

# Dinamika procesa adsorpcije boje iz otpadnih voda od bojenja tekstilnih vlakana na prirodnim zeolitima

Violeta V. Cibulić<sup>1</sup>, Lidija J. Stamenković<sup>1</sup>, Nebojša D. Veljković<sup>2</sup>, Novica M. Staletović<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Fakultet za ekologiju i zaštitu životne sredine, Univerzitet Union–Nikola Tesla, Beograd, Srbija

<sup>2</sup>Agencija za zaštitu životne sredine, Beograd, Srbija

## Izvod

U radu je razmatran proces prečišćavanja otpadnih voda od bojenja tekstilnih vlakana adsorpcijom boje na prirodnim zeolitima iz rudnika „Nemetali“, Vranjska Banja. Proces je razmatran u adsorpcionoj koloni ispunjenoj prirodnim zeolitom kao adsorbentom. Adsorbat su organske materije, zaostale boje iz otpadnih voda od bojenja tekstilnih vlakana, čija je promena koncentracije u otpadnoj vodi praćena preko parametra hemijska potrošnja kiseonika (HPK). Razmatrana su dva modela difuzije: difuzija u porama i difuzija u adsorbovanoj fazi na čvrstom adsorbentu, za različita ulazna opterećenja i dve granulacije zeolita 1–3 mm i 3–5 mm. Konstatovano je da difuzija u već adsorbiranoj fazi u porama zeolita, u ovom slučaju dominira, što se objašnjava velikim dimenzijama molekula korišćenih boja, zbog čega se oni veoma malo adsorbuju u mikro porama zeolita, a dobro difundiraju u već adsorbovanoj fazi na čvrstom adsorbentu. Kako je u ovom slučaju to sporiji proces, on će odrediti ukupnu brzinu adsorpcije boje iz otpadnih voda. Korišćenjem koncepta zone prenosa mase određeni su specifični ravnotežni kapacitet i specifični dinamički kapacitet, kao i stepen iskorišćenja adsorbenta. Pokazalo se da je adsorpcija organskih materija iz otpadnih voda iz procesa bojenja tekstilnih vlakana, odnosno stepen iskorišćenja adsorpcione kolone, zadovoljavajući i kreće se oko 80%.

*Ključne reči: otpadne vode, prirodni zeolit, adsorpcija, adsorpcija boje, tekstilne boje.*

*Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>*

Tekstilna industrija spada u red industrija sa najvećom potrošnjom vode u svom proizvodnom procesu. Tehnološka voda koja je posebno pripremljena prema zahtevima i potrebama ove industrije, koristi se za rastvaranje reagenasa i boja, kao medijum za odvijanje hemijskih procesa, za pripremu sirovina, za ispiranje obrađenih materijala, itd.

Otpadne vode u tekstilnoj industriji nastaju u procesu pripreme sirovine, bojenja vlakna pređe ili gotove tkanine, kao i u procesu dorade i specijalnih obrada gotovih tkanina, zbog čega su veoma heterogene po svom sastavu i količinama. Opšta karakteristika otpadnih voda tekstilne industrije iz procesa bojenja je, pre svega, visok sadržaj organskih materija i visoka obojenost. Korišćene boje i pomoćna sredstva za bojenje, valjanje, specijalne dorade (protiv gužvanja, za vodonepropusnost, za bolji opip, itd.), predstavljaju organske materije koje doprinose organskom zagađenju i visokoj obojenosti otpadnih voda iz tekstilnih procesa proizvodnje. Boja se kreće od veoma intenzivnih nijansi (tamno plave, crvene, mrke, crne, ljubičaste) kod otpadnih voda bojačnica do nežnih nijansi kod otpadnih voda iz

NAUČNI RAD

UDK 621.1/3:549.67:677

*Hem. Ind.* 67 (1) 41–49 (2013)

doi: 10.2298/HEMIND120209049C

procesa dorade, u kojoj se inače boje gotove tkanine. Za otpadne vode tekstilne industrije takođe je karakteristično variranje pH vrednosti, od izrazito kisele reakcije preko neutralne do slabo alkalne, kao i variranje temperature od 20 do 70 °C [1–3].

Sa aspekta zaštite životne sredine, uslovi za ispuštanje otpadnih voda su sve stroži, a takođe se traga za što jeftinijim postupkom za njihovu obradu. Upravo zato, istraživanje u oblasti tretmana tekstilnih otpadnih se danas kreću ka sve većoj primeni prirodnih materijala – zeolita, pre svega zbog njihove efikasnosti ali i zbog njihove niske cene.

## Opšta razmatranja

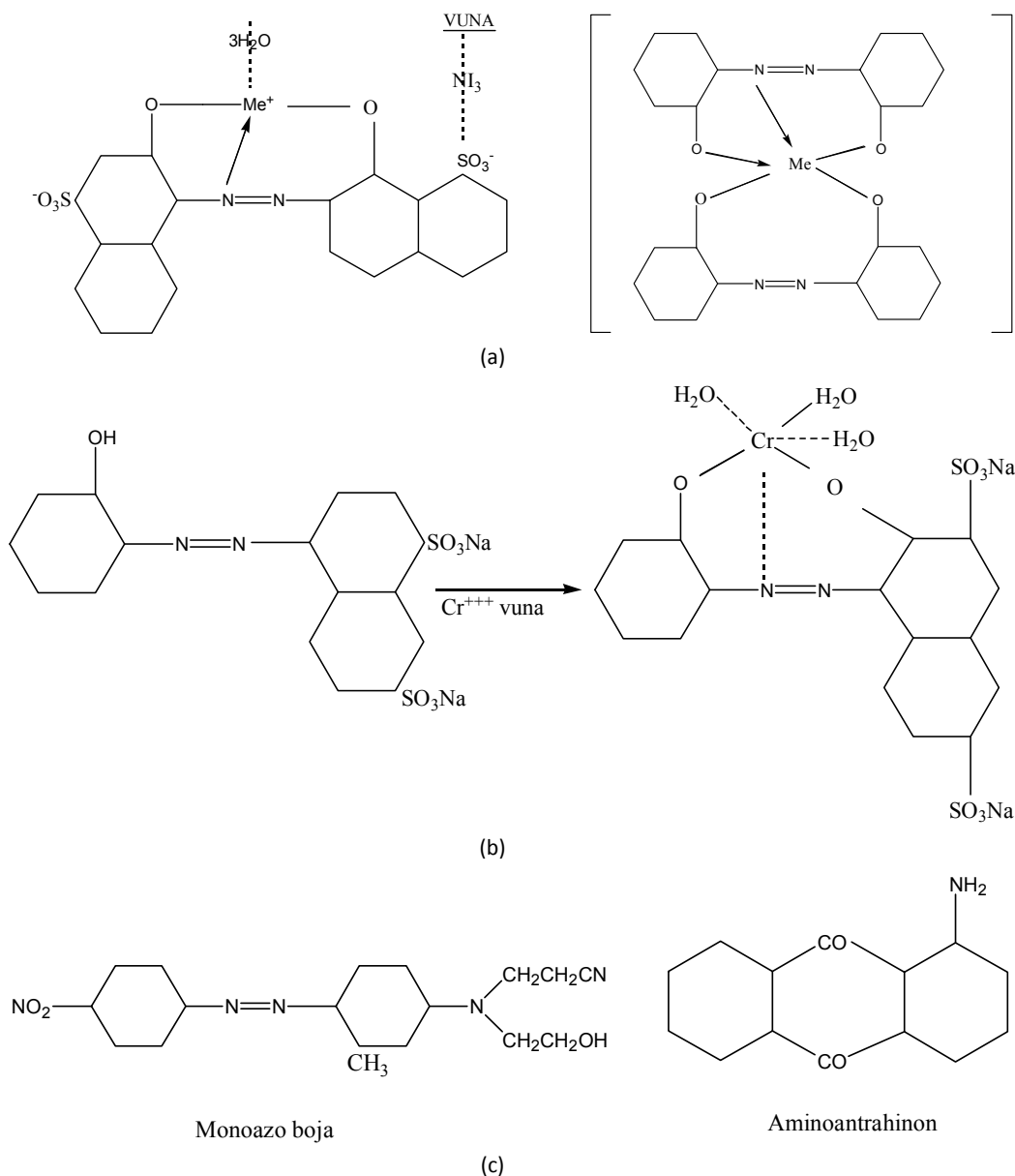
Bojenje tekstilnih vlakana je jedan diskontinualni postupak koji se izvodi u aparatima za bojenje, tzv. HT aparati, u kojima se boji 100–300 kg materijala. Banji za bojenje, pored boja, dodaju se i površinski aktivne materije koje doprinose njihovom boljem vezivanju za vlakno, a time i većoj iscrpljenosti banje. Pri ovom procesu otpadne vode nastaju pri ispuštanju iscrpljenih banja, ispiranju i ceđenju bojenog materijala i pri pranju i ispiranju aparata za bojenje i radnih prostorija. Kako se radi o diskontinualnom postupku obrade, to je i nastajanje otpadnih voda diskontinualno [4,5]. Sastav ovih otpadnih voda zavisi od vrste korišćenih boja i pomoćnih sredstava koja se dodaju banji za bojenje. Od boja se koriste hromne, metalkompleksne, kisele i disperzne boje, čija je struktura prikazana na slici 1 [6–8].

Preписка: V. V. Cibulić, Univerzitet „Union – Nikola Tesla“, Fakultet za ekologiju i zaštitu životne sredine, Cara Dušana 62–64, 11000 Beograd, Srbija.

E-pošta: vcibulic@gmail.com

Rad primljen: 9. februar, 2012

Rad prihvaćen: 11. maj, 2012



Slika 1. Struktura boja koje se najčešće koriste u tekstilnoj industriji; a) metalkompleksne; b) hromne; c) disperzne.  
Figure 1. Structure of colours most commonly used in textile industry; a) metal complex; b) chromic; c) dispersed.

Sve ove materije doprinose organskom zagađenju otpadnih voda, i njihova osnovna karakteristika je slaba hemijska i biološka oksidacija, a time i obezbojavanje. Obojenost je utoliko veća ukoliko je iscrpljenost banje za bojenje slabija. Inače, to su bistre vode sa mirisom na hemikalije, ostacima vlakana koja plivaju i bez taložnih materija. Suspendovanih materija ima malo i uglavnom su organske prirode (ostaci vlakana). Prisutno zagađenje je mahom u rastvorenoj formi, i pretežno je organske prirode (oko 60–70%). Sadržaj organskih materija, izražen kao hemijska potrošnja kiseonika (HPK) kreće se od minimalno 322 do maksimalno 2100  $\text{mgO}_2/\text{dm}^3$ , a biohemijska potrošnja kiseonika (BPK<sub>5</sub>) od 108 do maksimalno 932  $\text{mgO}_2/\text{dm}^3$ . Preovlađuju materije koje su biohemijski teže razgradive. Na ovo ukazuje

i odnos BPK<sub>5</sub>/HPK, koji se kreće od 20 do 31%, sa izuzetkom otpadnih voda trikotaže, gde je 43%. Za vode od bojenja je karakteristično i prisustvo fenola sa maksimalnom količinom od 0,06  $\text{mg}/\text{dm}^3$ , i površinski aktivnih materija sa maksimalnom koncentracijom od 4  $\text{mg}/\text{dm}^3$ . Takođe mogu biti prisutni i joni teških metala, najčešće hroma koji ulazi u sastav molekula boja, čija koncentracija zavisi od vrste korišćene boje i iscrpljenosti banje po završenom procesu bojenja. Ovo su rezultati višegodišnjeg praćenja kvaliteta otpadnih voda tekstilne industrije. Otpadne vode od bojenja tekstilnih vlakana ovakvog kvaliteta predstavljaju veliku opasnost za životnu sredinu, pa je njihovo prečišćavanje imperativ za nauku a time i za društvo u celini [9–11].

Adsorpcija predstavlja jednu od tehnoloških operacija koja sve više dobija na značaju u tehnologiji prečišćavanja otpadnih voda iz procesa bojenja tekstilne industrije. Naime, u tehnološkom procesu proizvodnje tekstilne industrije veoma je velika potrošnja vode, pa time prečišćavanje ovih otpadnih voda postaje sve aktuelniji problem, kako bi se one prečistile i ponovo koristile za prva, gruba ispiranja u proizvodnom procesu. Radi toga se sve više koristi adsorpcija na čvrstim adsorbentima. To su pre svega zeoliti koji pokazuju veoma dobra svojstva adsorpcije, zbog čega se poslednjih godina u svetu sve više koriste za prečišćavanje tekstilnih otpadnih voda iz procesa bojenja. U Srbiji još uvek nema takvih postrojenja, ali su istraživanja u ovoj oblasti prisutna, pre svega zbog njihove velike efikasnosti i niske cene [5–7].

U ovom radu su prikazani rezultati ispitivanja procesa adsorpcije u protočnom adsorpcionom sistemu – koloni ispunjenoj prirodnim zeolitom kao adsorbentom. U tom smislu ovaj rad predstavlja doprinos istraživanju prirodnih materijala – zeolita u prečišćavanju otpadnih voda iz procesa bojenja, do stepena njihovog ponovnog korišćenja za prva, gruba ispiranja.

## EKSPERIMENTALNI RAD

U istraživanjima kojima se bavi ovaj rad, kao adsorbent je korišćen zeolit preduzeća „Nemetali“ iz Vranjske Banje, oznake KP, sivoplave boje, granulacije 1–3 mm i 3–5 mm. Prema rezultatima analize Instituta za mineralne i druge nuklearne sirovine iz Beograda, korišćeni zeolit je sastavljen iz više minerala, pri čemu 60% čine klinoptilolit i mordanit tetraedarske strukture. Po hemijskom sastavu to je alumosilikat, preko 76%, od čega i potiču njegove dobre adsorpcione osobine. Prema svom mineraloškom i hemiskom sastavu ovaj zeolit je najbliži sintetičkim zeolitima iz grupe „A“, i sastoji se od mikropora i makropora, čije dimenzije diktiraju veličinu molekula adsorbata. Kritični dijametar molekula adsorbata mora biti manji od dijametra ulaznog otvora makro odnosno mikropora adsorbenta. Mikroprozna struktura zeolita je definisana njihovom kristalnom strukturom koja određuje jednu od najbitnijih njihovih osobina kao adsorbenta – postojanost dimenzija pora [12,13].

Efekte prečišćavanja ovih otpadnih voda ispitivani su preko parametara kvaliteta: hemijska potrošnja kiseonika (HPK), biohemijska potrošnja kiseonika (BPK<sub>5</sub>), fenola, deterdženata, ulja i masti, teških metala itd. [14–16]. Efekte prečišćavanja su bili veoma zadovoljavajući, i oni su prikazani u ranijim radovima. [17,18]

## Metodologija ispitivanja

Dinamika procesa adsorpcije ispitivana je po konceptu zone prenosa mase u adsorpcionoj koloni sa prirodnim zeolitom kao fiksnim slojem [17]. Adsorpciona

kolona je, u stvari, jedna mrežasta čelična cev prečnika 4 cm i visine 100 cm, koja je ispunjena zeolitom određene granulacije. Kolona je povezana sa centrifugalnom pumpom *Liquid Metronics*, predhodno baždarenom, kojom se otpadna voda upumpava u kolonu sa donje strane. Na ovaj način je bilo moguće meriti i menjati protok u sistemu. Na donjem delu kolone je postavljena perforirana ploča da bi se tečna faza ravnomerno distribuirala duž kolone. Na bočnoj strani kolone, na svakih 20 cm postavljeni su stranični otvori za uzimanje uzoraka otpadne vode za laboratorijska ispitivanja radi praćenja procesa adsorpcije. Ovaj proces je praćen ispitivanjem sadržaja organskih materija (HPK) (bihromatna metoda) u svim uzetim uzorcima otpadne vode, s obzirom na to da je prisutno zagađenje, zaostale boje i pomoćna sredstva, organskog porekla [17–20].

Ova ispitivanja su izvođena sve dok se izlazna koncentracija organskih materija u efluentu na izlazu iz kolone, ne ponovi. Eksperiment je izvođen na dve granulacije zeolita (1–3 mm i 3–5mm) uz variranje protoka otpadne vode (od min. 0,167 do maks. 3,27 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>), kao i ulaznog opterećenja organskim materijama (HPK<sub>0</sub>), od min. 560 do maks. 1120 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> [17].

U adsorpcionom sistemu pri ovom eksperimentu, fiksni sloj prirodnog zeolita predstavlja adsorbent, a otpadna voda predstavlja napojnu struju koja prolazi niz fiksni sloj, pri čemu dolazi do adsorpcije zaostale boje – adsorbata. Kako je vreme kontakta između adsorbenta i fluida – otpadne vode, definisano protokom otpadne vode kao i geometrijom graničnog sloja, eksperimentom će se dobiti podaci o kapacitetu graničnog sloja, brzini adsorpcije, stepen iskorišćenja adsorbenta i druge parametre potrebne za projektovanje adsorpcione kolone [21,22].

## Dinamika adsorpcionih procesa

U heterogenim sistemima može biti prisutno veliki broj različitih procesa, zbog velikog broja mogućih kombinacija faza i komponenti, koje mogu reagovati na doirnoj površini faza u tzv. graničnom sloju. Kad je jedna od faza čvrsta faza ( u ovom slučaju zeolit), onda granični sloj može biti i već adsorbirani sloj adsorbata na površini adsorbenta, i za njega tada važe svi principi adsorpcije [21–23].

Brzina adsorpcije na fiksnom sloju zeolita može da se opiše na dva načina, međutim, ovde će biti razmatran koncept zone prenosa mase, u kome se otpor procesu adsorpcije izražava količinom neupotrebljenog sloja zeolita.

*Koncept zone prenosa mase.* Rad adsorpcione kolone je praćen analizom organske materije, tj. zaostale boje u uzorku otpadne vode na izlazu iz adsorpcione kolone [17,23–25]. Ispitivanjem njene koncentracije, zapravo se prati oblik masenog prenosa (MTZ) kroz adsorpcionu kolonu. Pri tome se dobija kriva S oblika, na ordinati se nanosi koncentracija adsorbata, tj. organske

materije u otpadnoj vodi, a na apcisi vreme. Teoretski, od početka toka kroz kolonu,  $\vartheta_0$ , do momenta proboja,  $\vartheta_b$ , koncentracija adsorbata na izlazu iz adsorpcionog sloja, ostaje jednaka ulaznoj koncentraciji. U momentu proboja,  $\vartheta_b$ , kada prednja strana zone prenosa mase dostiže izlazni kraj sloja, koncentracija organskih materija na izlazu počinje da raste, sve dok se ne dostigne njena vrednost na ulazu u kolonu. Vreme kad do toga dođe označava se kao ravnotežno vreme,  $\vartheta_0$ . Deo dijagrama koji ima S oblik definiše se kao talas prenosa mase ili front-zona prenosa mase – MTZ. Ukoliko je otpor veći, talasi su duži, a kad otpor opada talasi su kraći [24,26].

Ove S krive su veoma značajne jer iz njih proizilaze mnogi proračuni za dinamiku ali i kinetiku adsorpcionih kolona. U konkretnom slučaju, adsorpcija organskih materija praćena je promenom HPK tokom vremena, formiraju se S krive iz kojih se izračunava brzina zone prenosa mase  $U$  ( $\text{cm h}^{-1}$ ) [17,23–26]:

$$U = (G\Delta Y) / (\varphi_{\text{zeolita}} \Delta X) \quad (1)$$

gde je  $G$  maseni protok i jednak je:

$$G = (F\varphi_{\text{vode}}) / A \quad (2)$$

gde je  $F$  – protok otpadne vode kroz kolonu, ( $\text{cm}^3/\text{h}$ ),  $\varphi_{\text{vode}}$  – gustina vode ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $A$  – poprečni presek adsorpcione kolone ( $\text{cm}^2$ ),  $\Delta Y$  – promena koncentracije sorpcione komponente u otpadnoj vodi (HPK):  $\Delta Y = Y_{\text{ulaz}} - Y_{\text{izlaz}}$ ,  $\Delta Y = \text{HPK}_{\text{ulaz}} - \text{HPK}_{\text{izlaz}}$ ,  $\Delta X$  – promena koncentracije sorpcione komponente, HPK adsorbenta-zeolita  $\Delta X = X_{\text{max}} - X_{\text{min}}$ ,  $\Delta X = a_{\text{max}} - o$ ,  $\varphi_{\text{zeolita}}$  – nasipna gustina zeolita ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

Na osnovu brzine fronta masenog prenosa, jednačina (1) izračunava se specifični dinamički kapacitet  $LES$  i specifični ravnotežni kapacitet  $L_0$  (jednačine (3) i (4)):

$$LES = U\theta_b \quad (3)$$

$$L_0 = U\theta_e \quad (4)$$

Iz odnosa  $LES$  i  $L_0$  izračunava se koeficijent iskorišćenja adsorbenta  $\tilde{\alpha}_0$ :

$$\tilde{\alpha}_0 = LES/L_0 \cdot 100 \quad (5)$$

Ovaj koeficijent iskorišćenja adsorbenta može da se izračuna i na drugi način:

$$\tilde{\alpha}_0 = q_d/Q_R \quad (6)$$

gde su  $q_d$  – specifični dinamički kapacitet,  $Q_R$  – specifični ravnotežni kapacitet, svedeni na 100g zeolita.

$$q_d = F(Y_{\text{ulaz}} - Y_{\text{izlaz}})\theta_b / 100 \text{ g zeolita} \quad (7)$$

$Q_R$  = količina adsorbovane supstance do zasićenja/100 g zeolita (8)

$$Q_R = F(Y_{\text{ulaz}} - Y_{\text{izlaz}})\theta_\theta / 100 \text{ g zeolita} \quad (9)$$

U sistemu tečno–čvrsto postoji pet glavnih koraka koji definišu mehanizam zone prenosa mase, a time i brzinu procesa adsorpcije [21–23]:

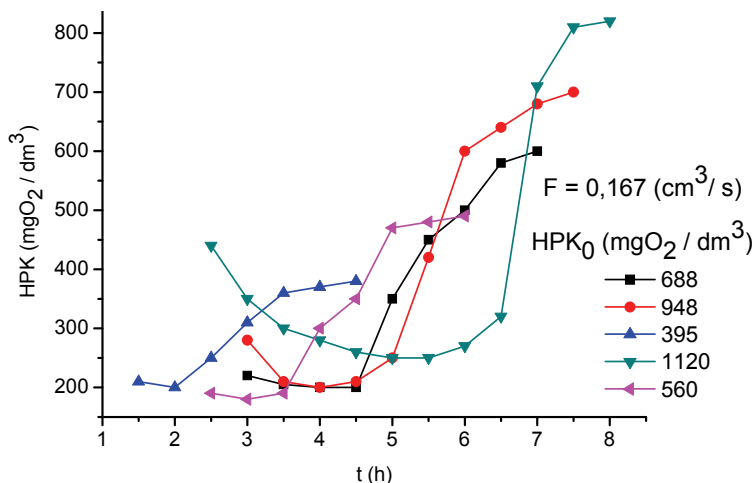
1. Do spoljne površine čestica adsorbenta sa tečnim filmom koji je okružuje.
2. Difuzija u porama – predstavlja difuziju koja je rezultat koncentracijskog gradijenta koji postoji u porama adsorbenta ispunjenim tečnošću.
3. Reakcija na granicama faze (adsorbent–adsorbat) – koja nastaje kao rezultat adsorpcije adsorbata na unutrašnjim površinama pora čestica adsorbenta.
4. Difuzija u čvrstoj fazi – predstavlja rezultat koncentracijskog gradijenta u unutrašnjosti svake čestice adsorbenta, od kako je došlo do adsorpcije adsorbata na površini adsorbenta.
5. Mešanje ili odsustvo mešanja između različitih delova kontaktnog aparata. Prisustvo aksijalne disperzije je uzrok širenja probojnih krivih.

U ispitivanom adsorpcionom sistemu, razmatrano je koji će od ovih pet difuzijskih stepena otpora prenosu mase dominirati, i time definisati brzinu adsorpcije a pri maksimalnom iskorišćenju adsorpcionog sloja u koloni.

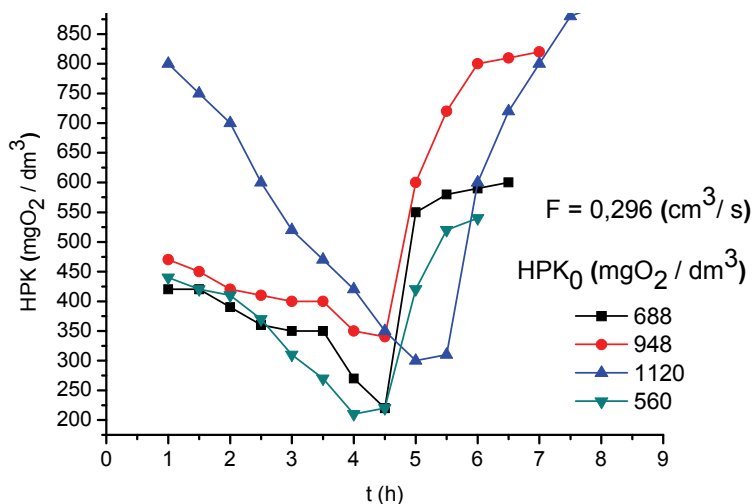
## REZULTATI I DISKUSIJA

Na osnovu rezultata eksperimentalnih istraživanja, utvrđeno je da je uklanjanje boje – organskog opterećenja iz otpadne vode od bojenja tekstilnih vlakana, mnogo bolje pri nižim protocima, i kreće se do 60%. U suprotnom, pri velikim protocima, kada voda samo prolazi kroz kolonu, uklanja se samo oko 4% od prisutnog zagađenja. Takođe, pri većem ulaznom opterećenju,  $\text{HPK}_0$ , pri prolasku kroz kolonu njegovo smanjenje je veće (60%), dok za niže vrednosti  $\text{HPK}_0$ , njegovo smanjenje je oko 40%. Isto važi za obe granulacije zeolita.

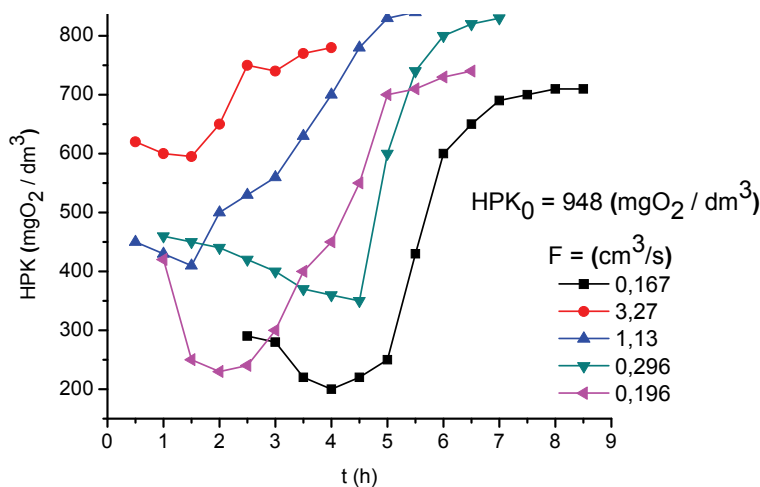
Rezultati promene sadržaja organskih materija (HPK), u toku vremena prolaska otpadne vode kroz kolonu pri određenom protoku, grafički su predstavljani na slikama 2–4. Dobijene krive izlazne koncentracije organskih materija-HPK govori o postojanju otpora zoni prenosa mase u ispitivanom adsorpcionom sistemu zeolit (adsorbent) – otpadna voda (adsorbat), i imaju karakterističan S oblik probojnih krivih, pri čemu deo kriva do minimuma ne pripada probojnim krivama. U idealnom slučaju (teoretski), ova koncentracija do proboja treba da bude konstantna, a ovakva odstupanja u realnim uslovima ukazuju na neispunjenost uslova za klipno tečenje kroz kolonu, i na neadekvatno pakovanje zeolita u koloni. Kao vreme za početak probojnih krivih uzima se vreme postizanja minimuma izlazne koncentracije – vreme proboja, a najniža izlazna koncentracija organskih materija u efluentu (najniža vrednost HPK) predstavlja tzv. probojnu koncentraciju. Kraj probojne krive



Slika 2. Probojne krive za otpadne vode protoka  $0,167 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  i različitog organskog opterećenja na zeolitu granulacije 3–5 mm.  
 Figure 2. Penetrating curves for waste waters for the flow rate of  $0.167 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  and different organic load on zeolite with granulation of 3–5 mm.



Slika 3. Probojne krive za otpadne vode protoka  $0,296 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  i različitog organskog opterećenja na zeolitu granulacije 3–5 mm.  
 Figure 3. Penetrating curves for waste waters that have flow rate of  $0.296 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  and different organic load on zeolite with granulation of 3–5 mm.



Slika 4. Probojne krive za otpadne vode istog organskog opterećenja ( $\text{HPK}_0 948 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ ) i različitih protoka na zeolitu granulacije 3–5 mm.  
 Figure 4. Penetrating curves for waste waters of the same organic load ( $\text{COD}_0 948 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ ) and different flow rates on zeolite with granulation of 3–5 mm.

je trenutak kada se postigne ulazna koncentracija organskih materija u efluentu – koncentracija zasićenja, a vreme u kome je to postignuto se označava kao vreme zasićenja.

Pri većim ulaznim opterećenjima otpor prenosu mase je nešto veći, adsorpcioni talas je duži, dok je pri nižem ulaznom opterećenju adsorpcioni talas kraći (slike 2 i 3). U ovome nema neke razlike kod zeolita različite granulacije. Sa grafika takođe može da se uoči da je deo krive do minimuma veći kod većih protoka, što se može objasniti nemogućnošću izjednačavanja izlazne koncentracije organskih materija zbog kratkog vremena kontakta (slika 4). Takođe se sa grafika još uočava da je deo krive do minimuma, veći pri većem ulaznom opterećenju (veće  $HPK_0$ ), što znači da je na mogućnost izjednačavanja izlazne koncentracije, pored protoka, od uticaja i ulazno opterećenje. Ovo međutim, ne važi za izrazito velike protoke 1,13 i 3,27  $cm^3/s$ , za koje se zbog veoma kratkog vremena kontakta ne dobijaju krive S oblika, jer pri tome otpadna voda samo „projuri“ niz kolonu (slika 4, protok 1,13 i 3,27  $cm^3/s$ ).

Iz grafičkog prikaza probojnih krivih, primenom koncepta zone prenosa mase, određeni su specifični ravnotežni kapacitet,  $Q_R$ , specifični dinamički kapacitet,  $q_d$ , zatim brzina fronta prenosa mase kao i stepen iskorišćenja kolone tj. adsorbenta  $\tilde{\alpha}_0$  (jednačina (6)).

Specifični ravnotežni kapacitet,  $Q_R$ , predstavlja količinu adsorbovane organske materije do zasićenja adsorpcionog sloja, tzv. vreme zasićenja,  $\vartheta_b$ , jednačine (1)–(6). Specifični dinamički kapacitet,  $q_d$ , predstavlja ukupnu adsorbovanu količinu organske materije iz ot-

padne vode od bojenja do tačke proboja, i za njegovo određivanje se koristi vreme proboja,  $\vartheta_b$ , jednačine (7)–(9). U tabelama 1 i 2 dati su svi ovi parametri za dva različita ulazna opterećenja,  $HPK_0$  i za različite protoke. Pokazalo se da je stepen adsorpcije organskih materija iz otpadnih voda od bojenja tekstilnih vlakana, tzv. stepen iskorišćenja adsorbenta,  $\tilde{\alpha}$ , uglavnom zadovoljavajući, i kreće se u granicama od 33 do 90%. Pri tome je najveći stepen iskorišćenja adsorbenta pri najmanjem protoku 0,167  $cm^3/s$ , dok je najniži stepen iskorišćenja pri najvećem protoku otpadne vode 3,27  $cm^3/s$ . Ulazno opterećenje,  $HPK_0$  takođe ima uticaja na stepen iskorišćenja kolone, pri većem ulaznom opterećenju manji je stepen iskorišćenja adsorbenta, odnosno kolone [27–30].

S ciljem opredeljivanja koji difuzijski stepen definiše brzinu adsorpcije boje iz otpadnih voda od bojenja tekstilnih vlakana, dobijene eksperimentalne krive se upoređuju sa teoretskim probojnim krivama (preko ravnotežne i radne linije) za dva modela, i to difuzija u porama i difuzija u adsorbiranoj fazi na čvrstom adsorbentu [24,31–35].

Ovo upoređivanje nije dalo odgovarajuće rezultate za model difuzije u porama, dok je za model difuzije u adsorbiranoj fazi na čvrstom adsorbentu, konstatovano dobro slaganje eksperimentalnih rezultata sa teoretskim vrednostima. Znači, adsorpcija organskih materija – zaostale boje iz otpadnih voda od bojenja tekstilnih vlakana, odvija se na unutrašnjoj površini pora adsorbenta – zeolita. Naime, molekuli boja su velikih dimenzija, zbog čega se oni veoma malo adsorbuju u mikro-

Tabela 1. Parametri ravnotežne zone adsorpcije za otpadne vode istog organskog opterećenja ( $HPK_0$  948  $mgO_2/dm^3$ ) i različitih protoka  
Table 1. Parameters of the equilibrium adsorption zone for waste waters of the same organic load ( $COD_0$  948  $mgO_2/dm^3$ ) and different flow rates

$F / cm^3 s^{-1}$	0,167	0,196	0,296	1,130	3,270
$U / cm h^{-1}$	0,125	0,138	0,174	0,587	1,111
$\vartheta_b / h$	5,00	4,00	4,50	1,15	1,00
$\vartheta_e / h$	6,00	6,00	6,00	4,50	2,50
$q_d / mg O_2 (100 g)^{-1}$	264,35	238,15	339,34	381,28	480,63
$Q_R / mg O_2 (100 g)^{-1}$	317,23	357,22	452,47	1270,95	1201,58
$\tilde{\alpha} / \%$	83,00	67,00	75,00	33,00	40,00

Tabela 2. Parametri ravnotežne zone adsorpcije za otpadne vode istog organskog opterećenja ( $HPK_0$  688  $mgO_2/dm^3$ ) i različitih protoka  
Table 2. Parameters of the equilibrium adsorption zone for waste waters of the same organic load ( $COD_0$  688  $mgO_2/dm^3$ ) and different flow rates

$F / cm^3 s^{-1}$	0,167	0,196	0,296	1,130	3,270
$U / cm h^{-1}$	0,078	0,130	0,082	0,260	0,290
$\vartheta_b / h$	4,30	4,50	4,00	2,00	1,00
$\vartheta_e / h$	5,00	5,00	5,00	3,50	3,00
$q_d / mg O_2 (100 g)^{-1}$	149,50	259,80	146,04	616,65	122,61
$Q_R / mg O_2 (100 g)^{-1}$	173,80	288,60	182,55	1079,0	367,84
$\tilde{\alpha} / \%$	86,00	90,00	80,00	57,00	33,00

porama zeolita, a dobro difunduju u već adsorbiranoj fazi u porama prirodnog zeolita. Kako u ovim uslovima proces difuzije u adsorbiranoj fazi na čvrstom adsorbentu, predstavlja sporiji proces od difuzije niz film, to će on određivati ukupnu brzinu procesa adsorpcije u ispitivanom adsorpcionom sistemu [36,37].

Sa grafika odstupanja eksperimentalnih rezultata od teoretskih, za model difuzije u adsorbiranoj fazi na čvrstom adsorbentu, određen je broj prenosnih jedinica  $N_p$ . Rezultati, izračunati uz korišćenje jednačine (10) i (11) prikazani su u tabeli 3.

$$N_p = k_p C_0 / F \quad (10)$$

$N_p$  predstavlja funkciju ravnotežne adsorbirane koncentracije organskih materija - boje,  $C_0$  (HPK<sub>0</sub>), i protoka otpadne vode,  $F$ . Faktor proporcionalnosti je koeficijent prenosa mase  $k_p$ , koji u sebi sadrži koeficijent difuzije.

Rezultati su pokazali da broj prenosnih jedinica  $N_p$  opada sa porastom početne koncentracije organskih materija - boje (HPK<sub>0</sub>), i sa porastom protokom otpadne vode, što inače, proizilazi iz jednačine (10). Visina jedne prenosne jedinice,  $h_\theta$ , raste sa porastom ulaznog opterećenja, a opada sa porastom protoka, i određena je korišćenjem jednačine (11) za visinu zone prenosa mase  $H_\theta$ :

$$H_\theta = h_\theta N_p \quad (11)$$

Za sva ulazna opterećenja, sve protoke i za obe granulacije zeolita, izračunat je grafičkim putem (preko ravnotežne i radne linije) broj teoretskih podova i on iznosi 2. S obzirom na nepotpuno iskorišćenje adsorpcione kolone od oko 80%, realan broj potrebnih podova je nešto veći. Znači da je za potpuno odstranjivanje organske materije potrebna veća dužina adsorpcionog sloja, odnosno veća dužina kolone od korišćene pri ovim ispitivanjima.

zuje na visoku efikasnost korišćenih prirodnih zeolita rudnika „Nemetali“ iz Vranjske Banje.

Krive izlaznih koncentracija organskih materija imaju karakterističan S oblik, što govori o postojanju otpora prenosu mase niz sistem. Ovi otpori su veći pri većim ulaznim opterećenjima, adsorpcioni talasi su duži. Granulacija zeolita nije od uticaja na oblik probojnih krivih.

Korišćenjem koncepta zone prenosa mase određeni su specifični ravnotežni kapacitet i specifični dinamički kapacitet, kao i stepen iskorišćenja adsorbenta. Pokazalo se da je stepen adsorpcije organskih materija iz otpadnih voda iz procesa bojenja tekstilnih vlakana, odnosno stepen iskorišćenja adsorpcione kolone zadovoljavajući, i kreće se oko 80%. Najveći stepen iskorišćenja adsorbenta se dobija pri najmanjem protoku od 0,167 cm<sup>3</sup>/s, a najmanje iskorišćenje od 30%, pri najvećem protoku od 3,27 cm<sup>3</sup>/s. Na stepen iskorišćenja adsorpcione kolone od uticaja je i ulazno opterećenje, ukoliko je HPK<sub>0</sub> veće, utoliko je manji stepen iskorišćenja kolone.

S ciljem da se opredeli koji od difuzijskih stepena definišu brzinu adsorpcije, izvršeno je upoređenje eksperimentalnih sa teoretskim probojnim krivama za dva modela i to difuzija u tečnoj fazi u porama i difuzija u adsorbiranoj fazi na čvrstom adsorbentu-zeolitu. Utvrđeno je da se adsorpcija organskih materija, odvija na unutrašnjoj površini pora u već adsorbiranoj fazi na prirodnom zeolitu. Ovo se objašnjava velikim dimenzijama molekula korišćenih boja, zbog čega se oni veoma malo adsorbuju u mikro porama zeolita, a dobro difundiraju u već adsorbiranoj fazi na čvrstom adsorbentu-zeolitu. U ovom slučaju ovaj proces je i sporiji proces, pa je on taj koji određuje ukupnu brzinu adsorpcije u adsorpcionoj koloni.

Rezultati su pokazali da broj prenosnih jedinica  $N_p$ , za sve eksperimentalne rezultate, opada sa porastom

Tabela 3. Vrednosti broja prenosnih jedinica i visine zone prenosa mase

Table 3. Value of number of portable units and the heights of mass transfer zone

Parametar	HPK <sub>0</sub> / mg O <sub>2</sub> dm <sup>-3</sup>								
	688			948			1120		
Protok, cm <sup>3</sup> /s	0,167	0,196	0,296	0,167	0,196	0,296	0,167	0,196	0,296
$N_p$	6,06	7,94	12,0	3,92	4,60	5,50	1,41	2,89	3,15
$H_a$	25,36	27,28	27,47	33,14	54,54	32,64	48,00	41,85	44,55
$h_\theta$	4,18	3,43	2,29	8,45	11,96	5,93	34,04	14,48	14,14

## ZAKLJUČAK

Proces prečišćavanja otpadnih voda od bojenja tekstilnih vlakana, adsorpcijom boje u adsorpcionoj koloni ispunjenoj prirodnim zeolitom kao adsorbentom, u dinamičkim uslovima, pokazuju da dolazi do opadanja koncentracije organskih materija u influentu. Ovo uka-

početne koncentracije HPK<sub>0</sub> i sa protokom, dok visina jedne prenosne jedinice  $h_\theta$  raste sa porastom ulaznog opterećenja, a opada sa protokom. Broj teoretskih podova, izračunat preko ravnotežne i radne linije iznosi 2. Realan broj potrebnih podova, s obzirom na nepotpuno iskorišćenost adsorpcione kolone (80%) nešto je veći. Zaključuje se da bi se izvršilo potpuno odstranjivanje

organskih materija, potrebna je kolona sa većom dužinom adsorpcionog sloja od one korišćene pri ovim ispitivanjima.

Ovaj postupak prečišćavanja otpadnih voda od bojenja tekstilnih vlakana, nameće potrebu regeneracije korišćenog prirodnog zeolita, jer se tokom procesa adsorpcije koncentracija adsorbata u tečnoj fazi postojano smanjuje, ali se istovremeno smanjuje i efikasnost adsorbenta.

Rezultati iz ovog rada se mogu koristiti kao polazna osnova za sve proračune pri projektovanju poluindustrijskog i industrijskog postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda iz procesa bojenja tekstilnih vlakana u adsorpcionoj koloni, ili pak kao osnova za dalja istraživanja u ovoj oblasti.

## LITERATURA

- [1] G.V. Valisiev, Očistka stochnih vod predpriyatij tekstil'naja promyshlennost', Legkaya industriya, Moskva, 1990.
- [2] V. Kelcev, Osnovi adsorpcionoy tehniki, I,II, Leningrad, 1990.
- [3] D. Kallo, Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment, in: D.L. Bish, D.W. Ming (Eds.), Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, Washington DC, 2001, pp. 519–550.
- [4] A.D. Smirov, Sorpciona očistka vodi, Himiya, Leningrad, 1992.
- [5] Yu.I. Tarasevich, Prirodnie sorbenti v procesah očistka vodi, Naukova Dumka, Kiev, 1989.
- [6] G.V. Tsitsishvili, T.G. Andronikashvili, G.N. Kirov, L.D. Filizova: Natural Zeolites, E. Horwood, New York, 1992.
- [7] A.M. Koganovski, T.M. Levchenko, I.G. Roda, R.M. Marutaski: Adsorbciy tehnike očistki stochnyh vod, Tehnika, Kiev, 1991.
- [8] A.B. Engina, O. Ozdemirb, M. Turanb, A.Z. Turanc, Color removal from textile dyebath effluents in a zeolite fixed bed reactor: Determination of optimum process conditions using Taguchi method, J. Hazard. Mater. **159** (2008) 348–353.
- [9] V. Cibulić, Ž. Živanov, M. Dimić, Prečišćavanje otpadnih voda od pranja vune, Zaštita voda 86, Zbornik radova, Kragujevac, 1986, str. 213–220.
- [10] V. Cibulić, Ž. Živanov, M. Dimić, Prečišćavanje otpadnih voda pamučarske industrije, Zaštita voda 87, Zbornik radova, Kranjska Gora, 1987, str. 178–189.
- [11] V. Cibulić, Obezbojavanje otpadnih voda vunarske tekstilne industrije, Zaštita voda 94, Zbornik radova, Subotica, 1994, str. 215–219.
- [12] D.P. Timofeev, Kinetika adsorpcii, ANSSR, Moskva, 1992.
- [13] D.M. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Interscience Publication, New York, 1996.
- [14] APH: Standard methods for the Egzaminatiuon of Water and Wastwater, 19<sup>th</sup> ed., American Public Health Association, Washinton, 1995.
- [15] W. Leithe. Die analyse der organischen Verunreinigungen in Tringh, Braugh und abwassern, Stuttgart, 1998.
- [16] Yu.Yu. Lure, Unificirovany metody analiza vody, Himiya, Moskva, 1989.
- [17] V. Cibulić Prečišćavanje otpadnih voda iz procesa bojenja tekstilnih vlakana na prirodnim adsorbentima zeolitskog porekla, Doktorska disertacija, Tenhološko–metalurški fakultet, Institut za hemijsko i kontrolno inženjerstvo, Skoplje, 1993.
- [18] V. Cibulić, K. Nikolovski, V. Meško, F. Poposka, Prečišćavanje otpadnih voda od bojenja tekstilnih vlakana adsorpcijom na prirodnim zeolitima I – definisanje i kategorizacija ravnoteže i kinetike procesa adsorpcije, Voda i sanitarna tehnika **24** (1994) 39–44.
- [19] V. Cibulić, V. Meško, K. Nikolovski, F. Poposka, Prečišćavanje otpadnih voda od bojenja tekstilnih vlakana adsorpcijom na prirodnim zeolitima, Voda i sanitarna tehnika **24** (1994) 65–68.
- [20] V. Meshko, L. Markovska, M. Minceva, V. Cibulić, Fixed bed adsorption column design for purification of waste water from textile fibres coloring, International Meeting on Chemical Engineering, Environmental Protection and Biotechnology, Achema 97, Frankfurt am Main, 1997.
- [21] K.R. Hall, D.G. Hager, A.A. Laurent, Dynamic adsorption systems – adsorption column with zeolite as adsorbent, Ind. Eng. Chem. Fund. **5** (1989) 212–232
- [22] B. Armagan, Factors affecting the performances of sepiolite and zeolite for the treatment of textile wastewater, J. Environ. Sci. Heal. A **38** (2003) 883–896.
- [23] G.M. Lukchis, Flow adsorption systems and their characteristics, I., Chem. Eng. **6** (1990) 111–118.
- [24] G.M. Lukchis, Flow adsorption systems and their characteristics, II, Chem.Eng. **7** (1990) 83–96.
- [25] D.L. Bish, D.W. Ming, Applications of natural zeolites in water and waste water treatment, Rev. Mineral. Geochem. **45** (2001) 519–550.
- [26] S.K. Alpat, O. Ozbayrak, S. Alpat, H. Akcay, The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine Blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite, J. Hazard. Mater. **151** (2008) 213–220.
- [27] D. Karadag, M. Turan, E. Akgul, S. Tok, A. Faki, Adsorption equilibrium and kinetics of reactive black 5 and reactive red 239 in aqueous solution on to surfactant-modified zeolite, J. Chem. Eng. Data **52** (2007) 1615–1620.
- [28] Y.E. Benkli, M.F. Can, M. Turan, M.S. Celik, Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors, Water Res. **39** (2005) 487–493.
- [29] S. Wanga, Y. Peng, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, Chem. Eng. J. **156** (2010) 11–20.
- [30] B. Armagan, O. Ozdemir, M. Turan, M.S. Celik, The removal of reactive azo dyes by natural and modified zeolites, J. Chem. Technol. Biot. **78** (2003) 725–732.
- [31] D. Caputo, F. Pepe, Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review, Micropor. Mesopor. Mat. **105** (2007) 222–231.



- [32] B. Armagan, M. Turan, M.S. Celik, Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite, *Desalination* **170** (2004) 33–39.
- [33] B. Armagan, M. Turan, O. Ozdemir, M.S. Celik, Color removal of reactive dyes from water by clinoptilolite, *J. Environ. Sci. Heal., A* **39** (2004) 1251–1261.
- [34] D. Karadag, E. Akgul, S. Tok, F. Erturk, M.A. Kaya, M. Turan, Basic and reactive dye removal using natural and modified zeolites, *J. Chem. Eng. Data* **52** (2008) 2436–2441.
- [35] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresource Technol.* **97** (2006) 1061–1085.
- [36] S.J.T. Pollard, G.D. Fowler, C.J. Sollars, R. Perry, Low-cost adsorbents for wastewater treatment – a review, *Sci. Total. Environ.* **116** (1992) 31–52.
- [37] S. Wang, H.M. Ang, M.O. Tadé, Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes, *Chemosphere* **72** (2008) 1621–1635.

## SUMMARY

### DYNAMICS OF THE PROCESS OF COLOUR ADSORPTION FROM WASTE WATERS AFTER DYEING TEXTILE FIBRES ON NATURAL ZEOLITES

Violeta V. Cibulić<sup>1</sup>, Lidija J. Stamenković<sup>1</sup>, Nebojša D. Veljković<sup>2</sup>, Novica M. Staletović<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Faculty of Ecology and Environmental Protection, University “Union-Nikola Tesla”, Belgrade, Serbia*

<sup>2</sup>*Serbian Agency for Environmental Protection, Belgrade, Serbia*

(Scientific paper)

This study analyses the process of purifying waste waters from textile fibre dyeing by adsorption of colour on natural zeolites from “Nemetali” mine, Vranjska Banja, Serbia. The process has been analysed in an adsorption column filled with natural zeolite as the adsorbent. Adsorbents are organic substances, i.e. colour residues from waste waters, left after textile fibres dyeing. The concentration change in waste waters is represented with the parameter of chemical oxygen demand (COD). Two models of diffusion have been considered: diffusion in pores and diffusion in adsorbent phase on solid adsorbent, for different input loads and two zeolite granulations (1–3 and 3–5 mm). It was found that the diffusion in zeolite pores that were in adsorbed phase is dominant in this case, which can be explained by large dimensions of used colours’ molecules. This is the reason why its adsorption in zeolite micro pores is minimal, and yet it diffuses well in already adsorbed phase on solid adsorbents. Since this process is slower, it will determine the overall rate of colour adsorption from waste waters. Specific equilibrium capacity, specific dynamic capacity, as well as the level of adsorbent utilization were determined by the use of mass transfer zone concept. It has been shown that the adsorption of organic substances from waste waters is satisfactory, and is around 80%. The highest degree of adsorbent utilization is obtained at the lowest flow of  $0.167 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , while the lowest degree of utilization of 30%, is obtained at the highest flow of  $3.27 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Input load has significant influence on the degree of column utilization, while higher values of  $\text{COD}_0$  result in lower degrees of column utilization.

**Keywords:** Waste waters • Natural Zeolite • Adsorption • Colour adsorption • Textile dyes