup> International Symposium on Novelty and Graphics*. Uredila Barbara Simončič. Ljubljana : Naravoslovnotehniška fakulteta, 2010, 846–850.
7. KLANČNIK, Maja. Coagulation and adsorption treatment of printing ink wastewater, *Acta Graphica*, **25**(3–4), 2014, 73–82.
8. TREBIŽAN, Uroš. Čiščenje odpadne vode pri tiskanju s pigmentnimi barvili : *diplomsko delo*. Ljubljana. Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, 2002.
9. MCKAY, G.E.L., GEUNDI, M.S. in NASSAR, M.M. Equilibrium studies during the removal

- of dyestuff from aqueous solution using bagasse pith. *Water Research*, 1987, **21**(12), 1513–1520, doi: 10.1016/0043-1354(87)90135-7.
10. AZHAR, Saiful S., LIEW, A. Ghaniey, SUHARDY, D., HAFIZ, K. Farizul in HATIM, M. D. Irfan. Dye removal from aqueous solution by using adsorption on treated sugarcane bagasse. *American Journal of Applied Sciences*, 2005, **2**(11), 1499–1503, doi: 10.3844/ajassp.2005.1499.1503.
  11. SIVARAJ, Rajeshwari, NAMASIVAYAM, C. in KADIRVELU, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. *Waste Management*, 2001, **21**(1), 105–110, doi: 10.1016/s0956-053x(00)00076-3.
  12. ARAMI, Mokhtar, LIMAE, Nargess Yousefi, MAHMOODI, Niyaz Mohammad in TABRIZI, Nooshin Salman. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetics studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **288**(2), 371–376, doi: 10.1016/j.jcis.2005.03.020.
  13. BENAÏSSA, H. Removal of acid dyes from aqueous solutions using orange peel as a sorbent material. *Ninth International Water Technology Conference, IWTC9, 2005, Sharm El-Sheikh, Egypt*, p. 1175–1187. Dostopno na svetovnem spletu: <[http://iwtc.info/2005\\_pdf/17-3.pdf](http://iwtc.info/2005_pdf/17-3.pdf)>.
  14. ARDEJANI, Doulati F., BADI, Kh., LIMAE, N. Yousefi, MAHMOODI, N. M., ARAMI, M., SHAFAEI, S. Z. in MIRHABIBI, A. R. Numerical modelling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent. *Dyes and Pigments*, 2007, **73**(2), 178–185, doi: 10.1016/j.dyepig.2005.11.011.
  15. VASANTH KUMAR, K. in PORKODI, K. Batch adsorber design for different solution volume/adsorbent mass ratios using the experimental equilibrium data with fixed solution volume/adsorbent mass ratio of malachite green onto orange peel. *Dyes and Pigments*, 2007, **74**(3), 590–594, doi: 10.1016/j.dyepig.2006.03.024.
  16. OLAJIRE, A. A., GIWA A. A. in BELLO, L. A. Competitive adsorption of dye species from aqueous solution onto melon husk in single and ternary dye system. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, **12**(3), 939–950, doi: 10.1007/s13762-013-0469-8.
  17. TABOR, Tanja in KLANČNIK, Maja. Adsorption of printing ink from wastewater. V: *Proceedings. 7<sup>th</sup> Symposium of Information and Graphic Arts Technology, Ljubljana, 5–6 June 2014*. Uredila Raša URBAS. Ljubljana: Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, 2014, 235–240.