



UNIVERZITET U NIŠU

TEHNOLOŠKI FAKULTET U LESKOVCU



Miodrag A. Šmelcerović

**Prerada otpadne vode iz procesa bojenja pamuka i
priprema za ponovnu upotrebu**

- doktorska disertacija -

Leskovac, 2016.



UNIVERSITY OF NIS

FACULTY OF TECHNOLOGY, LESKOVAC



Miodrag A. Smelcerovic

**The treatment of waste water from cotton dyeing
process and its preparation for re-use**

- Ph.D. Thesis -

Leskovac, 2016.

Mentor:

Redovni profesor dr Dragan Đorđević
Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet
Leskovac

Članovi Komisije:

Redovni profesor dr Milorad Cakić
Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet
Leskovac

Vanredni profesor dr Igor Jordanov
Univerzitet „Sv. Kiril i Metodij“, Tehnološko-metalurški fakultet
Skoplje

Vanredni profesor dr Snežana Urošević
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet
Bor

Datum odbrane:

Zahvalnica

Kao što ni jedno delo ljudskog duha nije nastalo samo po sebi, tako ni ovo ne bi ugledalo svetlost dana bez podrške mnogobrojnih ljudi dobre volje.

Posebnu zahvalnost na pomoći u istraživanju, korisnim diskusijama i sugestijama dugujem mentoru profesoru Draganu Đorđeviću, članovima Komisije za odbranu, profesorima Miloradu Cakiću, Snežani Urošević i Igoru Jordanovu, zatim kolegama sa Tehnološkog fakulteta u Leskovcu, Medicinskog fakulteta u Nišu, Rudarsko-geološkog fakulteta u Beogradu, ZZJZ u Leskovcu, institutima u Beogradu...

Takođe, veliko hvala mojoj porodici bez čije beskrajne i svesrdne pomoći ne bih uspeo.

Miodrag Šmelcerović

REZIME

Doktorska disertacija predstavlja kompleksnu studiju više oblasti: prva se odnosi na optimizaciju bojenja pamučnog tekstila direktnim i reaktivnim bojama, druga na fizičku i hemijsku modifikaciju prirodnog otpadnog materijala (leteći pepeo), treća na mogućnost primene modifikovanog prirodnog adsorbenta u procesima uklanjanja molekula boje iz otpadne vode posle bojenja, i na kraju, četvrta se bavi recirkulacijom obezbojene otpadne vode nazad u novi proces bojenja tekstila.

Na osnovu dobijenih rezultata, može se konstatovati da je modifikovani otpadni pepeo efikasan adsorbent za uklanjanje reaktivne i direktne ili kombinacije dve reaktivne ili dve direktne boje iz vodenih rastvora, sa opravdanom tendencijom primene i u industrijskim uslovima. Takođe, moguća je, u industrijskim uslovima, ponovna upotreba tako obezbojene vode za novo bojenje tekstila.

U istraživanju je postignuto sledeće: **1)** Optimizacija bojenja pamuka bojama Direct Blue 85 ili Direct Red 79, pokazuje uštedu u količini elektrolita, egalizatora, antipenušavca i temperaturi bojenja; **2)** Optimizacija bojenja pamuka mešavinom boja Direct Blue 85 + Direct Red 79, dovodi do uštede u količini elektrolita, egalizatora, antipenušavca i temperaturi bojenja; **3)** Optimizacija bojenja pamuka bojama Reactive Blue 222 ili Reactive Red 194, ima uštedu u količini elektrolita, alkalije, antipenušavca, egalizatora, vremenu i temperaturi bojenja; **4)** Optimizacija bojenja pamuka mešavinom boja Reactive Blue 222 + Reactive Red 194, daje uštedu u količini elektrolita, antipenušavca, egalizatora i vremenu bojenja; **5)** Modifikacija nativnog letećeg pepela je urađena sa ciljem dobijanja strukture podobnije za zadržavanje molekula boja fizičkim i hemijskim interakcijama; **6)** Rendgenska difraktometrija praha pokazala je da u analiziranom uzorku dominantnu fazu predstavlja kalcijum karbonat, a osim njega pronađeni su i grafit, kvarc i ugljenik; **7)** Modifikovani pepeo je relativno fino rasuti materijal sa heterogenim poroznim česticama, razuđenog oblika i forme, generalno, ispod 10 µm veličine; **8)** FTIR spektar modifikovanog pepela ima karakteristične pikove, koji odgovaraju funkcionalnim grupama tipičnim za modifikovani pepeo; **9)** Veće razlike u adsorpciji boja, u funkciji pH rastvora, potvrđuju da je ovaj parametar od bitnijeg značaja za adsorpciju primenjenih boja; **10)** Boja se brže adsorbuje na početku, a onda sporije do uspostavljanja ravnotežne koncentracije od 60 min, sa trajanjem procesa adsorpcije smanjuje se koncentracija boje u rastvoru u odnosu na masu modifikovanog pepela i to nešto intenzivnije kod viših početnih koncentracija boja; **11)** Količina adsorbovane boje, po jedinici mase modifikovanog pepela, raste sa dužinom trajanja procesa adsorpcije, viša temperatura donosi nešto bolje rezultate u svim slučajevima, generalno, uticaj temperature na adsorpciju nije značajan; **12)** Povećanjem početne koncentracije boje smanjuje se iscrpljenje boje u svim slučajevima, iako se stvarni iznos boje adsorbovane po jedinici mase modifikovanog pepela, povećava sa povećanjem početne koncentracije, veća količina adsorbenta više veže boje za sebe, dok

temperatura ne igra veću ulogu; **13)** *Langmuir*-ov model obezbeđuje vrlo dobar opis eksperimentalnih podataka. Konstante, maksimalna količina adsorbata koja može da se veže za adsorbent kao i slobodna energija adsorpcije delom rastu sa povišenjem temperature i količine modifikovanog pepela, parametar R_L potvrđuje da je *Langmuir*-ova izoterma pogodna za konkretni slučaj; **14)** *Freundlich*-ov model može da obezbedi dovoljan opis eksperimentalnih podataka ali tek za nijansu slabije od *Langmuir*-ovog modela, *Freundlich*-ova konstanta K_F ukazuju na slabije upijanje boje i manji adsorpcioni kapacitet primenjenog adsorbenta, druga *Freundlich*-ova konstanta, n , pokazuje da se boja dobro adsorbuje pri svim istraživanim uslovima, a najbolje pri većim količinama adsorbenta; **15)** *Jovanovic*-ev model donosi rezultate sa dosta slabijom funkcionalnošću promenljivih, na osnovu čega se može konstatovati da ima bočnih interakcija u monosloju koji pokriva površinu adsorbenta, kao i da, pored mehaničkih kontakata između adsorbovanih i desorbovanih molekula, ima i hemijskih interakcija; “*Trial-and-error*” nelinearna metoda regresije *Jovanovic*-evog modela dala je odlične rezultate, tj. nelinearni model odlično prati eksperiment i valjano opisuje adsorpciju boje na modifikovani pepeo; **16)** *Halsey*-ev model daje relativno visoku funkcionalnost promenljivih, slično kao kod prethodnih modela, *Halsey*-eva izotermna konstanta, K_H (adsorpcioni kapacitet) raste sa povećanjem temperature a opada sa količinom adsorbenta, dok empirijska konstanta, n_H (intenzitet adsorpcije), potvrđuje da je adsorpcija uglavnom intenzivnija na nižim temperaturama kao i pri većim količinama adsorbenta; **17)** Model pseudo-prvog reda nije primenljiv za opisivanje toka sorpcije, jer postoji rasipanje oko idealne krive, dok je nelinearni model pseudo I reda postigao bolje rezultate; **18)** Adsorpcija boje na adsorbent se dovoljno dobro opisuje modelom pseudo-drugog reda; **19)** Model unutarčestične (međučestične) difuzije je delom uključen u proces adsorpcije mada ovaj model nije jedini korak koji kontroliše adsorpciju već dominira difuzija preko pora kao i površinska difuzija; **20)** *Elovich*-ev model neadekvatno opisuje eksperimentalne podatke u poređenju sa ostalim modelima; **21)** Pozitivne vrednosti u promeni entalpije (između 0,19 i 6,9 kJ/mol), ukazuju na endotermnu prirodu adsorpcionih interakcija i stabilan energetski proces, broјčane vrednosti sugerišu da bi adsorpcija mogla da bude uglavnom fizička; **22)** Pozitivna vrednost promene entropije ukazuje na povećanu slučajnost na interfejsu čvrsto – rastvor, tokom procesa adsorpcije, raste sa povećanjem količine adsorbenta a opada sa povećanjem koncentracije adsorbata i povišenjem temperature; **23)** Negativne vrednosti promene slobodne energije potvrđuju opravdanost i spontanost prirode procesa, tj. ukazuju na favorizujuću prirodu adsorpcije boje na 20, 40 i 60°C, sa visokim potencijalom; **24)** Energija aktivacije svojim vrednostima između 2,13 i 3,59 kJ/mol, pretpostavlja da su reakcije brze ili da pojedini, strukturno različiti delovi adsorbenta, mogu uzeti ulogu katalizatora snižavajući energiju aktivacije hemijske reakcije; **25)** Rezultati koji definišu sadržaj organskih materija u vodi pre i posle obojavanja, značajno gube svoje početne vrednosti vezane za obojenu otpadnu vodu, tj. posle adsorpcije snižavaju se 2,8 do 4,4 puta; **26)** Predloženi modeli

prečišćavanja I, II i III, mogli bi da zažive u praksi, u zavisnosti od konkretne situacije. Model I predviđa ceđenje, taloženje, adsorpciju, filtraciju i neutralizaciju sa završnom aeracijom. Model II nema postupke - taloženje i neutralizaciju, ali ima još jednu adsorpciju kao dodatak. Model III obuhvata sve postupke identične modelu II izuzev što je umesto mehaničkog mešanja primenjen ultrazvuk, 200 kHz; **27**) Moguća je ponovna upotreba vode prečišćene prema predloženim modelima I - III, uz dodatno omekšavanje i eventualnu korekciju recepture za bojenje kod svetlijih nijansi; **28**) Bojenje tekstila uz pomoć ponovno upotrebljene prečišćene vode dobijaju se nijanse obojenja tekstila koje su identične nijansama od klasičnog bojenja (u prisustvu nove, sveže vode).

Ključne reči: otpadni pepeo, modifikacija, reaktivna boja, direktna boja, bojenje, adsorpcija, obezbojavanje, recirkulacija, jačina obojenja.

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo.

Uža naučna oblast: Hemijska tehnologija tekstila, Hemija i hemijske tehnologije.

UDK broj: 628.3 677.027

SUMMARY

The Ph.D. Thesis represents a complex study of several areas: the first is related to the optimization of dyeing cotton textiles with direct and reactive dyes, the second to the physical and chemical modification of natural waste materials (fly ash), the third to the possibility of applying modified natural adsorbent in the process of dye removal from the dyeing effluent, and finally, the fourth to the recirculation of discolored waste water back into the new textile dyeing process.

Based on the results obtained, it can be concluded that the modified waste fly ash is an efficient adsorbent for the removal of reactive and direct dyes or combinations of two reactive or two direct dyes from aqueous solutions, with a reasonable tendency of the application under industrial conditions. Also, it is possible to reuse so discolored water, under industrial conditions, for the new textile dyeing.

The study revealed the following results: **1)** Optimization of cotton dyeing with Direct Blue 85 or Direct Red 79, showed savings of electrolytes, leveling agents, defoamers and temperature of dyeing; **2)** Optimization of cotton dyeing with the mixture of Direct Blue 85 and Direct Red 79, had savings of electrolytes, leveling agents, defoamers and temperature of dyeing; **3)** Optimization of cotton dyeing with Reactive Blue 222 or Reactive Red 194, demonstrated savings in the quantity of electrolyte, alkalis, defoamer, leveling agents, time and temperature of dyeing; **4)** Optimization of cotton dyeing with the mixture of Reactive Blue 222 and Reactive Red 194, led to savings in electrolytes, defoamer, leveling agents and dyeing time; **5)** Modification of the native fly ash was successfully applied in order to obtain the structure which is more effective to retain dye molecules by physical and chemical interactions; **6)** X-ray powder diffraction showed that the dominant phase of the analyzed sample was calcium carbonate, followed by graphite, quartz and carbon; **7)** Modified ash is relatively fine bulk material consisting of heterogeneous porous particles of diverse shapes and forms, generally below 10 microns in size; **8)** The FTIR spectrum of the modified fly ash shows characteristic peaks, which correspond to the functional groups of the modified fly ash; **9)** The higher differences in adsorption of dyes, as a function of solution pH, indicate that this parameter is of significant importance for the adsorption of applied dye; **10)** The adsorption of dyes is faster at the beginning, and then becomes slower until the equilibrium concentration is reached after 60 min; during adsorption process, the dye concentration in the solution is reduced related to the weight of the modified fly ash, slightly more intense at higher initial dye concentrations; **11)** The amount of adsorbed dye per unit mass of the modified fly ash increases with the duration of the adsorption process, the higher the temperatures give better results in all cases and, generally, the impact of temperature on adsorption is not significant; **12)** Increasing the initial dye concentration decreases dye exhaustion in all cases, although the actual amount of dye adsorbed per unit mass of the modified ash increases with the initial concentration; the greater amount

of adsorbent adsorbs more dye, while the temperature does not play a greater role; **13)** The *Langmuir* adsorption model provides a very good description of the experimental data. The constants, the maximum amount of adsorbate that is able to be bound to the adsorbent, as well as the free energy of adsorption increase partly with the increase of temperature and of the amount of the modified fly ash; R_L parameter confirms that the Langmuir isotherm is suitable for this specific case; **14)** The *Freundlich* adsorption model can provide a sufficient description of the experimental data, but only slightly lower than the Langmuir model; the *Freundlich* constant K_L indicates lower dye absorption and lower adsorption capacity of the adsorbent; the second *Freundlich* constant, n , shows that the dye is well adsorbed under all test conditions, and most preferably at higher amount of adsorbent; **15)** The *Jovanovic* adsorption model delivers results with much lower functionality of variables, giving rise to the conclusion that there are lateral interactions in the monolayer that covers the adsorbent surface of the adsorbent, and that some chemical interactions exist in addition to the mechanical contact between adsorbed and desorbed molecules; "Trial-and-error" method of nonlinear regression applied to the *Jovanovic* model gave excellent results, i.e., nonlinear model follows experiment very well and properly describes the dye adsorption on modified fly ash; **16)** The *Halsey* model provides relatively high functionality of variables, similar to previous models; the *Halsey* isothermal constant, K_H (adsorption capacity) increases with increasing temperature and decreases with the amount of adsorbent, while empirical constants, n_H (intensity of adsorption), confirms that the adsorption is mostly more intense at low temperatures as well as with larger amounts of the adsorbent; **17)** The adsorption model of pseudo-first-order is not applicable for describing the sorption flow, because there is scattering around the ideal curve, while the nonlinear model of pseudo first order gave better results; **18)** The dye adsorption on the adsorbent is sufficiently well described by the model of pseudo-second order; **19)** The Model of intraparticle (interparticle) diffusion is partly involved in the process of adsorption although this model is not the only step that controls the adsorption but also diffusion through the pores and surface diffusion is dominating. **20)** The Elovich model does not adequately describe experimental data compared to other models; **21)** The positive values of the change in enthalpy (between 0.19 and 6.9 kJ / mol), indicate the endothermic nature of the adsorption interactions and stable energy process, numerical values have suggested that the adsorption could be mainly physical; **22)** A positive value of entropy change indicates the increase of coincidences at solid - solution interface during the adsorption process and it increases with adsorbent amount and decreases with increasing adsorbate concentration and temperature; **23)** The negative values of the free energy change confirm spontaneity of the process nature, i.e., indicate the favoring nature of the dye adsorption at 20, 40 and 60⁰C, with a high potential; **24)** The activation energy with values between 2.13 and 3.59 kJ/mol, assumes the fast reactions or that individual, structurally different parts of the adsorbent can take the role of a catalyst by lowering the activation energy of a

chemical reaction; **25)** The results showing the content of organic matter in water before and after discoloration, significantly lose their initial values related to colored wastewater, i.e., after adsorption process they are reduced 2.8 to 4.4 times; **26)** The proposed models of waste water treatment I, II and III could be applied in practice, depending on the specific situation. The model I includes drainage, sedimentation, adsorption, filtration and neutralization with final aeration. The model II does not include precipitation and neutralization, but includes one more adsorption stage. Model III includes all procedures identical to the model II except mechanical mixing where 200 kHz ultrasound is used instead. **27)** It is possible to reuse water purified according to the proposed models I - III, with an additional softening and possible correction of dyeing formulations for dyeing lighter shades; **28)** The textile dyeing using treated water can give shades identical to the shades obtained by classical dyeing (in the presence of a new, fresh water).

Keywords: waste fly ash, modification, reactive dye, direct dye, dyeing, adsorption, discoloring, recirculation, dyeing intensity.

Scientific field: Technological Engineering.

Field of Academic Expertise: Chemical technology of textile, Chemistry and chemical technology.

UDK number: 628.3 677.027

S A D R Ź A J

UVOD	1
TEORIJSKI DEO	4
1. TEČNI OTPAD TEKSTILNE INDUSTRIJE	4
2. BOJE ZA TEKSTIL KAO POTENCIJALNI ZAGAĐIVAČI	6
3. PREČIŠĆAVANJE OTPADNE VODE	9
4. ADSORPCIONI PROCESI	15
4.1 PRIMERI PREČIŠĆAVANJA OTPADNE VODE POSTUPKOM ADSORPCIJE	17
4.2 ADSORPCIONE IZOTERME	22
4.4 TERMODINAMIKA ADSORPCIJE	27
5. NEKONVENCIONALNI JEFTINI ADSORBENTI ZA UKLANJANJE OTPADNIH BOJA	28
5.1 OTPADNI MATERIJALI IZ POLJOPRIVREDE I INDUSTRIJE	28
5.2 PRIRODNI MATERIJALI	30
5.3 BIOSORBENTI	31
CILJEVI ISTRAŽIVANJA	33
EKSPERIMENTALNI DEO	35
6. UPOTREBLJENI MATERIJAL	35
7. POSTUPAK RADA	40
7.1 OPTIMIZACIJA PROCESA BOJENJA PAMUKA	40
7.2 ADSORPCIJA BOJA NA PEPELU	41
8. MERNE METODE	42
8.1 VIZUELNA SVOJSTVA TKANINE	42
8.3 SKENING ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA	43
8.4 RENDGENOSTRUKTURNA ANALIZA	43
8.5 FIZIČKI PARAMETRI PEPELA	43
8.6 INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA	43
8.7 HPK I BPK ANALIZA	43

9. OPTIMIZACIJA BOJENJA PAMUKA DIREKTNIM BOJAMA	44
9.1 UTICAJ SOLI	44
9.2 UTICAJ DEAERATORA	46
9.3 UTICAJ EGALIZATORA	47
9.4 UTICAJ VREMENA	48
9.5 UTICAJ TEMPERATURE	49
9.6 OPTIMIZOVANE RECEPTURE I USLOVI BOJENJA	51
10. OPTIMIZACIJA BOJENJA PAMUKA REAKTIVNIM BOJAMA	53
10.1 UTICAJ SOLI	53
10.2 UTICAJ DEAERATORA	54
10.3 UTICAJ EGALIZATORA	56
10.4 UTICAJ ALKALIJE	57
10.5 UTICAJ VREMENA	58
10.6 UTICAJ TEMPERATURE	60
10.7 OPTIMIZOVANE RECEPTURE I USLOVI BOJENJA	61
11. KARAKTERIZACIJA ADSORBENTA	63
12. ADSORPCIJA BOJA - UTICAJ RAZLIČITIH PARAMETARA	70
12.1 UTICAJ PH RASTVORA	73
12.2 UTICAJ VREMENA KONTAKTA	75
12.3 UTICAJ TEMPERATURE	84
12.4 UTICAJ POČETNE KONCENTRACIJE	85
12.5 UTICAJ KOLIČINE ADSORBENTA	89
12.6 ADSORPCIONE IZOTERME - MODELI	91
12.6.1 <i>Langmuir</i> -ov model	91
12.6.2 <i>Freundlich</i> -ov model	97
12.6.3 <i>Jovanovic</i> -ev model	102
12.6.4 <i>Halsey</i> -ev model	110
12.7 KINETIČKI MODELI ADSORPCIJE	114
12.7.1 Model pseudo prvog reda	114
12.7.2 Model pseudo drugog reda	123
12.7.3 <i>Weber&Morris</i> -ov model	130
12.7.4 <i>Elovich</i> -ev model	137
12.8 TERMODINAMIČKI MODELI ADSORPCIJE	143
13. TEHNO-EKONOMSKI ASPEKTI INDUSTRIJSKOG BOJENJA TEKSTILA I ZBRINJAVANJE OTPADNE VODE	147

13.1 ANALIZA TROŠKOVA BOJENJA TEKSTILA NA INDUSTRIJSKIM APARATIMA	148
13.1.1 Troškovi bojenja tekstila na <i>Jet</i> aparatu	148
13.1.2 Troškovi bojenja tekstila na <i>Jigger</i> aparatu	149
13.2 ANALIZA OTPADA SA INDUSTRIJSKIH APARATA ZA BOJENJE I ANALIZA TROŠKOVA PREČIŠĆAVANJA	151
13.2.1 Otpadna voda sa <i>Jet</i> aparata i troškovi prečišćavanja	151
13.2.2 Otpadna voda sa <i>Jigger</i> aparata i troškovi prečišćavanja	152
13.3 UPRAVLJANJE OTPADNOM VODOM IZ INDUSTRIJE TEKSTILA	154
13.3.1 Komparativna analiza ekonomske opravdanosti različitih procesa prečišćavanja otpadnih voda	155
13.4 ZBRINJAVANJE ADSORBENTA POSLE ADSORPCIJE OTPADNE BOJE U POSTUPKU PREČIŠĆAVANJA	156
14. PARAMETRI KVALITETA OTPADNIH VODA I REKILIRANJE	159
ZAKLJUČAK	172
LITERATURA	177
BIOGRAFIJA AUTORA	187

SPISAK SIMBOLA

$b \text{ (dm}^3/\text{mg)}$	<i>Langmuir</i> -ova konstanta
$q_e \text{ (mg/g)}$	Adsorbovana količina adsorbata po jedinici mase adsorbenta
$Q_0 \text{ (mg/g)}$	Maksimalna količina adsorbata koja može da se veže na adsorbent
$C_e \text{ (mg/dm}^3)$	Ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru
R_L	<i>Langmuir</i> -ov ravnotežni parametar
$C_0 \text{ (mg/dm}^3)$	Početna koncentracija adsorbata
n	<i>Freundlich</i> -ov empirijski parametar, raspodela vezanih jona na površini adsorbenta
$K_F \text{ ((mg/g)·(dm}^3/\text{mg)}^{(1/n)})$	<i>Freundlich</i> -ova relativna mera kapaciteta adsorpcije
$K_J \text{ (dm}^3/\text{mg)}$	Parametar <i>Jovanovic</i> -eve izoterme
$q_m \text{ (mg/g)}$	Maksimum vezanog adsorbata ili maksimalni adsorpcioni kapacitet
K_H	<i>Halsey</i> -eva izotermna konstanta odnosi se na adsorpcioni kapacitet
n_H	<i>Halsey</i> -eva izotermna konstanta odnosi se na intenzitet adsorpcije
$q_e \text{ (mg/g)}$	Kapaciteti adsorpcije u ravnoteži
$q_t \text{ (mg/g)}$	Kapaciteti adsorpcije posle vremena t
$t \text{ (min)}$	Vreme
$k_1 \text{ (1/min)}$	Konstanta brzine adsorpcije pseudo prvog reda
$k_2 \text{ (g/mg·min)}$	Konstanta brzine adsorpcije pseudo drugog reda
$k_i \text{ (mg/g·min}^{1/2})$	Konstanta brzine intračestične difuzije
C_i	Konstanta - debljina graničnog sloja za model intračestične difuzije
$\Delta S \text{ (J/K·mol)}$	Promena entropije
$R \text{ (J/K·mol)}$	Univerzalna gasna konstanta
$\Delta H \text{ (J/mol)}$	Promena entalpije
$\Delta G \text{ (J/mol)}$	Promena <i>Gibbs</i> -ove slobodne energije
A	Frekventni faktor sorpcije
$E_a \text{ (J/mol)}$	<i>Arrhenius</i> -ova energija aktivacije
$T \text{ (K)}$	Temperatura
R^2	Koeficijent determinacije
k	Konstanta brzina reakcije
$M_m \text{ (g/mol)}$	Molarna masa
$w \text{ (g)}$	Masa adsorbenta

$V (cm^3)$	Zapremina rastvora za adsorpciju
K	Konstanta apsorpcije za određenu talasnu dužinu
S	Koeficijent rasipanja za određenu talasnu dužinu
K/S	Jačina obojenja na tekstilu
R_e	Izmerena remisiona vrednost za određenu talasnu dužinu
$C (\%)$	Koncentracija boje
A_λ	Apsorbanca na talasnoj dužini λ
a_λ^A	Apsorptivnost jedinjenja A na talasnoj dužini λ
a_λ^B	Apsorptivnost jedinjenja B na talasnoj dužini λ
$q_{e,exp}$	Eksperimentalno vrednost adsorbovane količine adsorbata po jedinici mase adsorbenta
$q_{e,mod}$	Modelovana vrednost adsorbovane količine adsorbata po jedinici mase adsorbenta
$q_{e,izr}$	Izračunata vrednost adsorbovane količine adsorbata po jedinici mase adsorbenta, na osnovu modela
$\alpha (mg/g \cdot min)$	Početna brzina adsorpcije za <i>Elovich</i> -ev model
$\beta (g/mg)$	Konstanta desorpcije za <i>Elovich</i> -ev model
Δ	Razlike termodinamičkih parametara
λ	Talasna dužina

SPISAK SKRAĆENICA

PVA	Polivinilalkohol
HPK	Hemijska potrošnja kiseonika
BPK	Biohemijska potrošnja kiseonika
LD ₅₀	Srednja letalna doza
AOX	Organska jedinjenja halogena
VT	Temperatura preko 100°C
UV	Ultravioletno zračenje
MAAS	Postupak prečišćavanja koji kombinuje dve tehnologije čišćenja, adsorpciju i membransku filtraciju
DAM	Modul za prečišćavanje kod postupka MAAS
RB	Remazol Brilliant Blue (Remazol brilijantna plava)
RR	Remazol Red 133 (Remazol crvena 133)
RY	Rifacion Yellow HED (Rifacion žuta HED)
FA	Leteći pepeo
FCCP	Pepeo obložen česticama hitozana
COD	Hemijska potrošnja kiseonika
AC	Aktivni ugalj
BG	Brilliant green
MB	Methylene blue
XRF	Fluoroscentni spectrometar X zraka
FTIR	Spektrometar sa infracrvenom Furijeovom transformacijom
PET	Polietilentereftalat
CD	Ciklodekstrin
DB85	C.I. Direct Blue 85 (C.I. direktna plava 85)
DR79	C.I. Direct Red 79 (C.I. direktna crvena 79)
RB222	Reactive Blue 222 (Reaktivna plava 222)
RR194	C.I. Reactive Red 194 (C.I. reaktivna crvena 194)
EUR	Novčana jedinica Evropske unije
DH	Nemački stepen tvrdoće vode
UV-VIS	Ultravioletna i vidljiva spektroskopija
SEM	Skening elektronska mikroskopija
ICDD	Međunarodni kristalografski podatak
COD	Kristalografska otvorena baza podataka
DB	Broj kartice kod fazne registracije minerala
SSD	Suma kvadrata devijacije

UVOD

Voda je prirodno bogatstvo i predstavlja osnovni element života čoveka, životinja i biljaka, zbog čega je neophodno da celokupno stanovništvo planete brine o njenom pravilnom korišćenju i zaštiti. U prirodi je najrasprostranjenija materija, jer je 70,8 % površine naše planete pod vodom, ali samo 2,5 % čini slatka voda, od čega su 78 % snežni pokrivači i planinski glečeri polarnih oblasti. To znači da samo 0,8 % svih slatkih voda obezbeđuje život na Zemlji. Drugi značajan deo se nalazi u podzemnim vodama, dok je u površinskim vodama (reke, jezera) prisutna zapreminski najmanja količina slatke vode. Vode u atmosferi, hidrosferi, biosferi i litosferi su međusobno zavisne i nalaze se u stalnom prirodnom kružnom kretanju (tzv. hidrološkom ciklusu), zahvaljujući čemu se vrši neprestano samoobnavljanje vode u kvalitativnom i kvantitativnom smislu, što omogućuje da vode ostaju relativno nezagađene. Međutim, stalni porast broja stanovnika na planeti i ubrzani razvoj društva u industrijskom i tehnološkom smislu, doveo je do prekomernog iskorišćavanja vodnih resursa, kao i sve veće zagađenosti voda (površinskih, podzemnih i atmosferskih). Zato postoji permanentna potreba za jednostavnim, efikasnim i jeftinim postupcima za prečišćavanje vode [1].

Zagađenje čovekove okoline, a naročito vodnih resursa je često rezultat nekontrolisanog i neracionalnog ispuštanja toksičnih materija iz raznih industrijskih postrojenja u neposrednu okolinu. Politička elita današnjice teži da u okviru međunarodnih projekata u saradnji sa istaknutim stručnjacima iz oblasti zaštite životne sredine pomogne u pronalaženju rešenja za zaštitu i očuvanje planete. Neposredni kontakt sa samim problemom imaju istraživači koji, suočeni sa velikim izazovom da čoveku obezbede čistiji vazduh, vodu i hranu, rade na novim, tzv. zelenim tehnologijama baziranim na ekološki prihvatljivim standardima u svim granama privrede. Uveliko se radi na menjanju starih i uvođenju novih tehnoloških principa u prečišćavanju voda. Savremeni naučni trendovi u domenu separacionih tehnologija stavljaju akcenat na ekonomsku isplativost rada postrojenja za prečišćavanje vode, a samim tim i na cenu korišćenih tehnika [2].

Danas, u uslovima visokog nivoa proizvodnje i upotrebe boja, dolazi do pojave velikih količina nezbrinute obojene otpadne vode, što predstavlja značajan razlog za brigu o stanju životne sredine. Tekstilne fabrike, industrija boja, papira, voćni mlinovi, štavionice, destilerije, prehrambene fabrike i niz drugih kompanija ispuštaju obojene otpadne vode. Među njima, tekstilna industrija je prva po kvantitetu i kvalitetu korišćenjenih boja za bojenje različitih vrsta vlakana. Poznato je da boje za tekstil mogu izazvati opasnost po životnu okolinu, zbog prisustva velikog broja kontaminirajućih materija, kao što su: toksični organski ostaci, kiseline, baze, neorganske materije i sl. Neke boje su stabilne i ne podležu biodegradaciji, neke su kancerogene i mutagene jer su prethodno nastale iz opasnih hemikalija, kao što su benzidin, metali itd..

Izlivanje obojenog tečnog otpada u površinske vode, ne samo da utiče na njihovu estetsku prirodu, već ometa prenos sunčeve svetlosti i time smanjuje aktivnost fotosinteze, što narušava prirodnu ravnotežu i utiče na vodeni svet i lanac ishrane [3-5].

Poslednjih nekoliko dekada objavljeno je nekoliko metoda dekolorizacije od kojih je neke prihvatila tekstilna industrija. Među brojnim tehnikama za uklanjanje boja, postupak adsorpcije daje obećavajuće rezultate, tim pre što se može koristiti za uklanjanje različitih vrsta obojivih materijala. Najviše komercijalnih sistema koristi aktivni ugljenik, kao sorbent za uklanjanje boje iz otpadnih voda, zbog njegove odlične adsorpcione sposobnosti. Iako se aktivnom ugljeniku daje prednost kao sorbentu, njegova rasprostranjena upotreba je ograničena zbog visoke cene. Da bi se smanjila cena tretiranja, pokušava se pronaći jeftin alternativni adsorbent [6].

Nekoliko istraživača je predlagalo različite neuobičajene i jeftine adsorbente, uključujući prirodne minerale, biosorbente i otpadne materijale iz industrije i poljoprivrede. Ovi materijali bi se mogli koristiti kao adsorbenti za uklanjanje boja iz rastvora, a najvažniji među njima su: glineni materijali (bentonit, kaolinit), zeolit, silicijumovi materijali (silicijumove granule, alunit, perlit), poljoprivredni otpadak (biomasa šećerne trske, klip kukuruza, ljuska pirinča, omotač kokosovog oraha), industrijski otpadni proizvodi (otpadna cementna kaša, mulj metalnih hidroksida), biosorbenti (hitozan, treset) i drugi (skrob, ciklodekstrin, pamuk) [7].

Primena pepela kao otpadnog materijala iz toplana ili termoelektrana je takođe opravdana. Poznato je da jedna termoelektrana snage 1.000 megavata za godinu dana proizvede oko pola miliona tona letećeg pepela [8]. Razumljiva je težnja da se ovaj besplatni materijal, koga ima u ogromnim količinama, upotrebi u korisne svrhe ili adekvatno zbrine jer se raznosi po okolini.

Poznato je da adsorpcija iz rastvora na čvrstoj površini počinje kada dipoli ili naelektisane vrste adsorbenta i adsorbata međusobno interaguju. Takođe, do razmene anjona ili katjona, dolazi i kada se neutralni molekuli međusobno dovoljno približe. Dakle, na sličan način nastaje i interakcija između rastvorenih organskih komponenata - boja, molekula rastvarača - vode i površine adsorbenta - pepela.

Adsorpcija rastvorene materije (adsorbat) iz rastvora ili suspenzije na čvrstim materijalima (adsorbent) odvija se uglavnom po jednom od sledećih mehanizama: razmena molekula iz rastvora na adsorbentu, fizička adsorpcija - uslovljena *van der Waals*-ovim silama i hemisorpcija [9].

Doktorska disertacija sadrži četiri zadatka: prvi se odnosi na optimizaciju procesa bojenja pamuka direktnom i reaktivnom bojom po postupku iscrpljenja, posebno vodeći računa o temperaturi, vremenu, razmeri banje, vrsti i količini dodataka i sl., drugi obuvata postupak modifikacije čvrstog adsorbenta, treći obrađuje proces dekolorizacije - prečišćavanja obojenih otpadnih voda posle bojenja pomoću jeftinog (besplatnog) adsorbenata, koji sam po sebi predstavlja otpadni materijal i, na kraju četvrti pokušava da vrati tako obezbojenu otpadnu vodu ponovo u proizvodni pogon za bojenje tekstila.

Dakle, na jednoj strani, nastoji se da se smanji količina otpadne obojene vode optimizovanjem procesa bojenja, dok se na drugoj teži da se, posle pripreme adsorbenta, obojena otpadna voda iz faze bojenja pamuka adekvatno obradi i bez rizika ispusti u okolinu ili, još bolje, ponovo upotrebi u postupku recirkulacije.

Predmet rada je bojenje tekstila direktnom i reaktivnom bojom, modifikacija – priprema adsorbenta, dekolorizacija stvorenih obojenih otpadnih voda postupkom adsorpcije i ponovna upotreba tako dobijene vode u procesu bojenja. Upotrebljene boje se vrlo često koriste za bojenje prirodnih celuloznih tekstilnih materijala, i to u tamnijim nijansama, s obzirom da je tada obojenost otpadne vode veoma primetna, s jedne strane, i činjenice da je ove tamnije nijanse teže ukloniti, od npr. svetlijih nijansi, s druge strane.

Doktorska disertacija se odnosi na optimizaciju uslova bojenja pamuka radi smanjenja obima i opterećenja otpadnih voda, na pripremu adsorbenta kao i na samo prečišćavanje obojenog otpada do potpunog gubitka boje, posmatrano vizuelno, radi ponovne upotrebe.

TEORIJSKI DEO

1. Tečni otpad tekstilne industrije

Kako se u tekstilnoj industriji, za različite postupke i faze, upotrebljava mnogo vode, normalno je očekivati različite količine i vrste otpadnih voda - efluenta, koje postaju bitan i značajan opterećujući činilac. Kod procesa predobrade, odnosno pripreme, odstranjuju se razne nečistoće sa tekstila, skrobna sredstva, razni sapuni i druga pomoćna sredstva, koji kasnije završe u otpadnoj vodi. Ipak, najviše poteškoća stvaraju otpadne vode koje nose sa sobom velike količine boje, korišćene za bojenje tekstilnih materijala. Zaostala boja je važan faktor, kada se radi o bezbednosti otpadne vode, pre njenog ispuštanja u vodene tokove. Osim estetskog problema, najveća briga vezuje se za ometanje fotosinteze vodenih biljaka i značajan porast bakterija do nivoa nedovoljne biološke degradacije, što za posledicu ima remećenje ekološke ravnoteže. Boje mogu prouzrokovati veći broj problema jer mogu imati akutne i/ili hronične efekte na organizmima, u zavisnosti od vremena izloženosti i koncentracije boje. Osim toga, boje se odlikuju dovoljnom stabilnošću na svetlost, kao i otpornošću prema oksidacionim agensima [10-12].

Pored prisustva boje u efluentu, u tekstilnoj industriji se beleži i prisustvo velikih koncentracija soli i različitih površinski aktivnih materija. Takođe se mogu naći i razna mastila, čvrsti lakovi na bazi vode ili lateksa koji ne sadrže organske rastvarače, teški metali, razni deterdženti, omekšivači i dr. [12].

Sredstva, koja u većoj meri zagađuju čovekovu okolinu u procesu pranja, jesu dodaci koje sadrži rastvor za pranje: sapuni, tenzidi, fosfati, kompleksi, stvaraoci kompleksa i drugo. Što se tiče postupka pripreme kod pranja, najčešći i najveći deo otpadne vode čine vlakna, ulja, masti, voskovi, mineralna ulja, šlihta na bazi skroba, polivinilalkohola (PVA), poliakrilata i dr..

Otpadna voda - efluent koji je nastao nakon postupka oplemenjivanja materijala karakteriše se prisustvom boje i sredstva za optičko beljenje, zatim sredstva za pranje, zgušnjivača, fenol difenil derivata - kerijera, aromatičnih jedinjenja, kao i prisustvom pentahlorfenola - sredstva protiv truljenja [13-15].

U tabeli 1 je vidljivo da do najznačajnijih zagađenja dolazi u prvim fazama procesa, tj. kod pranja i iskuvavanja pamuka, odnosno valjanja vune.

Tab. 1 Zagađane vode u procesima oplemenjivanja tekstila [16-18]

Tehnološki proces oplemenjivanja tekstila	HPK (mg O₂/dm³)	BPK (mg O₂/ dm³)
Pamuk		
Pranje	3000 - 6000	4000 - 6000
Iskuvavanje	8000 - 14000	7000 - 12000
Beljenje	800 - 1200	80 - 150
Optičko beljenje	7 - 50	10 - 70
Mercerizacija	400 - 1600	300 - 1400
Bojenje	≈ 1200	≈ 1000
Štampanje	100 - 300	100 - 300
Ispiranje	1000 - 2000	= 2000
Vuna		
Pranje sirove vune	≈ 22000	42000
Valjanje	4000 - 24000	6000 - 43000
Karbonizacija	200 - 500	200 - 700
Bojenje	200 - 4000	500 - 5000

Vizuelno najuočljivije zagađenje uzrokovano je bojama, a prema literaturi oko 10 % boja pripada grupi opasnih za zdravlje. Neke od otrovnih tekstilnih boja, sa vrednostima za srednju smrtonosnu dozu (LD₅₀), prikazane su u tab. 2.

Tab. 2 LD₅₀ vrednosti nekih tekstilnih boja [18]

Indeks boje		LD₅₀ mg/kg
Naziv boje	Broj	
Acid Orange 156	26501	120 - 200
Acid Orange 165	28682	60
Basic Blue 3	51004	100
Basic Blue 7	42595	100
Basic Blue 81	42598	205
Basic Red 12	48070	25 - 31
Basic Yellow 21	48060	171
Azoic Diazo Comp. 20	37175	49
Azoic Diazo Comp. 24	37155	70
Azoic Diazo Comp. 41	37165	115

2. Boje za tekstil kao potencijalni zagađivači

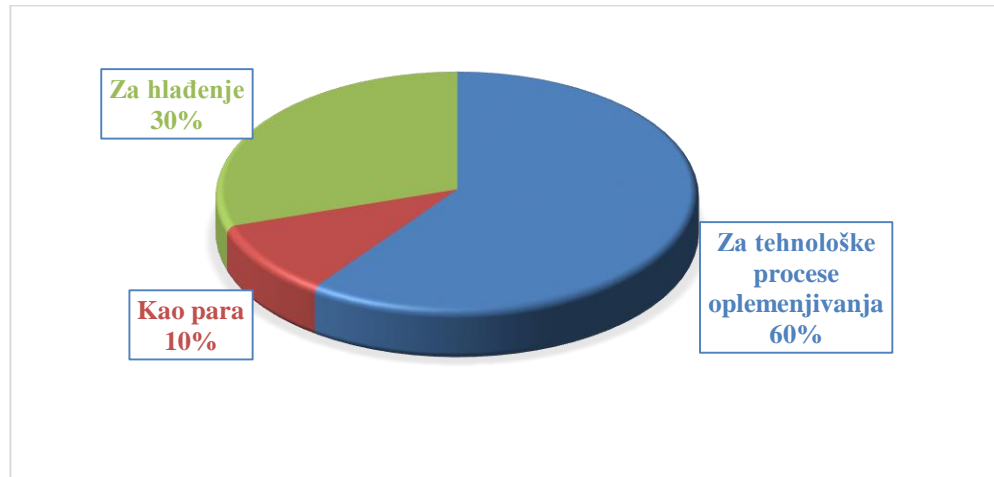
Kada se vlakno potopi u rastvor boje, molekuli se adsorbuju na spoljašnju površnu vlakana a zatim difunduju kroz međuprostore kao i duž kapilarnih kanala kroz makromolekulske formacije nabubrelih fibrila. Pošto je ukupna površina vlakna veća od spoljašnje površine, molekuli boje se brže adsorbuju u toku bojenja nego koloidne čestice. Kako se, međutim, zbog toga remeti dinamička ravnoteža rastvora to se agregati boje razlažu na molekule odnosno jone i ponovo uspostavlja ravnoteža u rastvoru. Adsorpcioni proces se nastavlja do momenta dok se ne uspostavi ravnoteža između koncentracije boje u rastvoru i koncentracije boje na vlaknu. Ovaj moment ravnoteže karakteriše potpunu penetraciju boje u vlaknasti materijal.

Zbog ekoloških razloga u procesima bojenja i štampanja načinjene su najveće promene. Mnogi postupci koji su se ranije masovno primenjivani su zabranjeni ili se danas samo ograničeno izvode i primenjuju. Zabranjena je upotreba nekih pomoćnih sredstava i boja, a razvijaju se novi tipovi boja s povoljnijim ekološkim svojstvima. Poseban problem su boje koje sadrže jone teških metala ili se soli teških metala upotrebljavaju u naknadnim obradama [19].

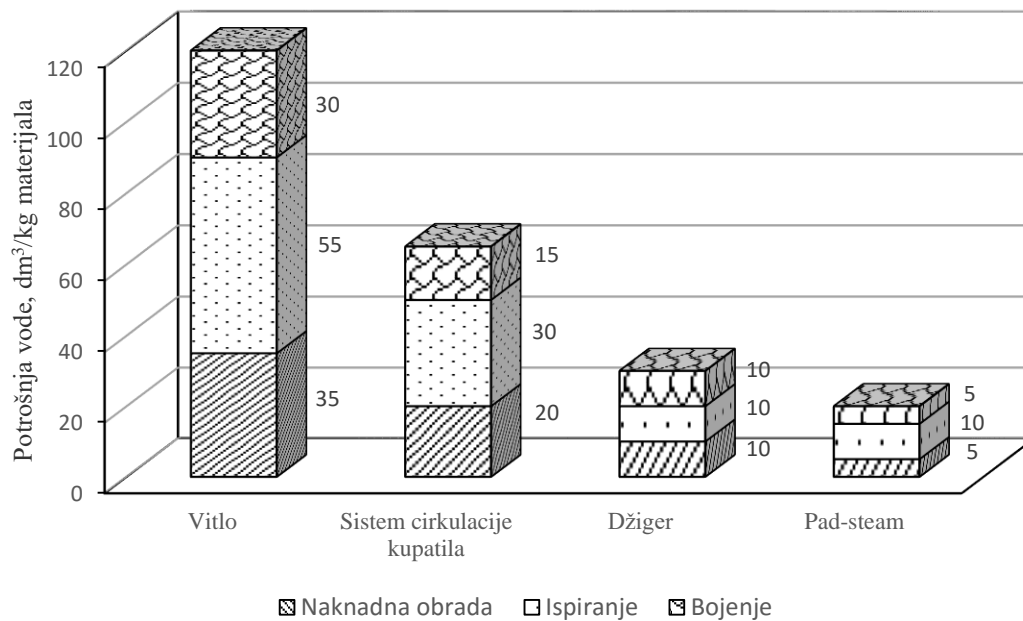
Primeru radi, od starijih obrada koje su se masovno izvodile napušteni su naknadna obrada direktnih boja za povećanje postojanosti na svetlo i na pranje sa bakarnim sulfatom ili kalijum bihromatom [19]. Za takvu završnu obradu naročito su povoljne boje koje u svojim molekulama sadrže hidroksilne i karboksilne grupe. Danas se umesto metalnih soli za povećanje postojanosti direktnih boja na vlaknu upotrebljavaju specijalna sredstva za fiksiranje, najčešće katjonaktivna jedinjenja koja se vežu na anjonaktivni molekul boja čineći ga nerastvorljivim. Često je takva obrada povezana i s blagom promenom nijanse obojenja.

Budući da se 60 % vode u oplemenjivanju tekstila koristi kao medijum za tehnološke procese, sl. 1, znatne dugoročne uštede mogu se postići pravilnim odabirom i vođenjem postupaka oplemenjivanja, izborom mašina i ulaganjem u nove tehnologije, npr. kod bojenja direktnim bojama, sl. 2.

Praćenjem potrošnje vode za svaki pojedini uređaj doprinosi se ekonomskom načinu razmišljanja, čime bi se osim uštede vode postigla i ušteta energije potrebne za rad pumpi, grejanje vode i dr. [20].



Sl. 1 Potrošnja vode u tekstilnoj industriji [19]



Sl. 2 Potrošnja vode za bojenje pamuka supstantivnim (direktnim) bojama [20]

Vrlo veliko značenje za bojenje vune imale su hromne i metalkompleksne boje. Tu se boja veže na vlakno preko kompleksno vezanog jona teškog metala i sulfo grupe [20]. Postojanosti ovih obojenja su visoke i lako se postižu duboki tonovi. Međutim, u tim se postupcima upotrebljava srazmerno velika količina jona teških metala koji zagađuju otpadne vode. Posebno to važi za bojenje hromnim bojama tako da se ona uprkos visokim postojanostima sve manje upotrebljavaju i praktično su kod nas izašla iz upotrebe, osim hrom crne, jer se tako čisti i duboki crni tonovi ne mogu postići nijednom drugom bojom.

Umesto metalkompleksnih boja 1:1, gde se na jedan molekul boje veže jedan jon teškog metala, upotrebljavaju se metalkompleksne boje 1:2. Tu se smanjuje količina metalnog jona jer se na jedan jon metala vežu dva molekula boje. Bitno je da se proces vodi tako da se što više boje veže na vunu i time smanji količina teških metala koja dospeva u otpadnu vodu. Razrađena je i paleta boja koja sadrži metalkompleksne 1:2 i reaktivne boje s istim bojenim svojstvima. Iskorišćenje boje iz ove palete je preko 90 % pa se time ispušta relativno malo boje u otpadne vode [20].

Donete su stroge mere za primenu boja sa teškim metalima jer zagađuju otpadne vode i mogu već u malim količinama štetno delovati na ljudsko zdravlje. Naročito niske maksimalne koncentracije dozvoljene su prema *Oko-TEX* standardu. Poznato je da se tekstilije s oznakom *Oko-TEX* prodaju po višoj ceni i imaju bolju prođu od ostalih tekstilija [21]. Krajem 1950-ih i 1960-im godinama uvedene su u primenu reaktivne boje. Prednost ovih boja bila je u tome što se hemijski vezuju za vlakna, supstitucijom ili adicijom. Međutim, kod reaktivnih boja za celulozna vlakna dolazilo je na aktivnim grupama i do konkurentne reakcije s vodom (hidrolize), tako da je veliki deo boje ostao nevezan na vlakno i neiskorišćen u banji. Da bi se to smanjilo dodavane su velike količine soli koje su boju potiskivale na vlakno, što ipak nije bilo dovoljno. Deo boje koji je ostao nevezan trebalo je isprati velikim količinama vode, a osim toga molekule nevezane boje, posebno one koje imaju dve reaktivne grupe, sadrže još i slobodne aktivne grupe. Kako su te grupe najčešće halogenidi, to uzrokuje povećanje AOX vrednosti u otpadnim vodama, često prelazeći dozvoljenu granicu [22]. Problem je rešen pronalaskom bifunkcionalnih reaktivnih boja, koje u istoj molekuli imaju različite hemijski reaktivne grupe od kojih jedna reaguje adicijom, a druga supstitucijom. Primer za to su vinilsulfonski reaktivni sistemi preko kojih se boja veže na hidroksilnu grupu celuloznog vlakna nukleofilnom adicijom, i difluoropirimidinski sistem gde se boja veže na celulozu nukleofilnom supstitucijom.

Bojenjem bojom koja u istom molekulu sadrži grupe koje reaguju po dva različita mehanizma postiže se povećano iskorišćenje boje, oko 90 %, pa i više. Smanjuje se i količina potrebne soli pri bojenju. Količine vode za ispiranje se smanjuju, postupak se skraćuje, istovremeno se smanjuje zagađenje okoline, a otpadne vode sadrže manje boje i soli [22]. Za bojenje sintetičkih vlakana primenjuje se nerastvorna disperzna boja koja tokom procesa prodire u vlakno. Prodor molekula boje u hidrofobno sintetičko vlakno, naročito poliestersko, olakšava se ukoliko je vlakno omekšano i nabubrelo, što se postiže bojenjem postupkom iscrpljenja na temperaturi ključanja uz dodatak kerijera. Oni razmiču lance polimera i oslobađaju prostor molekulama disperzne boje. Kao toksični ili potencijalno toksični sistemi, kerijeri su (po hemijskom sastavu fenoli, amini, aromatični ugljikovodici, ketoni i dr.) postepeno izbačeni iz upotrebe te se prešlo na novi postupak bojenja na visokim temperaturama (VT) od 120 do 130°C.

Ovim se postupkom dobijaju dublji tonovi i bolje postojanosti obojenja, a prisutnost kerijera nije nužna. Kerijeri su se zadržali u primeni jedino kod bojenja mešavina poliestra sa vunanim vlaknima, kada se boji na temperaturama do 110°C. Uvedena je nova generacija kerijera, tzv. ekokerijeri koji se smeju upotrebljavati.

Manje količine kerijera, posebno hloraromatični sistemi, ponekad se primenjuju kod VT postupka bojenja kao garancija za postizanje egalnog obojenja. Utvrđeno je da su oni i u manjim količinama otrovni za ribe i druge organizme u vodi, pa je zbog toga njihova upotreba zabranjena [21]. Posebno pitanje primene azo boje je jedna od najvećih tema rasprave u tekstilnoj i odevnoj industriji. Ove boje imaju vrlo dobre postojanosti i široko se primenjuju u industriji. Međutim, nađeno je da se u nekim azo bojama, u određenim okolnostima, azo grupa može razgraditi tako da stvara štetne aromatične amine. Za neke od ovih amina dokazano je da su kancerogeni, a za neke se sumnja da su potencijalno kancerogeni. Zbog toga je primena onih azo boja, koje bi mogle osloboditi takve amine, zabranjena ili ograničena.

Slični propisi važe i za primenu svih tipova boja u tekstilnoj štampi. U štampanju se dodatno pokušava izbeći ili barem smanjiti potreba za dodavanjem uree u zgušćivača, jer se smatra da i ona može štetno delovati na okolinu. U Nemačkoj se od kraja 1980-ih godina sistemski donose propisi koji nalažu da za svaku hemikaliju ili boju bude navedeno kako ona može delovati na okolinu i kolika je eventualna toksičnost. Sve to mora biti navedeno kao pogonsko upustvo u formularu s podacima o sigurnosti. Posebno se pazi na zaštitu od zagađenja vazduha i voda.

3. Prečišćavanje otpadne vode

Razvoj novih sistema za prečišćavanje vode, kao i usavršavanje postojećih, u bliskoj je vezi sa industrijskim i tehnološkim razvojem. Cilj svake metode ili postupka za prečišćavanje je ukloniti štetne i toksične komponente. Sve je veći broj novih toksičnih supstanci, čiju koncentraciju treba smanjiti efikasnim i ekonomičnim postupcima. U tabeli 3 prikazani su neophodni parametri kvaliteta vode koja se može upotrebiti u tekstilnoj industriji. Takođe, kod prečišćavanja vode za ponovno korišćenje u tehnološkim procesima oplemenjivanja tekstila treba voditi računa o sugerisanim vrednostima kvaliteta vode koja će osigurati kvalitetan proces oplemenjivanja, tab. 4.

Tab. 3 Parametri kvaliteta prečišćene vode
koja se može upotrebiti u oplemenjivanju tekstila [21]

Parametar	Preporuka
Boja	vizualno bezbojna
Miris	bez mirisa
pH	6,5-7,5
Provodnost	maks. 1 mS/cm
Tvrdoća	maks. 5 °DH
HPK	maks. 100 mg/dm ³ O ₂
BPK	maks. 25 mg/dm ³ O ₂
Gvožđe	maks. 0,1 mg/dm ³
Bakar	maks. 0,005 mg/dm ³
Hrom	maks. 0,1 mg/dm ³
Mangan	maks. 0,05 mg/dm ³
Aluminijum	maks. 0,2 mg/dm ³
Lebdeće materije	vizualno nisu prisutne

Tab. 4 Minimalni kvalitet prečišćene vode koja se može reciklirati [22]

Parametar	Granična vrednost
Obojenje	adsorpcija < 0,01
pH	neutralno
Gvožđe	< 0,10 ppm
Hrom	< 0,10 ppm
Bakar	< 0,005 ppm
Aluminijum	< 0,20 ppm
Neorganske soli	< 500 mg/dm ³

Rešenje treba tražiti u primeni jednog ili kombinovanjem više postupaka fizičke, hemijske i biološke prirode. Pojedini postupci se ne isključuju, već se međusobno dopunjuju i na taj način čine kompleksnim sistem za prečišćavanje vode. Naravno da prioritet imaju prirodni postupci, odnosno prirodni načini uklanjanja zagađivača.

U fizičke, odnosno mehaničke postupke spadaju: filtracija, sedimentacija, centrifugiranje, destilacija, adsorpcija, aeracija, koncentrisanje i membranski separacioni procesi. Što se tiče hemijskih postupaka, tu su koagulacija, taloženje, flokulacija, oksidacija, jonska izmena, dezinfekcija i hemisorpcija. U biološke postupke se ubrajaju oksidacija i adsorpcija nižim biološkim vrstama [23-25].

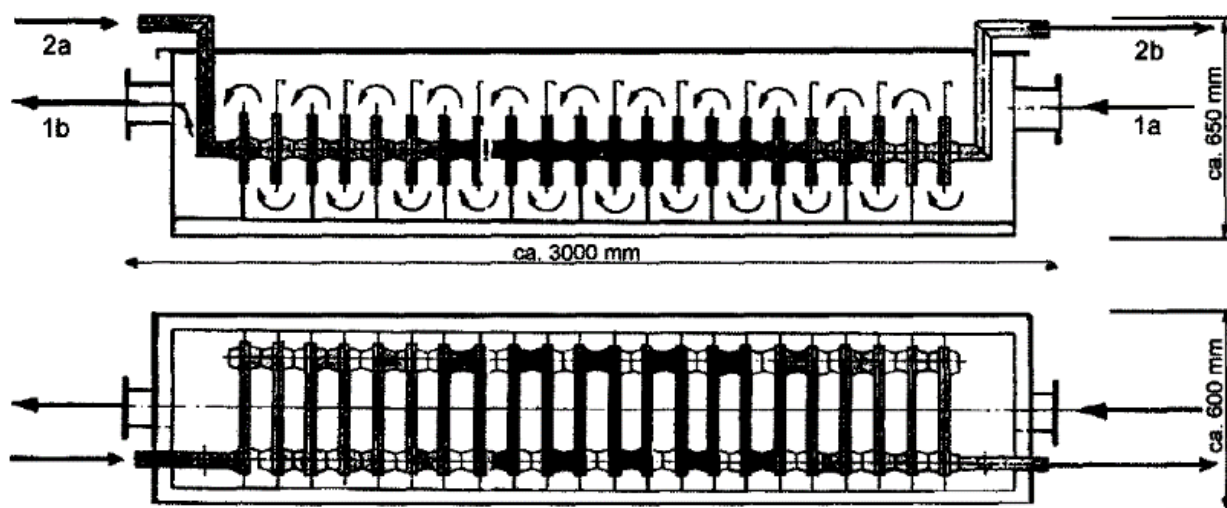
Isključiva podela na jedne ili druge postupke nije jasno izražena, pošto je svaki proces prečišćavanja praćen nekim dodatnim, tako da čini kombinaciju više njih, a sve u cilju što boljeg uklanjanja nečistoća.

Koji od ponuđenih postupaka će biti izabran, bilo kao samostalan ili u kombinaciji sa nekim dodatnim, zavisi od niza činilaca:

- porekla, kapaciteta i karakteristika vode koju treba prečistiti (rečna, industrijska, bunarska, izvorska, morska i dr.),
- podudarnosti različitih operacija i procesa,
- karakteristika zahteva za prečišćenu vodu, što je određeno standardima i propisima, odnosno zahtevima za prečišćenu vodu,
- stabilnosti, pouzdanosti i prilagodljivosti postupaka i
- ekonomskih uslova (oprema, energija, hemikalije i ostalo).

Savremene metode za obradu vode (sl. 3) obuhvataju fizičke i hemijske postupke, koji se primenjuju u nekoliko karakterističnih faza [26-27]:

- prethodna obrada vode (egalizacija sastava vode, gruba filtracija, površinsko uklanjanje ulja i masti, ujednačavanje protoka),
- primarna obrada (hemijsko - mehanički postupci: neutralizacija, oksidacija, flotacija, taloženje, postupci kojima se vrši korekcija pH vrednosti vode, uklanjanje suspendovanih čestica i uklanjanje neorganskih toksičnih supstanci),
- sekundarna obrada (aerobni i anaerobni postupci za prečišćavanje biorazgradivih organskih materija),
- tercijarna obrada (denitrifikacija, jonska izmena, adsorpcija, ultrafiltracija, reversna osmoza, kojom se uklanjaju joni, neprijatan miris, neodgovarajuća boja vode i bionerazgradive organske materije) i
- finalna dodatna obrada vode (dezinfekcija vode, hlorisanje, ozonizacija, UV – zračenje, kojim se smanjuje i sprečava razvoj patogene mikroflore).



Sl. 3 Rekuperativni protuvstrujni uređaj za povratno dobijanje toplote

1- otpadna voda: a) topla b) hladna; 2- sveža voda: a) hladna b) predgrejana [26]

Poseban aspekt je korišćenje relativno čistih otpadnih materijala za prečišćavanje štetnih i toksičnih zagađivača vode. To može biti: pepeo nastao sagorevanjem drveta ili uglja, koji se upotrebljava kao efikasan sorbent za uklanjanje arsena i teških metala iz otpadnih voda, zatim reciklirana vuna koja je modifikovana hitozanom i hladnom plazmom za uklanjanje boja, masti, ulja, jona olova i žive iz vode, potom hemisorpcioni filtri napravljeni od reciklirane hartije i celuloze za uklanjanje cijanida i arsena iz vode, kao i reciklirana tkanina (karbonizovana) ili impregnirana selektivnim agensima za uklanjanje masti i ulja, toksičnih molekula i jona iz vode [28].

Za prečišćavanje otpadnih voda koriste se sorbenti koji omogućavaju kontrolu sorpcionog i desorpcionog procesa. Prirodni sorbenti, kao što su glina, ilovača i pepeo, imaju malu specifičnu površinu čestica, reda $200 \text{ m}^2/\text{g}$, što je nedovoljno, a sorbenti na bazi granulisanog aktivnog uglja i sintetički sorbenti imaju površinu čestica i do $2000 \text{ m}^2/\text{g}$. Efekat adsorpcije na prečišćavanje otpadnih voda je izuzetan, pa se sorpcija primenjuje za završno fino prečišćavanje vode, npr. za uklanjanje deterdženata, fenola, fosfata, nitrata, hlora, supstanci koje povećavaju vrednost hemijske potrošnje kiseonika (HPK), teških metala, boje i mirisa [29, 30].

Kada se govori o tzv. tercijarnom tretmanu, onda se može reći da je njena glavna svrha uklanjanje boje i redukcija suspendovanih čvrstih čestica. Najčešće korišćene tehnike su: koagulacija - flokulacija, čiji su nedostaci dodatni troškovi za reagense i stvaranje nove količine mulja; ozonizacija ili ozonizacija praćena biološkom razgradnjom koja ima brojne prednosti, kao što su kompaktnost, visoka efikasnost, mala ili nikakva produkcija mulja, kada je ozon proizveden iz čistog kiseonika, višak kiseonika se vraća i reinjektuje u biološki aeracioni rezervoar, čime se smanjuje potrošnja energije prilikom aeracije [31].

Pregled metoda za prečišćavanje otpadnih voda prikazan je u tabeli 5. S obzirom na sve strože ekološke kriterijume na izbor metode prečišćavanja voda, prvenstveno se postavlja zahtev visoke efikasnosti. Međutim, da bi se osigurao zadovoljavajući i konstantan kvalitet vode potrebno je koristiti kombinacije ovih metoda [32, 33].

U tabeli 6 dat je pregled prednosti i nedostataka nekih od metoda prečišćavanja otpadnih voda bojačnica.

Tab. 5 Metode prečišćavanja vode [32]

Fizička razgradnja	Hemijska razgradnja	Fizičko-hemijska razgradnja	Biološka razgradnja
Taloženje	Neutralizacija	Koagulacija / flokulacija	Aerobna razgradnja
Filtracija	Jonska razmena	Aeracija	Razgradnja pomoću aktivnog mulja
Termička obrada	Oksidacija	Filtracija aktivnim ugljem	Anaerobna razgradnja
Adsorpcija	Redukcija	Obrada penom	Razgradnja pomoću gljivica
Smrzavanje	Katalitička razgradnja	Ekstrakcija	-
-	-	Spaljivanje	
		Osmoza	
		Elektroliza	

Tab. 6 Prednosti i nedostaci nekih od metoda za prečišćavanje otpadnih obojenih voda [33]

Metoda	Prednosti	Nedostaci
Fenton reagens	Dobro obezbojavanje rastvorljivih i nerastvorljivih boja	Stvaranje velike količine taloga
Ozoniranje	Primena u gasovitom stanju – nema zavisnosti od zapremine	Kratko vreme poluraspada ozona (20 min)
UV/H ₂ O ₂	Nema taloga	Stvaranje nusprodukata (metala, neorganskih kiselina, organskih aldehida i organskih kiselina i dr.)
Elektrohemijska razgradnja	Razgradni produkti nisu toksični	Visoka cena
Aktivni ugalj	Dobro uklanjanje svih vrsta boja	Visoka cena
Usitnjeno drvo	Veliki sorpcijski kapacitet (posebno za kisele boje)	Dugo vreme
Silika gel	Efikasan za uklanjanje baznih boja	Prpratne reakcije onemogućavaju komercijalnu primenu
Filtracija kroz membrane	Uklanjanje svih vrsta boja	Stvaranje velike količine taloga
Jonska izmena	Regeneracija - nema gubitka adsorbenta	Nije efikasna za sve vrste boja
Iradiacija	Efikasna oksidacija u laboratorijskim uslovima	Zahteva veliku količinu rastvorenog O ₂
Koagulacija/flokulacija	Ekonomska opravdanost	Stvaranje taloga

4. Adsorpcioni procesi

Adsorpcija, u najširem smislu, označava promenu koncentracije neke od komponenata na graničnoj površini faza heterogenog sistema. Do pojave adsorpcije dolazi spontano, što znači da će se na granici faza adsorbovati one komponente sistema čijim prisustvom se smanjuje specifična površinska energija sistema.

U zavisnosti od agregatnog stanja faza heterogenog sistema može doći do adsorpcije na granici sledećih faza:

- a) čvrsto/gas,
- b) čvrsto/tečnost,
- c) tečnost/gas, kao i
- d) tečnost/tečnost, u slučaju kada se dve tečnosti ne mešaju.

Faza na čijoj površini dolazi do povećanja koncentracije neke od komponenata, naziva se adsorbent, a komponenta koja se adsorbuje - adsorbat. Dobri adsorbenti su čvrste supstance, sa jako razvijenom površinom (u nekim slučajevima i preko 10^6 m²/kg), kao što su: aktivni ugalj, silika-gel, aluminijum oksid itd., tabela 7.

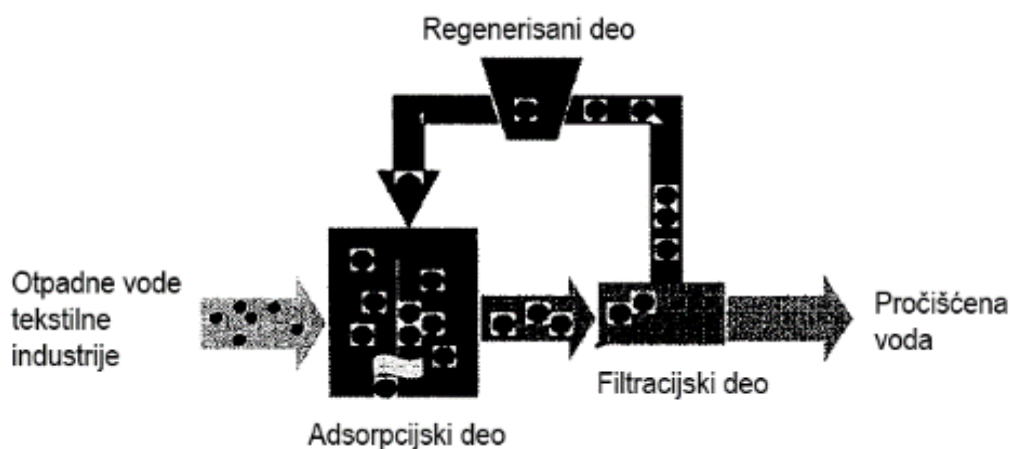
Tab. 7 Efekat adsorpcije različitih materijala – adsorbenata [34]

Vrsta adsorbenta	Izmereni maksimalni efekat adsorpcije (mg/g)
Aktivni ugalj	100 - 250
Bentonit	10 - 50
Titandioksid	10 - 35
Zeolit	5 - 10
Organske smole	5 - 15

Adsorpcija na granici faza čvrsto/tečno i čvrsto/gas, u zavisnosti od karaktera veza koje se uspostavljaju između adsorbenta i adsorbata, može biti fizička ili hemijska. Fizička adsorpcija nastaje kao posledica vezivanja adsorbata za adsorbent privlačnim silama, kao što su *van der Waals*-ove sile i vodonični mostovi. Količina adsorbovane supstance, koja u ovome slučaju može da se adsorbuje i u više molekulskih slojeva, opada sa porastom temperature [34].

Kod hemijske adsorpcije ili hemisorpcije, adsorbat se veže hemijskim vezama, koje mogu da budu kovalentnog, jonskog ili koordinacionog tipa. U poređenju sa fizičkom adsorpcijom, hemijska adsorpcija se, po pravilu, odigrava sporo i najčešće je nepovratan proces. Usled vezivanja adsorbata za adsorbent hemijskim vezama, pri hemisorpciji dolazi do formiranja monomolekulskog sloja [34, 35].

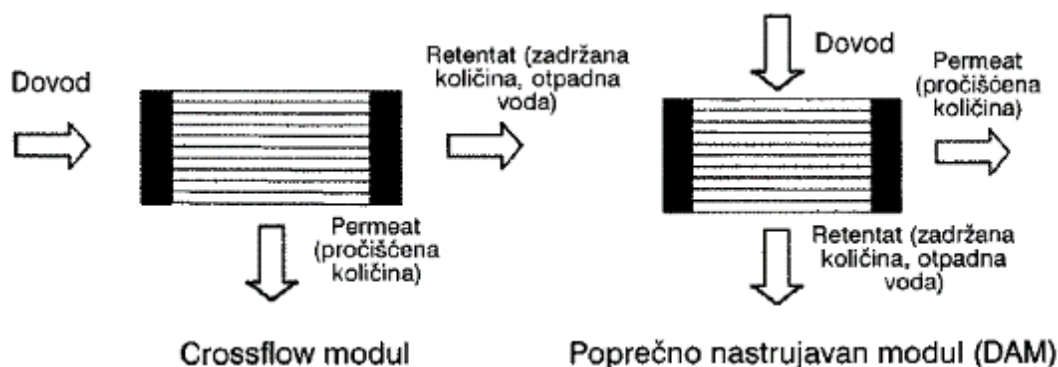
Interesantan je primer postupka prečišćavanja sa oznakom MAAS, koji je kombinacija dve tehnologije čišćenja, adsorpcije i membranske filtracije. Obe tehnike su potpuno integrisane. Načelo je prikazano na sl. 4. Otpadnoj vodi, koja sadrži boju, dodaju se adsorpcijske čestice u količini 5 do 10 %, nakon čega se sve pomeša. Polazeći od koncentracije boja od nekoliko mg/dm^3 razmera između zapremine otpadne vode i adsorpcijskog sredstva iznosi oko 50 : 1. Nakon toga se mešavina otpadne vode i čestica vodi kroz mikrofiltracijsku membranu gde se čestice opterećene bojama i drugim nečistoćama odvajaju od prečišćene vode. Adsorpcijske čestice se odmah regenerišu i opet se uvode u sistem. Upotrebom malih šestica (20 do 80 μm) vreme reakcije je vrlo kratko, ali je potrebna fina filtracija, odnosno mikrofiltracija kako bi se čestice odstranile iz otpadne vode. Odstranjivanjem adsorpcijskih čestica odstranjuju se i druge nerastvorene nečistoće. One se delimično razgrađuju kod regeneracije [32].



Sl. 4 Načelo MAAS postupka prečišćavanja otpadnih voda [32]

Kod pilot eksperimenta za prečišćavanje, opробan je novi koncept modula, poprečno nastrujavani modul, čime su postignuti vrlo dobri rezultati. Najbitnija razlika između DAM modula i normalnog *Crossflow* modula je vrsta nastrujavanja. Kod normalnog modula se tečnost vodi duž membrane i prečišćena tečnost otiče sa strane.

Kod DAM modula nastrujavanje se odvija vertikalno na membranu, sl. 5. Pomoću DAM modula je kod transmembranskog pritiska od 0,1 do 0,2 bar u toku vremena izmeren prilično konstantan protok od više od $500 \text{ dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$. Kod neznatnog zagađenja mala brzina nastrujavanja (0,1 m/s) je važna prednost. Budući da je izrada pouzdanog DAM modula za primenu u praksi u ovoj fazi donosila probleme, najveći deo istraživanja izveden je s normalnim *Crossflow* modulom [32].



Sl. 5 Šematski prikaz načela DAM modula i "normalnog" nastrujavanog modula *Crossflow* [32]

4.1 Primeri prečišćavanja otpadne vode postupkom adsorpcije

Ima mnogo primera u istraživačkoj praksi koji objašnjavaju adsorpcione procese otpadnih obojenih rastvora različitih tekstilnih boja. Interesantna je sposobnost adsorpcije tri reaktivne komercijalne boje, Remazol Brilliant Blue (RB), Remazol Red 133 (RR) i Rifacion Yellow HED (RY) pomoću letećeg pepela (FA), kao adsorbenta iz vodenih rastvora [36]. Efekti početne koncentracije boje, pH, veličina čestica i uticaj temperature u ravnotežnim uslovima, takođe su bili istraživani. *Langmuir*-ova i *Freundlich*-ova adsorpciona izoterma su bili analizirani kao i termodinamički parametri. Pokazalo se da FA ima potencijal da deluje kao adsorbent za uklanjanje RB, RR i RY reaktivnih boja iz vodenih rastvora. Efekti inicijalnih koncentracija boja i pH vrednosti na uklanjanje reaktivnih boja su određeni eksperimentalnim podacima, matematički opisani pomoću unutar-čestičnog i difuzionog modela spoljašnjeg prenosa mase. Eksperimentalni podaci su pokazali sklad sa adsorpcionim procesom, sa brzinom uklanjanja zavisnog i od unutar-čestične i difuzije spoljašnjeg prenosa mase. Adsorpcioni podaci dobro su se slagali sa *Langmuir* i *Freundlich* adsorpcionim izotermnim modelima. Adsorpcija reaktivnih boja povećavala se sa smanjenjem veličine čestica; termodinamički parametri su otkrili da je adsorpcija boja endotermna u prirodi; pozitivna vrednosti ΔH pokazuje da je adsorpcija povoljna na višoj temperaturi uz eventualnu pojavu hemisorpcije.

U radu *Xin i Huili*-ja [37] određene su i ocenjene performanse pepela obloženog česticama hitozana (FCCP) korišćenog za obradu otpadne vode iz bojenja i štampanja. Uticaj pH, vremena mešanja, vremena taloženja i temperature na uklanjanje boje, COD i mutnoća određeni su prema standardnim metodama. Usled flokulacije i helacije hitozana kao i zbog velike razvijene površine i fizičke adsorpcije pepela, FCCP je pokazao prednost kada se uporedi sa hitozanom ili nativnim pepelom. Rezultati pokazuju da FCCP ima potencijal za upotrebu kod obrade otpadnih voda posle štampanja i bojenja, pokazujući mnoge prednosti kao što su smanjeni uticaj na zagađenje, povećana efikasnost i smanjeni troškovi. Novo sredstvo je omogućilo efikasnu obradu otpadnih voda i pružilo mnoge prednosti koje obuhvataju jaku absorpciju, veliku brzinu reakcije i dobru flokulaciju. Optimalni parametri su određeni: FCCP (maseni odnos hitozana prema pepelu 1:6) količina 4 g/dm³; temperatura 35°C; pH 4; vreme mešanja 20 min; vreme taloženja 5 h.

Cilj rada *Isa i sar.* [38] bila je da se proceni pogodnost korišćenog pepela palme za adsorpciju disperznih boja. Istraživan je uticaj pH, početne koncentracije boje i vremena agitacije na adsorpciju disperznih boja na pepelu. Testirana je primenljivost modela *Langmuir*-ove i *Freundlich*-ove izoterme. Eksperimentalni podaci su analizirani pomoću adsorpcionih modela kinetike pseudo prvog i drugog reda i izračunate su kinetičke konstante. U istraživanjima izvedenim u laboratoriji, pokazalo se da je palmin pepeo efikasan za adsorpciju korišćene disperzne crvene i plave boje iz vodenog rastvora. Niska pH više odgovara adsorpciji, što se objašnjava prisustvom viška pozitivnog naelektrisanja na njegovoj površini. Postiže se preko 99 % uklanjanja za obe boje pri pH 2. Potrebna niska pH će imati uticaj na cenu rada u praksi, ali sam adsorbent (pepeo) je praktično besplatan. Količina adsorbovane disperzne boje raste sa porastom vremena kontakta i početne koncentracije boje. Ravnotežno vreme za obe boje je 60 min, adsorpcija se može opisati *Langmuir*-ovim i *Freundlich*-ovim izotermama. Adsorpciona kinetika prati model pseudo drugog reda.

Istraživač *Crini* [39] razmatra tehničku izvodljivost primene raznih nekonvencionalnih jeftinih adsorbenata za uklanjanje boje iz zagađene vode. Osnovni cilj ovog pregleda je da se obezbedi rezime najnovijih informacija koje se tiču upotrebe jeftinih materijala za adsorbente. Zbog toga je data široka lista adsorbenata iz literature. Pregled predstavlja kritičku analizu ovih materijala, opisuje njihove karakteristike, prednosti i ograničenja uz diskusiju o raznim mehanizmima. Jeftini, lokalno dostupni i efektivni materijali mogu se koristiti umesto komercijalnog aktivnog ugljenika za uklanjanje boja iz vodenih rastvora. Iz ovog pregleda, naročito su adsorbenti na bazi hitozana pokazali izuzetnu sposobnost za uklanjanje određenih boja u poređenju sa aktivnim ugljenikom.

Ipak, uprkos brojnim objavljenim radovima o jeftinim adsorbentima, za sada postoji malo informacija koje sadrže potpunu studiju o upoređenju adsorbenata. Mada je mnogo toga ostvareno, neophodno je još mnogo radova da bi se predvideo efekat adsorpcionih procesa za uklanjanje boja iz realnih industrijskih otpadnih voda.

U svom istraživanju se Hameed [40] bavi biljkom jackfruit – *Artocarpus heterophyllus* L radi učešća u procesima prečišćavanja otpadnih obojenih voda. U pitanju je vrsta porodice dudinja (moraceae) i uzgaja se na Tajlandu, u Indoneziji, Mjanmaru, Indiji, Filipinima i u Maleziji. Jackfruit obično dostiže težinu od 10 - 25 kg kada sazri. Veliki jackfruit može da dostigne težinu i do 50 kg. Oko 50 % voća sastoji se od kore ili ljuske kao i od cvetnih delova koji predstavljaju vredan otpad zato što su vlaknaste strukture. Kora jackfruta nema nikakvu ekonomsku vrednost i obično predstavlja jako veliki problem kada je u pitanju odlaganje ovog otpada. Samim tim korišćenje kore jackfruta kao jeftinog adsorbenta, povećava ekonomsku vrednost ovog otpada i redukuje problem odlaganja otpada. Cilj studije je istraživanje potencijalnog korišćenja kore jackfruta, kao adsorbenta, u svrhu uklanjanja metilenske plave boje iz vodenog rastvora. Količina boje u procesu adsorpcije varira sa početnom koncentracijom boje i vremenom. *Langmuir*-ova izoterma adsorpcije predstavlja najbolju moguću kompatibilnost sa eksperimentalnim podacima i maksimalnim adsorpcionim kapacitetom od 285,713 mg/g. Kinetika adsorpcija može biti analizirana putem modela pseudo-II reda. Rezultati potvrđuju da jackfruit ima potencijala za uklanjanje metilenske plave boje iz vodenog rastvora.

U radu Deng i sar. [41] pamučna stabljika je hemijski aktivirana sa KOH i K₂CO₃ koristeći mikrotalase kao energiju zagrevanja radi dobijanja aktivnog uglja (AC). Uticaji odnosa impregnacije, snage zračenja i vremena zračenja na jodni broj adsorpcije na AC bili su sistematski ispitani. Vreme zračenja je bio faktor sa najvećim uticajem na kapacitet adsorpcije, snaga zračenja je bila najznačajniji faktor koji je uticao na kapacitet adsorpcije. Spoljašnja površina hemijski modifikovanog AC bile su pune šupljina nasuprot sirovom uzorku. Hemijska aktivacija je mogla da razvije kako mikroporoznost tako i mezoporoznost. Kada je kao sredstvo aktivacije korišćen KOH, stvorena je velika količina mikropora i nešto mezopora. Ipak, kod korišćenja K₂CO₃, stvoren je nešto veći broj mezopora. Ravnotežni podaci adsorpcije su se dobro uklapali u *Langmuir*-ovu izotermu. Maksimalni kapacitet adsorpcije na aktivnom uglju bio je 294,12 mg/g. U poređenju sa konvencionalnim, mikrotalase zagrevanje je skratilo vreme obrade i smanjilo utrošak KOH. Hemijska aktivacija je formirala različitu funkcionalnost na površini aktivnih ugljeva kod oba procesa.

Pepeo, nastao kao rezultat sagorevanja uglja, predstavlja otpad koji se može iskoristiti u prečišćavanju otpadnih voda za uklanjanje boja i teških metala metodom adsorpcije. Leteći pepeo klase "F", sakupljen u Centralnoj termoelektrani Brašov (Rumunija), korišćen je za dobijanje novog supstrata sa većim kapacitetom adsorpcije boja i teških metala iz otpadnih voda [42]. Novi materijal je dobijen iz modifikovanog letećeg pepela pomoću NaOH i katjonskim surfaktantom. Vreme kontakta, optimalna količina supstrata i pH su optimizovani za postizanje maksimalne efikasnosti u adsorpcionom procesu. Optimizovani adsorpcioni parametri su dalje korišćeni u termodinamičkim i kinetičkim studijama adsorpcionog procesa.

Rezultati pokazuju da nova nano-supstrat jedinjenja modifikovana letećim pepelom mogu biti upotrebljena kao efikasan i ekonomičan adsorbent za simultano uklanjanje boja i teških metala, a prečišćena voda odgovara propisanim uslovima izlivanja.

Fokus istraživanja *Tavliev* i sar. [43] je studija o kinetičkoj adsorpciji boje Brilliant green (BG) na pepelu od ljuski belog pirinča iz vodenog rastvora. Istraživanje je izvršeno u temperaturnom intervalu 17 – 47°C u 10 koraka i u koncentracionom opsegu 3 – 100 mg/dm³. Sprovedena je serija studija sa ciljem da se odredi optimalna količina adsorbenta i vreme potrebno da se dostigne adsorpciona ravnoteža pri svakoj temperaturi. Proučavan je efekat početne koncentracije BG (bez podešene pH), kao i efekat temperature. Nađeno je da maksimalni kapacitet adsorpcije, pri temperaturi 47°C, iznosi 85,56 mg/g. Analizirani su adsorpciono kinetički podaci, uz pomoć nekoliko kinetičkih modela: jednačina pseudo - prvog reda, jednačina pseudo - drugog reda, *Elovich*-eva jednačina, difuziono - hemisorpcioni process i *Boyd*-ov model. Utvrđeno je da adsorpcionom procesu odgovara kinetički model jednačine pseudo – drugog reda. Na osnovu konstanti brzina dobijenih po ovom modelu korišćenjem *Arrhenius*-ove i *Eyring*-ove jednačine, određeni su aktivacioni parametri - energija aktivacije (50,04 kJ/mol), promena entropije (-318,31 J/mol·K), entalpija (-47,50 kJ/mol) i *Gibbs* slobodna energija (opseg 44,81 – 54,36 kJ/mol) za formiranje aktiviranog kompleksa iz reagenasa.

Geopolimer sintetizovan alkalno aktiviranim letećim pepelom u početku je korišćen kao fotokatalizator za degradaciju boje Methylene blue (MB) iz otpadnih voda [44]. Geopolimer se sastoji od nano čestica, čija je prosečna veličina oko 50 nm. Više od 90 % zapremine pora u geopolimeru na bazi letećeg pepela je pretežno centralizovano u porama čija je veličina u opsegu 17 – 700 nm. Efikasnost degradacije boje MB geopolimerom na bazi letećeg pepela, kao katalizatorom, bila je 92,79 % sa UV zračenjem zbog sinergetičkog efekta adsorpcije i fotokatalitičkog poluprovodnika. Jednačine pseudo – prvog i pseudo – drugog reda, kao i model difuzije unutar čestica, korišćeni su u korelaciji analize kinetičke adsorpcije boje MB. Eksperimentom dobijeni podaci najviše su odgovarali jednačini pseudo - drugog reda u oba slučaja - sa i bez UV zračenja. Proces difuzije unutar čestica ne određuje brzinu hemijske reakcije. Fotokatalitička degradacija boje MB u rastvoru odgovara kinetičkoj reakciji trećeg reda.

U svom radu, *Yagub* i sar. [45] predstavili su dosadašnji razvoj primene adsorpcije u uklanjanju boja iz vodenih rastvora. Ovaj pregledni članak daje iscrpan izbor literature o bojama, njihovoj klasifikaciji i toksičnosti, različitim tretmanima i karakteristikama adsorpcije boja od strane raznih adsorbenata. Jedan od ciljeva ovog članka je sistematizacija/organizacija razbacanih informacija o različitim aspektima širokog ranga potencijalno efikasnih adsorbenata u uklanjanju boja.

Sastavljena je duža lista različitih adsorbenata, poput prirodnih materijala, otpadnih industrijskih materijala, sekundarnih poljoprivrednih proizvoda i aktivnog uglja zasnovanog na biomasi. Uklanjanje boje adsorpcijom, korišćenjem ekonomičnih alternativnih adsorbenata, zahtevna je oblast jer pruža dvostruku korist, tj. prečišćavanje vode i upravljanje otpadom.

Dalje, aktivni ugalj iz biomase predstavlja efikasnu i ekonomičnu zamenu za neobnovljivi granulirani aktivni ugalj, uz pretpostavku da ima sličnu ili bolju efikasnost adsorpcije. Takođe, predstavljena je i efikasnost raznih adsorbentata u zavisnosti od različitih fizičko - hemijskih parametara i komparacija njihovih kapaciteta adsorpcije. Uključeni su razni faktori adsorpcije - pH rastvora, početna koncentracija boje, količina adsorbenta i temperatura. Takođe, prikazana je i primena raznih kinetičkih i izotermnih modela za uklanjanje boja. Zaključci su preuzeti iz korišćene literature i predloženo je nekoliko sugestija za dalje istraživanje.

Leteći pepeo je nus produkt sagorevanja uglja u termoelektranama. Banerjee i sar. [46] istražuju primenu aktivnog letećeg pepela u uklanjanju toksične boje Methylene blue (MB) iz vodenog rastvora. Karakterizacija adsorbenta je izvedena uz pomoć fluorescentnih X-zraka (XRF), defraktometra X-zraka, spektrometra sa infracrvenom *Fourier*-ovom transformacijom (FTIR) i elektronskim mikroskopom. Određena je i specifična površina aktivnog letećeg pepela. Serija studija je izvedena kako bi se odredio uticaj raznih eksperimentalnih parametara na uklanjanje boje, kao početna pH, trajanje reakcije, početna koncentracija i temperatura. Određeno je da su optimalni uslovi uklanjanja boje: pH 9,0, trajanje reakcije - 100 min, količina adsorbenta - 20 g/dm³ i specifična površina aktivnog letećeg pepela - 58,16 m²/g. Adsorpcija je sledila kinetiku reakcije drugog reda. Dobijeni podaci su iskorišćeni u *Langmuir*, *Freundlich* i *Redlich-Peterson* modelima i došlo se do zaključka da najviše odgovara *Freundlich*-ov model. Termodinamički parametri, kao što su promena *Gibbs* slobodne energije, entalpije i entropije, takođe su izračunati. Dobijeni rezultati potvrđuju da aktivni leteći pepeo može biti efikasno upotrebljen za obezbojavanje otpadnih voda.

Kotlovski pepeo iz tajlandske termoelektrane je upotrebljen kao adsorbent za uklanjanje reaktivne boje iz vodenog rastvora [47]. Pre adsorpcionog testa, pepeo je tretiran sa 1M HCl, 1M HNO₃ i 30 % H₂O₂. Adsorpcija tretiranog kotlovskog pepela je proučavana u zavisnosti od veličine čestica, vremena kontakta, početnog rastvora pH i početne koncentracije rastvora. Sposobnost adsorpcije reaktivne boje se ne razlikuje mnogo između različito modifikovanih pepela. Adsorpcija je bila u ravnotežnom stanju posle 15 h od početka eksperimenta. Količina adsorpcije u ravnotežnom stanju se povećavala kako se veličina čestica smanjivala, zbog povećanja specifične površine adsorbenta. Najveća adsorpcija je zabeležena sa početnim pH rastvora za sve adsorbente, uz najveći procenat uklanjanja boje i najvećom količinom adsorbovane boje za kotlovski pepeo tretiran sa H₂O₂. Adsorpcioni podaci u ravnotežnom stanju su upotrebljeni i u *Langmuir*-ovim i u *Freundlich*-ovim adsorpcionim izotermama sa koeficijentima korelacije 0.947 i 0.937, respektivno.

4.2 Adsorpcione izoterme

Prvi veći izazov u oblasti adsorpcije je odabir vrste adsorbenta koji najviše obećava, uglavnom u cilju visokog kapaciteta i brzine adsorpcije, visoke selektivnosti i niske cene. Sledeći pravi izazov je da se jasno identifikuje mehanizam adsorpcije, posebno interakcije koje su uključene na granici adsorbent/adsorbat. Svojstva adsorpcije i ravnotežne izoterme opisuju kako zagadjuvači reaguju sa adsorbentima i samim tim su presudni za izbor i širu njihovu primenu [39]. Da bi se popravila koncepcija adsorpcionog sistema za uklanjanje boje iz rastvora, važno je da se definiše korelacija koja najbolje opisuje ravnotežnu krivu. Precizan matematički opis adsorpcione izoterme je presudan za tačno predviđanje adsorpcionih parametara i kvantitativno poređenje adsorpcionog ponašanja za različite eksperimentalne uslove u okviru bilo kog od ponuđenih sistema [48, 49].

Adsorpcija je vrlo složena pojava, pa je to osnovni razlog što ne postoji jedinstven model adsorpcije, čijim bi se matematičkim opisivanjem dobila univerzalna adsorpciona izoterma, koja bi mogla da se koristi na granicama svih faza za slučaj bilo fizičke ili hemijske adsorpcije. Umesto jednog univerzalnog, postoji veći broj modela adsorpcije iz kojih proističu odgovarajuće adsorpcione izoterme koje imaju ograničeno važenje.

Langmuir-ova adsorpciona izoterma je prvobitno izvedena za opisivanje fizičke adsorpcije gasova na čvrstim supstancama, a kasnije je konstatovano da se može uspešno koristiti i za kvantitativno opisivanje adsorpcije iz rastvora [49].

U slučajevima kada su ispunjeni navedeni uslovi, *Langmuir*-ova adsorpciona izoterma izgleda kao [49, 50]:

$$q_e = \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \text{ (nelinearan oblik)} \quad (1)$$

ili

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot b} + \frac{C_e}{Q_0} \text{ (linearan oblik)} \quad (2)$$

gde su: q_e (mg/g) - adsorbovana količina adsorbata po jedinici mase adsorbenta; C_e (mg/dm³) - ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru; Q_0 (mg/g) - maksimalna količina adsorbata koja može da se veže na adsorbent, odnosno količina adsorbata potrebna da površinu adsorbenta prekrije monomolekulskim slojem; b (dm³/mg) - odnos konstante brzine adsorpcije i konstante brzine desorpcije adsorbata, a brojno je jednaka recipročnoj vrednosti molariteta pri kome je zauzeta polovina od ukupnog broja raspoloživih mesta na površini adsorbenta.

Kada se pri istraživanju adsorpcije utvrdi da dolazi do odstupanja eksperimentalnih podataka od *Langmuir*-ova adsorpcione izoterme, to je znak da nisu ispunjeni uslovi koji karakterišu ovaj model adsorpcije. Do ovog odstupanja najčešće dolazi zato što površina adsorbenta nije energetski homogena, pa toplota adsorpcije i konstanta b zavise od stepena pokrivenosti površine adsorbenta adsorbatom.

Karakteristike *Langmuir*-ove izoterme mogu se izraziti bezdimenzionom konstantom, ravnotežnim parametrom R_L , koji je definisan kao [51]:

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_0)} \quad (3)$$

gde su: b - *Langmuir*-ova konstanta, C_0 (mg/dm^3) - najviša početna koncentracija boje. Vrednost R_L pokazuje da li je izoterma nepovoljna ($R_L > 1$), linearna ($R_L = 1$), pogodna ($0 < R_L < 1$) ili ireverzibilna ($R_L = 0$).

Sledeća adsorpciona izoterma za opisivanje adsorpcije je *Freundlich*-ov model koji je predstavljen jednačinom [50]:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{ili} \quad \ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

gde su: K_F ($\text{mg}/\text{g} \cdot (\text{dm}^3/\text{mg})^{(1/n)}$) i n - konstante karakteristične za posmatrani sistem: adsorbent, adsorbat i rastvarač.

Eksperimentalno je konstatovano da adsorbovana količina adsorbata ne raste neograničeno sa porastom koncentracije adsorbata u rastvoru već se pri nekoj koncentraciji dostiže granična vrednost kada je površina adsorbenta zasićena adsorbatom. Veći broj istraživača je pokušao da tu pojavu opiše komplikovanim matematičkim relacijama, ali bez većeg uspeha, pa se zato za opisivanje adsorpcije još uvek koristi jednostavna *Freundlich*-ova adsorpciona izoterma, ali se vodi računa da se eksperimenti izvode u oblasti koncentracije adsorbata u kojoj ne dolazi do zasićenja površine adsorbenta adsorbatom. *Freundlich*-ov parametar intenziteta, $1/n$, ukazuje na odstupanje adsorpcione izoterme od linearnosti. Ako je $n = 1$, adsorpcija je linearna, tj. adsorpcione pozicije su homogene i nema interakcije između adsorbovanih čestica. Ako je $1/n < 1$, adsorpcija je pogodna; adsorpcioni kapacitet raste i javljaju se nove pozicije za adsorpciju. Ako je $1/n > 1$, adsorpcija je nepogodna; adsorpcione veze postaju slabije i adsorpcioni kapacitet opada [52].

Jovanovic-ev model adsorpcije [53] smatra se vrlo sličnim *Langmuir*-ovoj izotermi. Ista vrsta aproksimacije vodi do rezultata u kojima učestvuje monoslojna adsorpcija. Pored toga, *Jovanovic*-ev model razmatra mogućnost nekih mehaničkih kontakata između adsorbovanih i desorbovanih molekula. Osim toga, ovaj model je dodatno napravljen za pojašnjenje površinskog vezivanja adsorbovanih vrsta i predstavlja još jednu aproksimaciju za monoslojnu lokalizovanu adsorpciju bez lateralnih interakcija.

Jovanovic-ev model može se prikazati na sledeći način:

$$q_e = q_m \cdot (1 - e^{-K_J C_e}) \quad (\text{nelinearan oblik}) \quad (5)$$

ili

$$\ln q_e = \ln q_m + K_J \cdot C_e \quad (\text{linearan oblik}) \quad (6)$$

gde su: q_e (mg/g) - adsorbovana količina adsorbata po jedinici mase adsorbenta, K_J (dm³/mg) - parametar izoterme, q_m (mg/g) - maksimum vezanog adsorbata ili maksimalni adsorpcioni kapacitet, C_e - ravnotežna koncentracija adsorbata (mg/dm³)

Dijagram $\ln q_e$ u odnosu prema C_e , dozvoljava određivanje nepoznatih parametara *Jovanovic*-eve izoterme, K_J i q_m .

Halsey je predložio izraz za kondenzaciju višeslojeva na relativno velikom rastojanju od površine [54], pa jednačina pretpostavlja višeslojno ponašanje za sorpciju adsorbata na adsorbent. Posebno, uklapanje - fitovanje eksperimentalnih podataka ovim modelom svedoči o heteroporoznoj prirodi adsorbenta i jednačina može biti predstavljena u formi kao:

$$q_e = e^{\left(\frac{1}{n_H} \ln K_H - \frac{1}{n_H} \ln \frac{1}{C_e}\right)}, \quad (7)$$

odnosno,

$$\ln q_e = \frac{1}{n_H} \cdot \ln K_H - \frac{1}{n_H} \cdot \ln \frac{1}{C_e} \quad (8)$$

gde su: q_e (mg/g) - adsorbovana količina adsorbata po jedinici mase adsorbenta, K_H - *Halsey*-eva izotermna konstanta (empirijska konstanta), odnosi se na adsorpcioni kapacitet, n_H - *Halsey*-eva izotermna konstanta (empirijska konstanta), odnosi se na intenzitet adsorpcije, C_e (mg/dm³) - ravnotežna koncentracija adsorbata.

Crtanjem dijagrama $\ln(q_e)$ protiv $\ln(1/C_e)$, omogućava se određivanje n_H i K_H iz nagiba i odsečka.

4.3 Kinetika adsorpcije

U cilju definisanja mehanizma sorpcije, određene su karakteristične konstante sorpcije korišćenjem *Lagergren*-ove jednačine za pseudo-prvi red zasnovan na punom kapacitetu i jednačine pseudo-drugog reda zasnovane na punoj faznoj sorpciji, na osnovu literaturnih podataka koji uglavnom koriste ove dve jednačine [55].

Adsorpcioni kinetički podaci opisani *Lagergren*-ovim modelom pseudo-prvog reda, predstavljaju najraniju poznatu jednačinu koja opisuje brzinu adsorpcije na bazi kapaciteta adsorpcije.

Lagergren-ova jednačina se obično izražava na sledeći način [56]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

gde su: q_e i q_t (mg/g) - kapaciteti adsorpcije u ravnoteži i posle vremena t , respektivno, a k_1 (1/min) - konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda.

Integraljenjem jednačine (9) za granične uslove $t=0$ do $t=t$ i $q_t=0$ do $q_t=q_t$, dobija se:

$$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \frac{k_1}{2,303}t \quad (10)$$

Jednačina (10) može da se preuredi da bi se dobio sledeći linearni oblik:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303}t \quad (11)$$

Grafik $\log(q_e - q_t)$ prema t daje linearnu zavisnost, odakle se k_1 i q_e mogu odrediti iz nagiba i odsečka, respektivno. Ako odsečak nije jednak $\log(q_e)$, tada reakcija verovatno nije reakcija prvog reda, čak i ako ovaj grafik ima visoki koeficijent korelacije sa eksperimentalnim podacima. Promena brzine treba da bude proporcionalna prvom stepenu koncentracije kod strogo površinske adsorpcije. Međutim, zavisnost između početne koncentracije adsorbata i brzine adsorpcije neće biti linearna kada difuzija u porama ograničava proces adsorpcije.

Modelo pseudo-drugog reda [57] je predstavljen kao:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

gde su: k_2 (g/mg·min) - konstanta brzine adsorpcije drugog reda, q_e i q_t (mg/g) - kapaciteti adsorpcije u ravnoteži i posle vremena t , respektivno.

Integraljenjem jednačine (12) za granične uslove $q_t = 0$ do $q_t = q_t$ i $t = 0$ do $t = t$ i preuređivanjem i linearizovanjem, dobija se:

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (13)$$

Grafik t/q_t prema t daje pravu liniju za sve početne koncentracije boje, što potvrđuje primenljivost jednačine pseudo-drugog reda. Vrednosti k_2 i ravnotežnog kapaciteta adsorpcije q_e izračunavaju se iz odsečka i nagiba krive t/q_t prema t , respektivno.

Elovich-ev kinetički model je predstavljen jednačinom [58]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln(t) \quad (14)$$

gde su: α (mg/g·min) - početna brzina adsorpcije, β (g/mg) - konstanta desorpcije, koja izražava opseg pokrivenosti površine i aktivacione energije hemisorpcije. Oba parametra se određuju sa grafika q_t prema $\ln(t)$.

Weber&Morris-ovkinetički model ili model međučestične (intračestične) difuzije ili difuzije unutar čestica (unutarčestične), dat je jednačinom [58]:

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C_i \quad (15)$$

gde su: k_i (mg/g·min^{1/2}) - konstanta brzine intračestične difuzije koja se određuje sa grafika q_t prema $t^{1/2}$; C_i konstanta koja pruža uvid u debljinu graničnog sloja, pri čemu što je C_i veće, veći je i efekat graničnog sloja, odnosno veći je uticaj površinske adsorpcije u kontrolisanju brzine procesa.

Ovaj model zanemaruje uticaj brzine eksternog transporta mase iz vodenog rastvora, jer se adsorpcija obično odigrava u sistemima sa konstantnim mešanjem. Intračestična difuzija predstavlja veoma uprošćen model, s obzirom da čestice adsorbenta posmatra kao amorfne i homogene sfere, a prenos mase modeluje kao difuziju adsorbata kroz ove čvrste sfere. Model je zasnovan na drugom *Fick*-ovom zakonu, sa pretpostavkom da je koeficijent difuzije kroz sfernu česticu u svim tačkama čestice konstantan. Kada zavisnost $q_t - t^{1/2}$ daje pravu liniju koja prolazi kroz nulu, tada se adsorpcioni proces pokorava modelu intračestične difuzije.

4.4 Termodinamika adsorpcije

Uticaj temperature na adsorpciju je analiziran u temperaturnom opsegu od 20 do 60°C, na osnovu *Gibbs*-ove slobodne energije (ΔG), entalpije (ΔH) i entropije (ΔS) adsorpcije, koje su određene proračunom iz parametara *Langmuir*-ove izoterme, korišćenjem *van't Hoff* termodinamičke jednačine [59]:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(55,5 \cdot b) \quad (16)$$

$$\ln(55,5 \cdot b) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R \cdot T} \quad (17)$$

gde su: T (K) - apsolutna temperatura, R (8,314 J/mol·K) - univerzalna gasna konstanta i b (dm³/mol) - *Langmuir*-ova konstanta koja se množi sa 55,5 u cilju dobijanja bezdimenzionog parametra, jer je istraživanje vršeno iz vodenog rastvora. ΔH i ΔS se dobijaju iz nagiba i preseka dijagrama na kome je data zavisnosti $\ln(55,5 \times b)$ od $1/T$, pod pretpostavkom da je kinetika adsorpcije bila istraživana pod konstantnim uslovima.

Povišenje temperature znači povećanje brzine gotovo svih reakcija. U homogenim reakcijama brzina se povećava 2 do 3 puta, ukoliko se temperatura povisi za 10°C.

Zavisnost specifične brzine u odnosu na temperaturu definisana je *Arrhenius*-ovom jednačinom [60]:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (18)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad (19)$$

gde su: k konstanta brzina reakcije, E_A energija aktivacije, R (8,314 J/mol·K) univerzalna gasna konstanta, T apsolutna temperatura (K), a A faktor učestalosti ili frekventni faktor sorpcije. *Arrhenius*-ova jednačina najviše se primenjuje u određivanju energije aktivacije na osnovu dijagrama s linearnim odnosom između logaritma specifične brzine i recipročne vrednosti temperature. Kada se $\ln k$ prikaže u odnosu na $1/T$ dobija se prava linija sa nagibom $-E_A/R$. Veličina energije aktivacije može da pruži ideju o tipu adsorpcije.

5. Nekonvencionalni jeftini adsorbenti za uklanjanje otpadnih boja

Poslednjih godina je intenziviran interes istraživanja u proizvodnji alternativnih sorbenata koji bi zamenili skupi aktivni ugljenik. Pažnja je fokusirana na razne prirodne čvrste nosače koji su sposobni da uklone zagađivače iz vode po niskoj ceni. Cena je ustvari jedan važan parametar za upoređivanje adsorbentskih materijala. Sorbent se može smatrati jeftinim ako zahteva malu obradu, ima ga u izobilju u prirodi ili je sporedni proizvod ili otpadni materijal iz neke druge industrije. Neki otpadni proizvodi iz industrijskih i poljoprivrednih operacija, prirodni materijali i biosorbenti predstavljaju potencijalne ekonomične alternativne sorbente. Mnogi od njih su testirani i predloženi za uklanjanje boja [39].

5.1 Otpadni materijali iz poljoprivrede i industrije

Obilni poljoprivredni i drveni nus proizvodi mogu ponuditi jeftin i obnovljiv izvor u zamenu za aktivni ugalj (AC). Ovi otpadni materijali imaju malu ili nikakvu ekonomsku vrednost i često predstavljaju problem kada se trebaju uskladištiti ili odstraniti. Zato postoji potreba da se ovim jeftinim sporednim proizvodima da neka vrednost. Tako bi im njihovo pretvaranje u AC dodelilo ekonomsku vrednost, pomoglo da se smanji cena odstranjivanja otpadaka i što je najvažnije, obezbedila potencijalno jeftina alternativa postojećem komercijalnom aktivnom ugljeniku.

Postoje izveštaji o proizvodnji aktivnog ugljenika iz raznih gradskih otpadaka i industrijskih sporednih proizvoda kao što su: otpadne polietilentereftalatne (PET) boce, otpadne gume, otpaci nastali u toku fermentacije mlečne kiseline iz đubreta [61], otpadni mulj [62], otpadne novine [63] otpadna cementna kaša i šljaka [64].

Kao adsorbentni se koriste i sirovi poljoprivredni čvrsti otpaci i otpadni materijal iz drvnih industrija kao što su strugotina i kora. Ovi materijali su dostupni u velikim količinama i mogu imati potencijala kao sorbenti zbog njihovih fizičko-hemijskih karakteristika i niske cene. Strugotina je lako dostupna u selima besplatno ili po niskoj ceni [65].

Ona sadrži razna organska jedinjenja (lignin, celulozu i hemicelulozu) sa polifenolnim grupama koje se mogu iskoristiti za vezivanje boja pomoću različitih mehanizama. U poslednje vreme je razmatrana uloga strugotine u uklanjanju zagađivača iz vodenih rastvora. Dokazano je da strugotina može da bude efikasan materijal koji obećava, za uklanjanje boje iz otpadnih voda [66]. Sorpcioni mehanizam se može objasniti prisustvom nekoliko interakcija, kao što su stvaranje kompleksa, razmena jona zbog površinske jonizacije i vodonične veze.

Drugi otpadni proizvod iz industrije drvne građe je kora, materijal bogat polifenolom. Kora je ostatak od drveta koga ima u izobilju i može biti efikasan u uklanjanju boja iz vodenih rastvora. Zbog visokog sadržaja tanina, niske cene i raspoloživosti, kora je jako atraktivna kao adsorbent. Smatralo se da su polihidroksi-polifenolne grupe tanina aktivne vrste u adsorpcionom procesu. *Morais* i sar. [67] su proučavali adsorpciju Remazol BB na kori eukaliptusa iz *Eucalyptus globulus*. Adsorpcioni kapacitet pri pH = 2,5 i 18°C je 90 mg boje/g suve kore. Paralelni sorpcioni testovi, pod sličnim uslovima, izvedeni sa komercijalnim aktivnim ugljem i korom, pokazali su da je adsorpcioni kapacitet drugog polovina prvog adsorbenta.

Zbog niske cene i lokalne dostupnosti, industrijski čvrsti otpaci kao što su metalni hidroksidni mulj, leteći pepeo i crveno blato klasifikovani su kao jeftini materijali koji se mogu koristiti za uklanjanje boja [68].

Netpradit i sar. [69] su proučavali kapacitet i mehanizam metalnog hidroksidnog mulja u uklanjanju azo reaktivnih boja. Mulj je suvi otpadak iz industrije, koji se dobija taloženjem metalnih jona u otpadnoj vodi sa kalcijum hidroksidom. On sadrži nerastvorljiv metalni hidroksid i druge soli. Autori su pokazali da je metalni hidroksidni mulj efikasan pozitivno naelektrisan adsorbent sa visokim maksimumom adsorpcionog kapaciteta (48 – 62 mg boje/g materijala) za azo reaktivne (anjonske) boje. Naelektrisanje boja je važan faktor za adsorpciju zbog jonoizmenjivačkog mehanizma.

Drugi industrijski sporedni proizvod za adsorpciju boja je *fly ash* – leteći pepeo [70]. *Fly ash* je otpadni materijal koji nastaje u velikim količinama u procesima sagorevanja. Mada može sadržati neke štetne supstance, kao što su teški metali, široko se koristi u industrijama mnogih zemalja. *Fly ash* dobijen iz biomase šećerne trske ne sadrži velike količine toksičnih materijala i široko se koristi za adsorpciju boja [71]. *Fly ash* ima površinu od 15,6 m²/g, njegova svojstva su ekstremno promenljiva i jako zavise od njegovog porekla.

Još jedan rasprostranjen industrijski sporedni proizvod je crveno blato [72]. Otpadno crveno blato je ostatak pri obradi boksita koji se odbacuje u proizvodnji aluminijuma. Predložena je primena crvenog blata kao adsorbenta za uklanjanje congo crvene boje. Maksimalni kapacitet je 4,05 mg/g. Pokazano je da fizičko i hemijsko tretiranje crvenog blata može značajno da promeni adsorpcioni kapacitet.

5.2 Prirodni materijali

Prirodni glineni materijali su dobro poznati i bliski čovečanstvu još iz najranijeg doba civilizacije. Zbog njihove niske cene, rasprostranjenosti na većini kontinenta, visokih sorpcionih svojstava i dobrih potencijala za razmenu jona, glineni materijali su jaki kandidati za adsorbente. Postoji nekoliko klasa gline kao što su: smektiti (montmorilonit, saponit), liskun (ilit), kaolinit, serpentin, pilofilit (talk), vermikulit i sepiolit. Adsorpciona moć potiče iz neto negativnog naelektrisanja na strukturi minerala. Ovo negativno naelektrisanje daje glini sposobnost da adsorbuje pozitivno naelektrisana jedinjenja. Njihova sorpciona svojstva takođe dolaze sa njihove velike površine i velike poroznosti. Montmorilonit gline ima najveću površinu i najveći jonoizmenjivački kapacitet. Njegova trenutna cena na tržištu (oko US\$ 0,04 – 0,12/kg) smatra se 20 puta jeftinijom od cene aktivnog ugljenika [73].

Poslednjih godina postoji povećano interesovanje za korišćenje glinenih minerala kao što su: bentonit, kaolinit, diatomit i *Fuller* zemlja zbog njihovog kapaciteta da adsorbuju ne samo neorganske već i organske molekule. Naročito su ekstenzivno proučavane interakcije između boja i čestica gline [74].

Upotreba prirodnih silicijumovih sorbenata kao što su silicijum-dioksidne (silika) granule, staklo, alunit, perlit i dolomit za otpadne vode se povećava zbog njihovog izobilja, dostupnosti i niske cene. Među neorganskim materijalima, silika granule zaslužuju posebnu pažnju, pri čemu se razmatraju hemijska reaktivnost njegove hidrofilne površine, koja je posledica prisustva silanolnih grupa. Njihova porozna struktura, velika površina i mehanička stabilnost takođe ih čini atraktivnim adsorbentima za dekontaminacionu primenu [75].

Zeoliti su visoko porozni aluminosilikati sa različitim strukturama šupljina. Počeo je široko da se koristi kao alternativni materijal u oblastima gde su neophodne sorpcione primene. Sprovedeno je nekoliko studija o sorpcionom ponašanju prirodnih zeolita. Međutim, na primer, sirovi klinoptilolit nije podesean za uklanjanje reaktivnih boja zbog ekstremno malog sorpcionog kapaciteta [76]. Autori su predložili hemijsku modifikaciju sa kvaternim aminima kao sredstvom za povećanje sorpcije. Uprkos rezultatima koji su se očekivali, stvarna primenljivost ovog prirodnog materijala za prečišćavanje obojenih otpadnih voda još uvek je prilično nepoznata. Drugi problem kod zeolita je njihova slaba propustljivost što zahteva veštačku podlogu kada se koriste kolonski sistemi.

5.3 Biosorbenti

Akumulacija i koncentracija zagađivača iz vodenih rastvora pomoću bioloških materijala označava se kao biosorpcija. U tom slučaju, biološki materijali, kao što su: hitin, hitozan, treset, kvasci, gljive ili bakterijska biomasa, koriste se kao helatni ili kompleksni sorbenti za koncentrisanje i uklanjanje boja iz rastvora. Ovi biosorbenti i njihovi derivati sadrže razne funkcionalne grupe koje mogu da stvaraju komplekse sa bojama.

Sorpcija boja pomoću polimera, kao što su hitin i hitozan, jedan je od prijavljenih biosorpcionih metoda za uklanjanje boja, čak i pri niskim koncentracijama. Hitin i hitozan su rasprostranjeni kao i izvori koji se mogu obnavljati i biorazlagati. Hitin, koji se u prirodi javlja kao mukopolisaharid, nalazi se u širokom opsegu prirodnih izvora kao što su ljuskari, gljive, insekti, mekušci. Ipak, hitin i hitozan se jedino ekstrahuju iz ljuskara (rakova, krill), pre svega zbog toga što je velika količina egzoskeleta ljuskara dostupna kao sporedni proizvod pri obradi hrane. Godišnja svetska proizvodnja ljuski se procenjuje da je $1,2 \times 10^6$ tona, a dobijanje hitina i proteina iz ovog otpadnog materijala je dodatni izvor prihoda [77].

Postoje razna istraživanja o hitinu i hitozanu [78, 79]. Ova istraživanja su pokazala da su biosorbenti bazirani na hitozanu efikasni materijali i imaju ekstremno visok afinitet prema mnogim klasama boja. To su takođe prilagodljivi materijali, što dozvoljava sorbentu korišćenje u različitim oblicima, od pahuljičastog oblika do gela, granulastih ili vlaknastih. Hitozan je predstavljen kao adsorbent za uklanjanje kiselih boja. Pronađeno je da maksimalni adsorpcioni kapaciteti za hitozan i kiselo narandžastu 12, kiselo narandžastu 10, kiselo crvenu 73 i kiselo crvenu 18 boju iznose 973,3, 922,9, 728,2 i 693,2 mg/g, respektivno.

Takođe, Wu i sar. [80] su objavili da je hitozan koristan za uklanjanje reaktivnih boja. Međutim, granulasti tip hitozana daje veći kapacitet za boje nego pahuljičasti tip sa faktorom od 2 – 4 u zavisnosti od izvora. Na primer, maksimalni adsorpcioni kapacitet za reaktivnu crvenu 222 pomoću pahuljičastog i granulastog hitozana iznose 293 mg/g za pahuljičasti i 1103 mg/g za granulasti. Razlika se može objasniti činjenicom da granule poseduju veću površinu od pahuljica.

Treset je porozan i prilično kompleksan zemljani materijal sa organskim materijama u različitim stadijumima raspada. Baziran na prirodno izvornim materijalima, treset se klasifikuje u četiri grupe: mahovinast, travnati, drveni i taložni treset. Sirovi treset sadrži lignin, celulozu, fulvinsku i humusnu kiselina, kao osnovne sastojke. Zbog svog polarnog karaktera, treset može efikasno da uklanja boje iz rastvora. Takođe, primećeno je da treset ima veliki kapacitet razmenjivanja katjona i efikasan je sorbent za uklanjanje boja. Za kisele i bazne boje, efekat uklanjanja se može uporediti sa onim kod aktivnog ugljenika, dok je za disperzne boje efekat mnogo bolji [81].

Obezbojavanje i/ili bioadsorpcija obojene otpadne vode pomoću (žive ili mrtve) biomase, *white-rot fungi* i drugih mikrobnih kultura, bilo je predmet mnogih proučavanja [82, 83]. Ove studije su pokazale da se biosorbenti, koji potiču od odgovarajuće mikrobne biomase, mogu koristiti za efikasno uklanjanje boja iz rastvora pošto neke boje imaju poseban afinitet za vezivanje mikrobnih vrsta. Mnogi mikroorganizmi uključujući alge, kvasce, bakterije i gljive, sposobni su za efikasno obezbojavanje širokog spektra boja.

Proučavani su i drugi materijali kao jeftini sorbenti, kao što su skrob [84] i ciklodekstrin [85]. Pored celuloze, skrob je najrasprostranjeniji ugljeni hidrat na svetu i prisutan je u živim biljkama kao materijal za energetske zalihe. Važniji od skroba je njegov ciklični derivat, ciklodekstrin. Ciklodekstrini (CD) je ciklični oligosaharid torusnog oblika koji sadrži šest do dvanaest glukoznih jedinica. Najkarakterističnije svojstvo CD je sposobnost formiranja inkluzionih jedinjenja sa različitim aromatičnim molekulima, uključujući boje. CD poseduju hidrofobne šupljine u koje može dospeti zagađivač. *Crini* i sar. su pokazali da je postignuta efikasna ekstrakcija boja pomoću poprečno vezanih ciklodekstrinskih gelova. Prisustvo CD molekula u mreži polimera dovodi do porasta vrednosti sorpcionih svojstava. Polimeri se pripremaju poprečnim vezivanjem poljoprivredno-prehrambenih sporednih proizvoda. Sorpcioni rezultati pokazuju da je adsorpciona brzina velika a sorpcioni kapacitet značajan. Moguće je efikasno ukloniti nekoliko stotina ppm boje iz vode za nekoliko minuta pomoću kolonskih eksperimenata. Ipak, zbog protonizacije amino grupa na površini sorbenta, njegovo adsorpciono ponašanje je pod jakim uticajem pH vrednosti.

CILJEVI ISTRAŽIVANJA

U osnovi, konkretno istraživanje predstavlja kompleksnu studiju optimizacije bojenja pamučnog tekstila direktnom i reaktivnom bojom uz proveru mogućnosti primene prirodnog otpadnog materijala (pepeo), posle fizičke i hemijske modifikacije, u procesima uklanjanja molekula boje iz otpadne vode, čime se predupređuje izlivanje obojenog efluenta i eliminiše ne samo estetski problem, već rešava i briga vezana za poremećaj ekološke ravnoteže. Takođe, tako obezbojena otpadna voda, vraćena je nazad u ponovni proces bojenja istog tekstila, na isti način i na istom mestu odakle je sve poteklo.

Osnovni naučni cilj istraživanja sastojao se u novom komponovanju parametara od značaja za bojenje tekstila radi stvaranja uštede kao i u iznalaženju novih sistema za obezbojavanje efluenta koji potiče od bojenja pamuka uz upoznavanje samog mehanizma procesa, kako bi se na osnovu dobijenih eksperimentalnih podataka odredili njegovi optimalniji parametri i stvorile mogućnosti da se prečišćena voda regeneriše.

Istraživanje je pružilo mogućnost utvrđivanja korelacije između bitnih parametara procesa, kao što su: količina boje, temperatura, vreme bojenja, mehanička energija mešanja, primena alternativnih izvora energije, priroda i koncentracija otpadnog materijala, pH rastvora, kinetički i termodinamički parametri procesa i sl..

Konkretnije, ciljevi disertacije predstavljeni su kroz:

- definisanje i optimizaciju postupka bojenja pamučnog tekstila pojedinačnim (direktna i reaktivna) bojama ili njihovim mešavinama,
- definisanje i optimizaciju postupka pripreme otpadnog materijala,
- definisanje i optimizaciju primene alternativne energije za pripremu otpadnog materijala,
- izbor optimalnog adsorpcionog modela,
- izbor optimalnog kinetičkog modela,
- određivanje termodinamičkih parametara adsorpcije,
- određivanje optimalnog odnosa količine otpadnog materijala prema količini zaostale boje u rastvoru,
- određivanje optimalnog vremena za maksimalno ravnotežno vezivanje boje na otpadni materijal,
- definisanje optimalnih uslova ponovne upotrebe prečišćene vode pri identičnim uslovima procesa bojenja.

- analizu opravdanosti korišćenja modifikovanog otpadnog pamuka u procesu obezbojavanja,
- definisanje postupaka industrijskog prečišćavanja, kroz tri šematska modela, poređenje finalnih efekata i,
- izbor integralnog modela kao istraživačkog okvira za najefikasnije iskorišćenje.

Svakako da je izlivanje nerazblaženog ili netretiranog efluenta iz tekstilne industrije u vodene tokove opasno po živi svet. Zakonske odredbe i norme diktiraju proceduru prečišćavanja. Optimizacija bojenja tekstila, sa stanovišta uštede u materijalu i energiji, učiniće da se manje boje nađe u otpadnoj vodi i stvore realne šanse da se takva voda ponovo upotrebi u procesu bojenja. Polazna ideja o upotrebi industrijskog otpada – pepela može se sprovesti u delo i realizovati praktična primena, s obzirom na dostupnost, vrednost i adsorpciona svojstva upotrebljenog otpadnog materijala – modifikovanog letećeg pepela. Ponovna upotreba neposredno prečišćene otpadne obojene vode je neminovnost kod budućih industrijskih tehnoloških organizacija proizvodnje sa obojenim tečnim otpadom, imajući u vidu ograničenost resursa, veliku uštedu i zaštitu okoline.

EKSPERIMENTALNI DEO

6. Upotrebljeni materijal

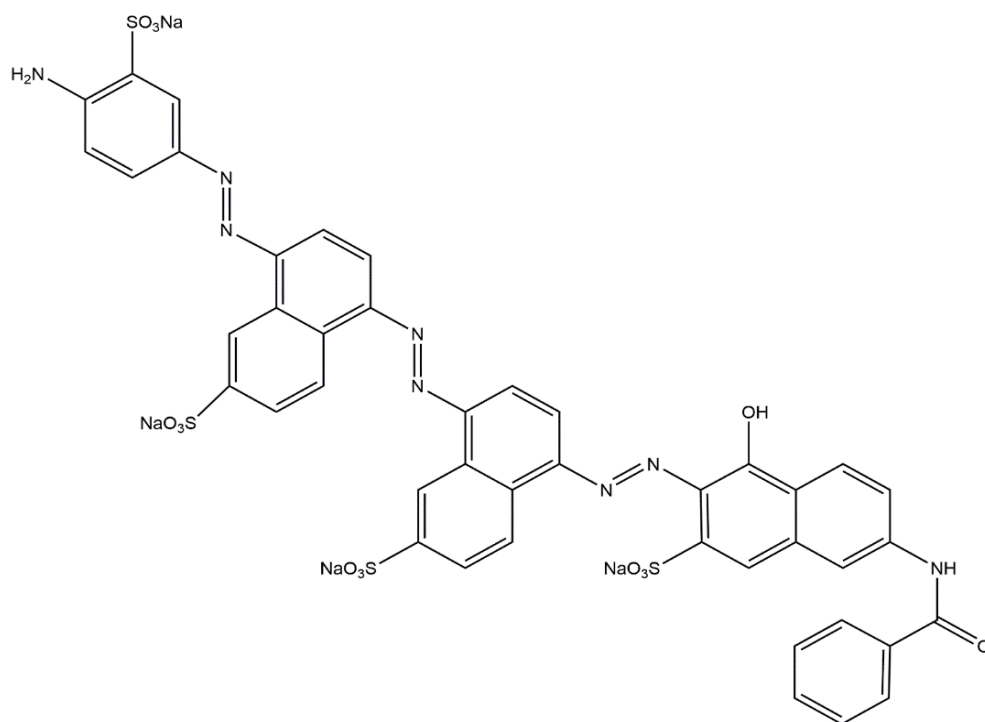
Za procese bojenja pamuka direktnom i reaktivnom bojom upotrebljene su sledeće hemikalije: natrijum hlorid i natrijum hidroksid (SB Trade d.o.o. Srbija), deaerator, egalizator i dispergator (Textilcolor, Švajcarska), natrijum karbonat i natrijum sulfat (Centrohém d.o.o. Srbija).

Za procese prečišćavanja postupkom adsorpcije korišćen je leteći pepeo iz Termoelektrane „Kostolac“, koji je dobijen sagorevanjem mrkog uglja. Posle sakupljanja i sušenja, vršeno je prosejavanje. Pepeo, dobijen na visokim temperaturama, sadrži različita metalna jedinjenja, posebno njihove okside, zbog čega pH rastvora pepela u destilovanoj vodi pokazuje baznu reakciju. Kako u takvom obliku ne poseduje zadovoljavajuću adsorpcionu moć, izvršena je njegova hemijska modifikacija obradom sa 8 % H₂SO₄ u toku 60 min. Procedura se ponavlja dok vodeni ekstrakt pepela ne pokaže slabo kiselu do neutralnu reakciju, tj. pH 6 - 7. Sledilo je obilno ispiranje destilovanom vodom (1:100) i sušenje na vazduhu. Na kraju je urađena mehanička aktivacija postupkom mlevenja tako pripremljenog adsorbenta do veličine čestice od 0,2 - 0,4 mm.

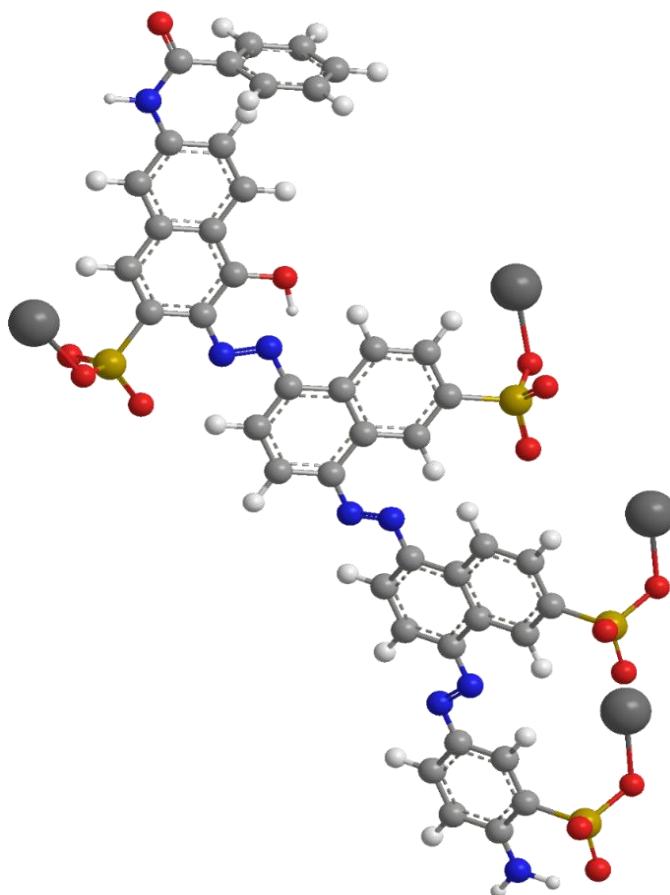
S obzirom na to da je deo eksperimenta obuhvatio i primenu ultrazvučne energije (snaga 45 W, frekvencija 900 kHz, refleksija 2) prilikom modifikacije pepela, tj. u procesu obrade kiselinom i da su preliminarni rezultati adsorpcije bili bolji u odnosu na one koji potiču od pepela modifikovanog bez ultrazvuka, to je odlučeno da se modifikacija uz dopunski izvor energije koristi nadalje u eksperimentu. Za razliku od čisto hemijske procedure, tretiranje ultrazvukom u toku 60 min uslovalo je povećanje temperature rastvora pepela do 60°C.

Modeli otpadnih voda pripremljeni su korišćenjem direktnih boja, C.I. Direct Blue 85 (u daljem tekstu DB85) i C.I. Direct Red 79 (u daljem tekstu DR79), odnosno, reaktivnih boja C.I. Reactive Blue 222 (u daljem tekstu RB222) i C.I. Reactive Red 194 (u daljem tekstu RR194), svi od firme Textilcolor, Švajcarska (slike 6 do 13). Koncentracije boja u modelnim otpadnim vodama odabrane su na osnovu onih koje zaostaju posle bojenja u industrijskim uslovima.

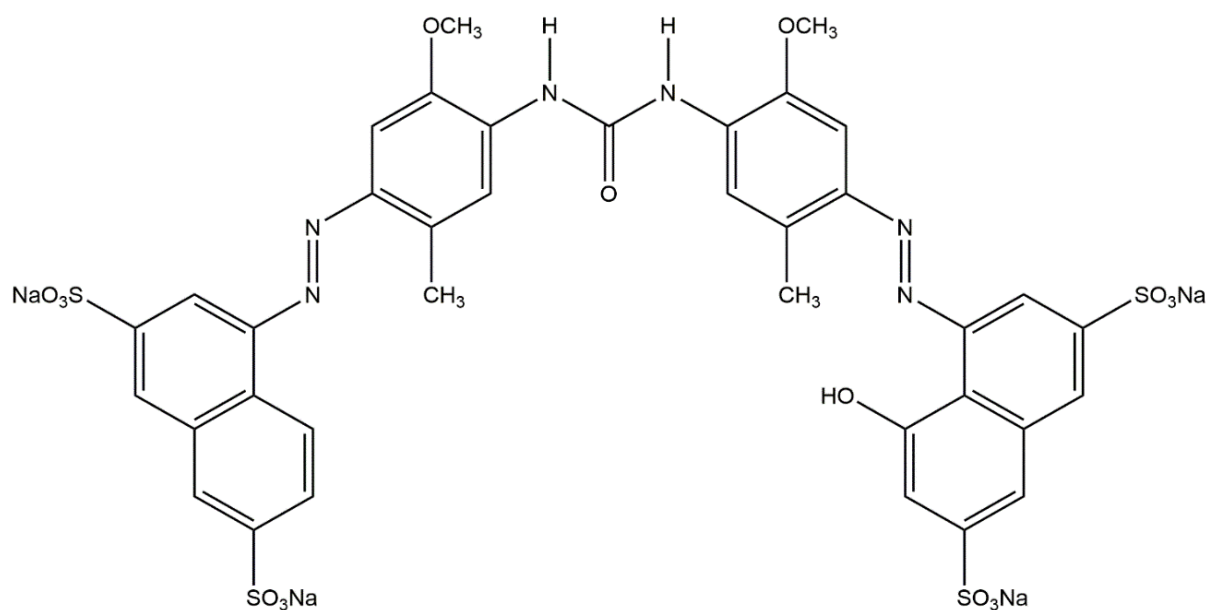
Za istraživanje uticaja pH rastvora pepela na adsorpciju boja korišćeni su 1M NaOH i 1M H₂SO₄. Prema preliminarnim rezultatima, utvrđeno je da se najefikasnija adsorpcija oba tipa boja dešava pri pH = 3.



Sl. 6 Struktura primenjene boje C.I. Direct Blue 85
($C_{43}H_{26}N_8Na_4O_{14}S_4$; $M_m=1098,93$ g/mol; koristi se za pamuk i celulozu)

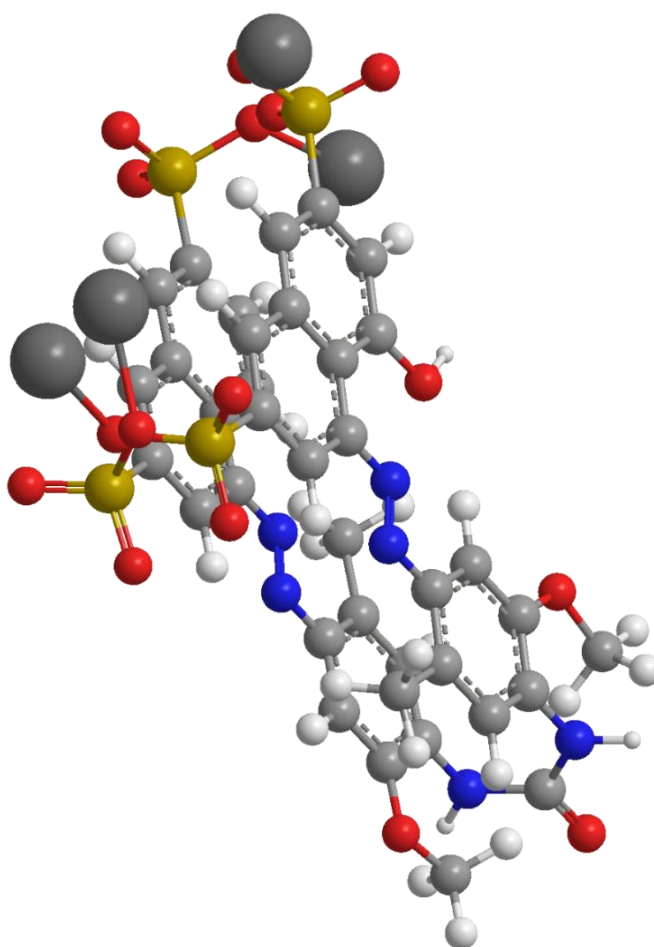


Sl. 7 Struktura primenjene boje C.I. Direct Blue 85 dobijena softverskim modelovanjem

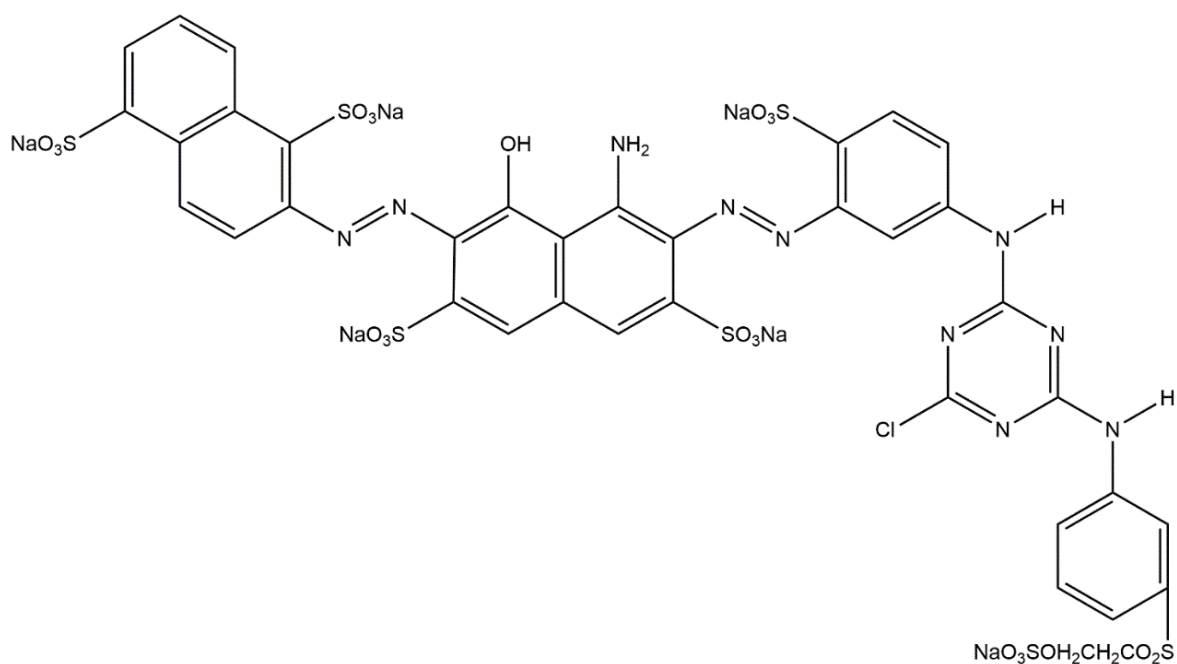


Sl. 8 Struktura primenjene boje C.I. Direct Red 79

($C_{37}H_{28}N_6Na_4O_{17}S_4$; $M_m=1048,87$ g/mol; rastvorna u vodi na $60^\circ C$, slabo rastvorna u etanolu i drugim organskim rastvaračima, koristi se za pamuk i celulozu)

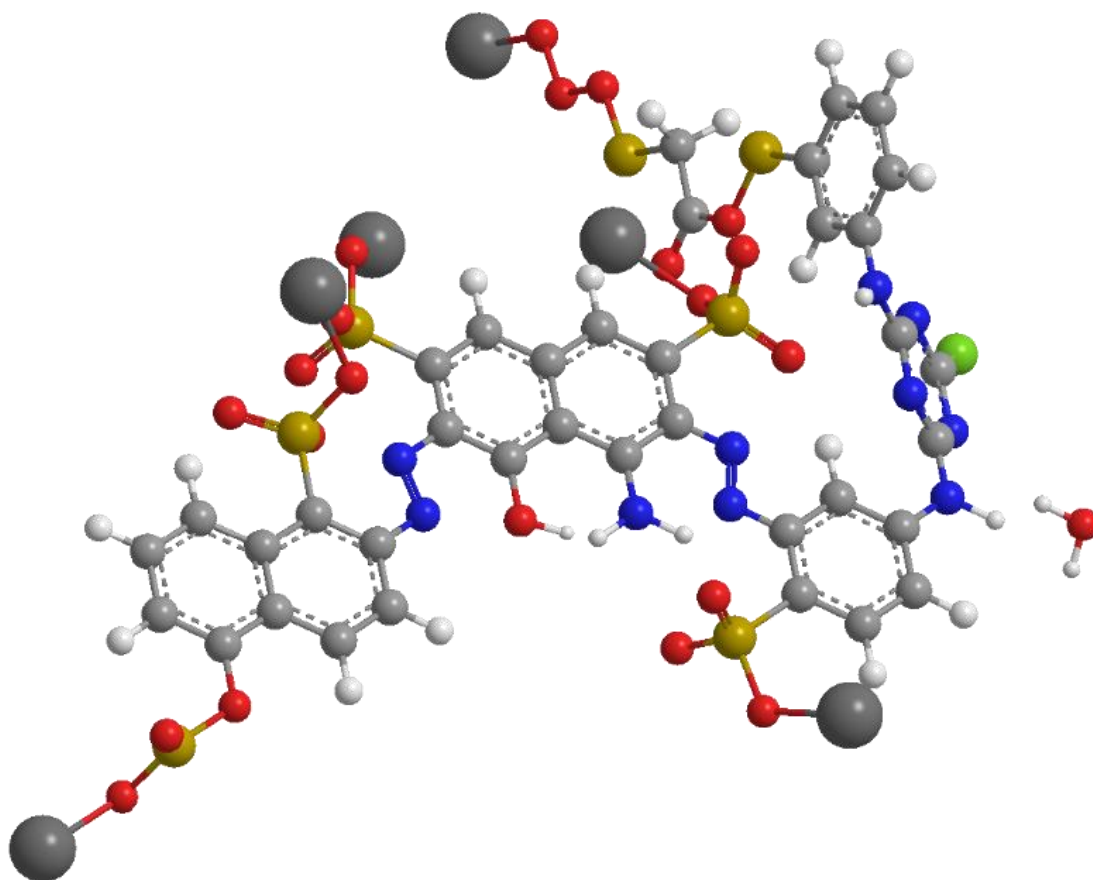


Sl. 9 Struktura primenjene boje C.I. Direct Red 79 dobijena softverskim modelovanjem

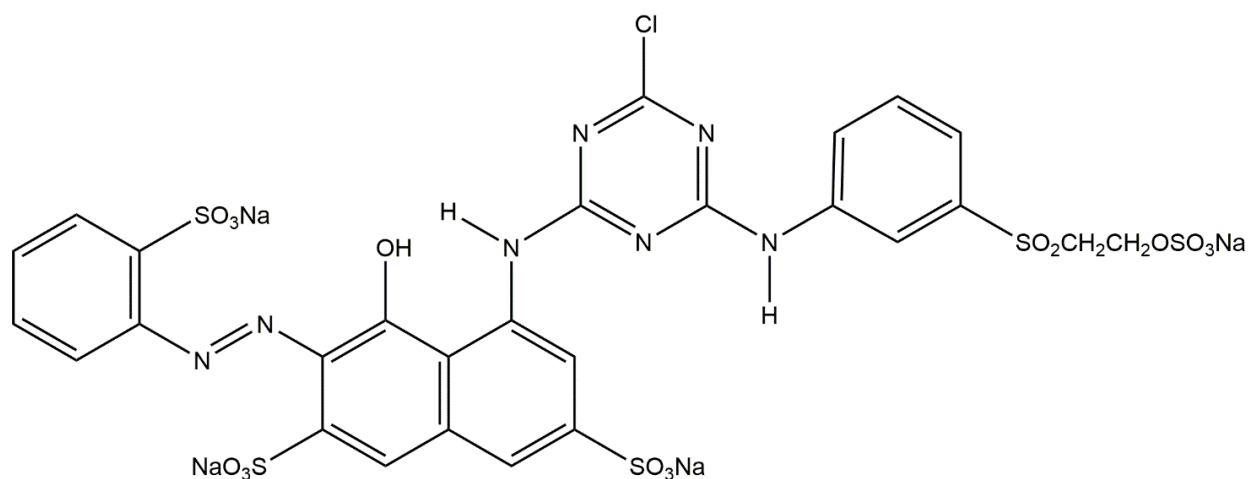


Sl. 10 Struktura primenjene boje C.I. Reactive Blue 222

($C_{37}H_{23}ClN_{10}Na_6O_{22}S_7$; $M_m=1357,49$ g/mol; rastvorna u vodi na $50^\circ C$, koristi se za pamuk, viskozu, poliestar/pamuk, može se koristiti za lan i svilu, pogodna za štampanje celuloznih vlakana)

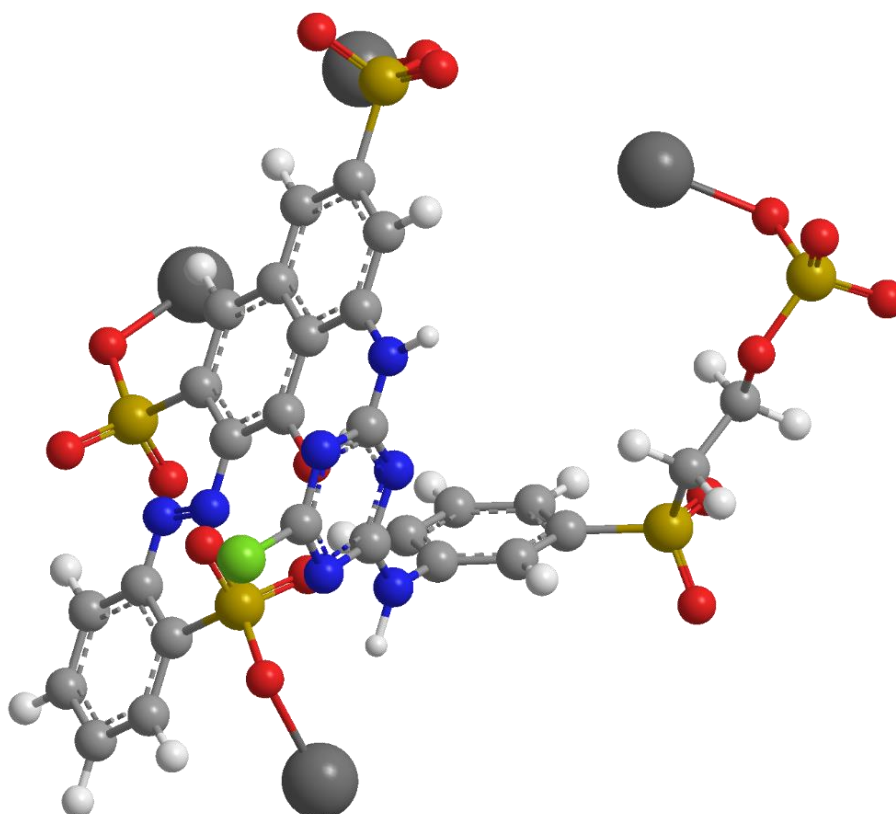


Sl. 11 Struktura primenjene boje C.I. Reactive Blue 222 dobijena softverskim modelovanjem



Sl. 12 Struktura primenjene boje C.I. Reactive Red 194

($C_{27}H_{18}ClN_7Na_4O_{16}S_5$; $M_m=984,21$ g/mol; rastvorna u vodi na 50°C, koristi se za pamuk i celulozu, pogodna za štampanje celuloznih vlakana)



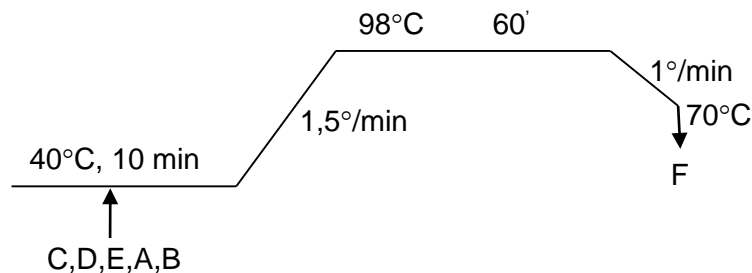
Sl. 13 Struktura primenjene boje C.I. Reactive Red 194 dobijena softverskim modelovanjem

7. Postupak rada

7.1 Optimizacija procesa bojenja pamuka

Bojenje pamuka direktnim bojama DB85 i DR79, odnosno njihovim mešavinama, izvedeno je po preporuci proizvođača [86]:

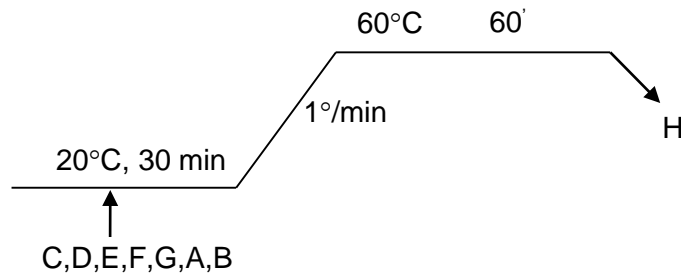
- A - boja 2 % (bojenje jednom bojom, DB85 ili DR79, odnosno mešavinom ovih boja 50/50 %),
- B - pamuk, (tkanina, prepletaj platno, površinska masa 180 g/m²),
- C - NaCl, 20 g/dm³,
- D - Alviron VKS, 0,5 g/dm³ (mešavina estra, alkohola i hidrokarbonata, deaerator, za suzbijanje pene)
- E - Alviron S, 1 g/dm³ (estri sulfata i alkil amino etoksilati, egalizator),
- F - ispiranje, toplo - hladno,
- razmera banje 1:30.



Bojenje pamuka reaktivnim bojama RB222 i RR194, odnosno njihovim mešavinama, izvršeno je prema preporuci proizvođača [87]:

- A - boja 2 % (bojenje jednom bojom, RB222 ili RR194, odnosno mešavinom ovih boja 50/50 %),
- B - pamuk, (tkanina, prepletaj platno, površinska masa 180 g/m²),
- C - Na₂SO₄, 30 g/dm³,
- D - Alviron VKS, 1 g/dm³ (mešavina estra, alkohola i hidrokarbonata, deaerator, za suzbijanje pene)
- E - Alviron GBU, 0,5 g/dm³ (mešavina lipida, uljnih estara i prirodnih emulgatora, dispergator i egalizator),
- F - Na₂CO₃, 5 g/dm³,
- G - NaOH 50 %, 1,5 cm³/dm³,

- H - ispiranje, toplo - hladno,
- razmera banje 1:30.



7.2 Adsorpcija boja na pepelu

Test adsorpcije izveden je u staklenim erlenmajerima u kojima je suspendovan adsorbent u rastvoru adsorbata. Erlenmajeri su postavljeni na mućkalici sa 140 o/min na sobnoj (ili višim) temperaturi i podvrgnuti mućkanju u toku određenog vremena. Varirana je količina pepela u iznosu od 2 do 6 g, dok je rastvor u konstantnoj količini od 100 cm³, sadržao boje koncentracija 15, 30, 60, 90 i 120 mg/dm³. Vreme obrade, uz neprekidno mućkanje-mešanje, iznosilo je 10, 20, 30, 50 i 60 min. Utvrđeno je da se ravnotežno vreme adsorpcije boja na pepelu postiže za 60 min. Temperatura adsorpcije je varirana od 20°C preko 40°C do 60°C.

Pomenute koncentracije boja uzete su s razlogom, jer uglavnom odgovaraju zaostalim količinama boja u rastvoru, posle bojenja pamučnog tekstilnog materijala.

Po završetku adsorpcije, suspenzija pepela u rastvoru boje je filtrirana kroz filter papir, posle čega je merena apsorbancija na 605, 510, 600 i 533 nm (λ_{\max}) za boje DB85, DR79, RB222 i RR194. Za mešavine boja, odabrano je merenje na 635 i 565 nm za DB85 (50 %) + DR79 (50 %) kao i 615 i 555 za RB222 (50 %) + RR194 (50 %), respektivno, korišćenjem spektrofotometra (Cary 100 Conc UV-VIS, Varian). Zbog tačnosti, merenje apsorbance standardnih rastvora ponovljeno je tri puta. Dobijene vrednosti su iskorišćene za izradu kalibracionih krivih apsorbancija-koncentracija boje i određivanje nepoznatih koncentracija boja u rastvoru u toku i na kraju adsorpcije.

Stepen uklanjanja boje adsorpcijom izračunat je na osnovu koncentracije boje pre i posle tretiranja.

Jednačina korišćena za izračunavanje efikasnosti uklanjanja boje iz rastvora u eksperimentu definisana je izrazom:

$$\text{Uklonjena boja} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (\%) \quad (20)$$

gde su: C_0 i C - početna i završna koncentracija rastvora boje (mg/dm^3), respektivno.

Količina adsorbovane boje (adsorbata) po jedinici mase pepela (adsorbenta) bila je određena izrazom:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{w} \quad (21)$$

gde su: C_0 (mg/dm^3) - početna koncentracija adsorbata, C_e (mg/dm^3) - ravnotežna koncentracija adsorbata, w (g) - masa adsorbenta i V (cm^3) - zapremina rastvora za adsorpciju.

8. Merne metode

8.1 Vizuelna svojstva tkanine

Vizuelna svojstva ili promene u obojenosti tkanine kontrolisani su subjektivnom i objektivnom metodom. Subjektivnom procenom uzorka ocenjivano je da li je ili nije došlo do приметnih promena. Kod objektivne metode, obojenost tkanine merena je pomoću refleksionog spektrofotometra (HunterLab ColorQuest XE diffuse/80), koji je povezan s personalnim računarnom, odnosno podesnim softverom. Pored stepena refleksije, na aparatu se određuju još i funkcija *Gurevich-Kubelka-Munk* i parametri CIEL*a*b* sistema, preko kojih se mogu okarakterisati razlike u stepenu obojenja.

Veza između koncentracije boje i njene remisione vrednosti data je *Kubelka-Munk* jednačinom [19]:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_e)^2}{2R_e} = A \cdot c \quad (22)$$

gde su: K - konstanta apsorpcije za određenu talasnu dužinu, S - koeficijent rasipanja za određenu talasnu dužinu, R_e - izmerena remisiona vrednost za određenu talasnu dužinu, A - konstanta proporcionalnosti (koncentracija boje, talasne dužine itd.) i C (%) - koncentracija boje.

8.2 UV – VIS spektrofotometrija

Za određivanje apsorpcionih spektara korišćen je UV-VIS spektrofotometar (Cary 100 Conc UV-VIS, Varian). Merenja su izvedena na apsorpcionim maksimumima rastvora svih boja.

8.3 Skening elektronska mikroskopija

Uzorak je pripreman tako što se čestice pepela disperguju u acetonu, a onda se delovi uzorka iz acetona postavljaju na držač uzoraka, suše i oblažu Au-Pd. Merenja na skening elektronskom mikroskopu (SEM) su sprovedena na uređaju VEGA TS 5130mm (TESCAN) korišćenjem detektora za sekundarne elektrone.

8.4 Rendgenostrukturna analiza

Uzorci su snimani na rendgenskom difraktometru za polikristalne uzorke Ultima IV Rigaku sa $\text{CuK}\alpha$ zračenjem (1.5405 nm) i Ni filterom. Snimanje je vršeno u intervalu 2θ od 3° do 70° , sa korakom $0,02^\circ$ i brzinom snimanja od $5^\circ/\text{min}$ pri naponu vrednosti 40 kV i jačine struje od 40 mA.

8.5 Fizički parametri pepela

Pojedini fizički parametri adsorbenta realizovani su gravimetrijski, gubitak žarenjem na 1000°C i 450°C , kao i na osnovu važećih standarda za zapreminsku masu i specifičnu površinu - SRPS B.C8.023 i SRPS EN 196-6, respektivno.

8.6 Infracrvena spektroskopija

Metoda infracrvene spektroskopije (FTIR) obuhvata merenje intenziteta zračenja u infracrvenoj oblasti elektromagnetnog spektra, sa ciljem određivanja kvalitativnog sastava supstance, strukture molekula, a ređe i kvantitativnog sastava. Spektri su snimani kalijum-bromidnom tehnikom na spektroskopu BOMEM *Hartmann & Braun* MB-Series u oblasti talasnih brojeva $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

8.7 HPK i BPK analiza

Stepen zagađenja otpadnih voda ili kvalitet voda utvrđivan je sledećim metodama:

- hemijskom potrošnjom kiseonika (HPK), prema SRPS ISO 6060:1994 i
- biohemijskom potrošnjom kiseonika (BPK_5), prema SRPS EN 1899-1:2009.

REZULTATI I DISKUSIJA

Prvi deo istraživanja odnosio se na procese racionalizacije i optimizacije bojenja pamučnog tekstilnog materijala sa jednim ciljem - dobijanje adekvatnog i prihvatljivog obojenja na tekstu uz maksimalnu uštedu u vremenu, energiji, materijalima i otpadnoj boji. Pošlo se od preporuka proizvođača boja za bojenje pamučnog tekstila sa naznakom da se radi o podacima opšteg karaktera gde se ne uzima u obzir konkretna vrsta i oblik tekstilnog materijala, tip mašine za bojenje, vrste dodataka i sl.. S obzirom na to, urađena je kompletna provera uticaja pojedinih bitnijih parametara bojenja koji su po proceni bili relevantni za konkretno istraživanje.

9. Optimizacija bojenja pamuka direktnim bojama

Proces bojenja ili reakcija između boje i pamuka odigrava se u saglasnosti sa sorpcionim procesom, koji nasuprot supstantivnosti uključuje mehanizam bojenja koji je prvenstveno zavistan od pH. Osnovni kriterijum u bojenju pamuka direktnom bojom jeste da do izražaja dolaze elektrostatičke sile između molekula boje i pamučnog vlakna.

Kao najvažniji faktori koji utiču na tok reakcije boje sa pamukom, jesu pH vrednost i temperatura reakcionog medijuma, uz ne manje važne faktore, vremena obrade, prisustva elektrolita i sl.. Ovi faktori određuju kako brzinu adsorpcije tako i brzinu fiksiranja. Adsorpcija i fiksiranje boje su odvojene veličine i svaka za sebe se mogu odrediti i predstaviti u zavisnosti od uticajnih faktora.

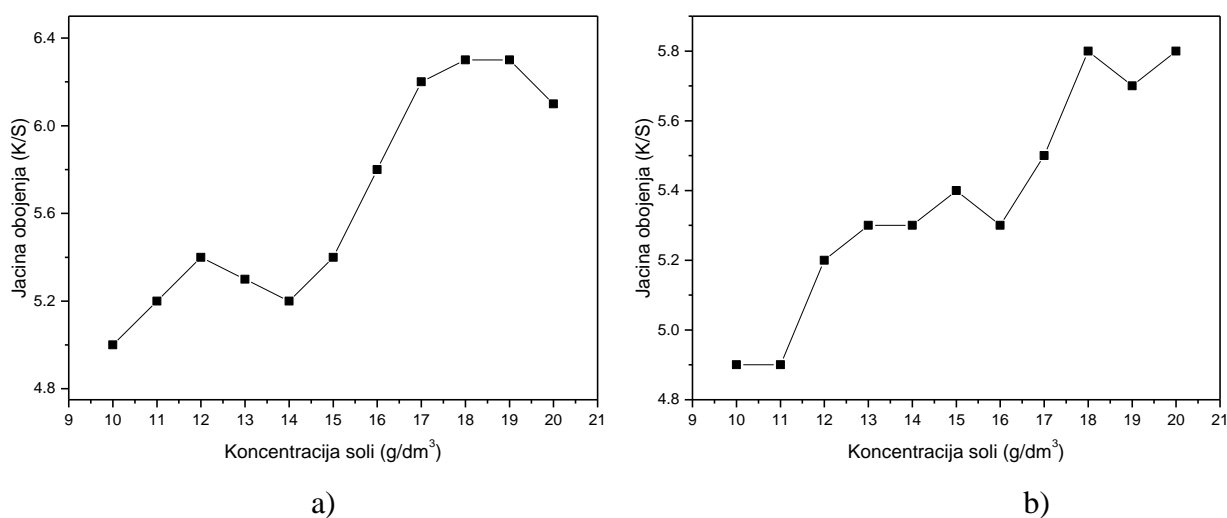
Optimizacija je urađena sa osnovnom recepturom koju daje proizvođač, varirani su parametri vezani za količinu dodataka i temperaturno–vremenski režim, dok su parametri koncentracija boje, supstrat i početni postupak rastvaranja hemikalija bili konstantni.

9.1 Uticaj soli

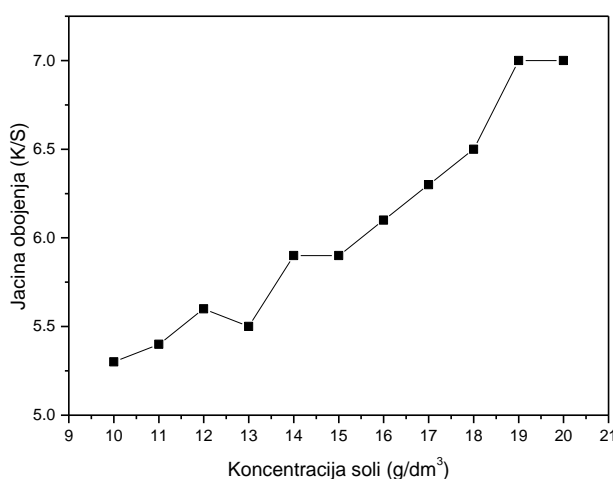
Poznato je da se dodavanjem elektrolita poboljšava supstantivnost boje pošto se u prisustvu elektrolita pospešuje asocijacija. Uticaj elektrolita na adsorpciju direktnih boja na celulozno vlakno od velikog je praktičnog značaja. Praktično, celulozni materijal se ne može obojiti direktnim bojama ako u rastvoru nije prisutan elektrolit. Površinsko naelektrisanje vlakna se povećava u rastvoru a električne sile odbijanja, pošto su veće od privlačnih sila, suprotstavljaju se adsorpciji boje na vlakno. Prisustvo soli popravlja adsorpciju pa se može zaključiti da je uticaj elektrolita izrazitiji od uticaja koncentracije boje [19].

Slika 14 i 15 donosi rezultate za boje DB85 i DR79, odnosno njihove mešavine DB85 (50 %) + DR79 (50 %). Radi se o uticaju količine soli u rastvoru za bojenje na jačinu obojenja K/S obojenih uzoraka pamučne tkanine. Parametar K/S govori o količini boje na tekstilu i direktno je proporcionalan količini vezane boje za tekstilni materijal. Dovoljne vrednosti za parametar K/S postižu se pri količini soli (NaCl) 17 (DB85), odnosno 18 g/dm³ (DR79), što znači da je pri ovim uslovima najviše boje vezano za vlakno. Kada se radi o bojenju mešavinom ovih boja, koje daju ljubičasto obojenje, onda je primetno da je količina soli od 19 g/dm³ najbolja u pogledu iscrpljenja ovih boja.

Predložene količine soli, eksperimentalno dobijene, manje su od količine predviđene standradnom recepturom za bojenje (20 g/dm³) dobijenoj od proizvođača.



Sl. 14 Uticaj količine soli pri bojenju bojama DB85 (a) i DR79 (b) na jačinu obojenja pamuka

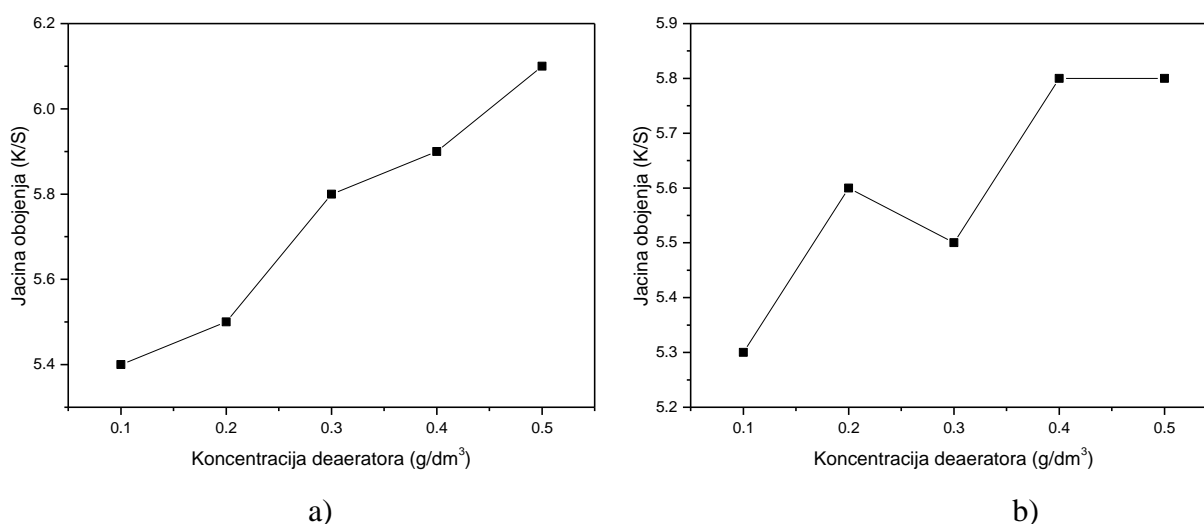


Sl. 15 Uticaj količine soli pri bojenju mešavinom boja DB85 (50 %) + DR79 (50 %) na jačinu obojenja pamuka

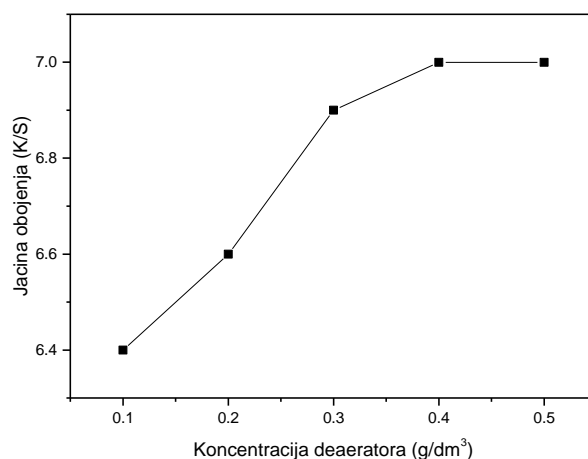
9.2 Uticaj deaeratora

Proces bojenja koristi deaerator da ukloni vazduh iz banje za bojenje, bilo kog tekstilnog materijala ili kod primene bilo koje boje. Obično su to i sredstva za kvašenje, tj. za poboljšanje vlaženja vlakana, kao i sredstva koja stopiraju pojavu pene prilikom vlažnih obrada tekstila. Tradicionalno, deaeratori su obično korišćeni za eliminaciju neželjenih vazdušnih džepova pri procesu bojenja. Međutim, ono što je manje poznato je njihova svestranost i način na koji se mogu koristiti za poboljšanje kvaliteta krajnjih rezultata kod brojnih mokrih završnih obrada. Jednostavno rečeno, deaerator kombinuje efekte supstance koja uklanja penu i površinski aktivne materije [20].

Slike 16 i 17 pokazuju rezultate vezane za uticaj koncentracije deaeratora (Alvicon VKS) na jačinu obojenja za obojene pamučne uzorke. Prema dijagramima sa ovih slika, sledi da sa povećanjem deaeratora, jačina obojenja kontinuirano raste, s tim što se rast usporava pri većim količinama agensa (posebno je primetno kod bojenja mešavinom direktnih boja). Pri količini deaeratora od $0,5 \text{ g/dm}^3$ postiže se najjače obojenje bojom DB85, što je identično standardnoj recepturi. Kod boje DR79, situacija je drugačija, ovde je količina od $0,4 \text{ g/dm}^3$ dovoljna za najbolji rezultat. Kod bojenja mešavinom boja, $0,3 \text{ g/dm}^3$ ovog agensa bi bilo dovoljno za najbolje obojenje tekstila. Prema rezultatima, količine deaeratora preko predloženih količina nisu ekonomski opravdane i ne treba ih koristiti. Receptura proizvođača predviđa primenu $0,5 \text{ g/dm}^3$ što je nešto više u odnosu na najbolje rezultate kod primene boje DR79 i mešavine.



Sl. 16 Uticaj količine deaeratora pri bojenju bojama DB85 (a) i DR79 (b) na jačinu obojenja pamuka

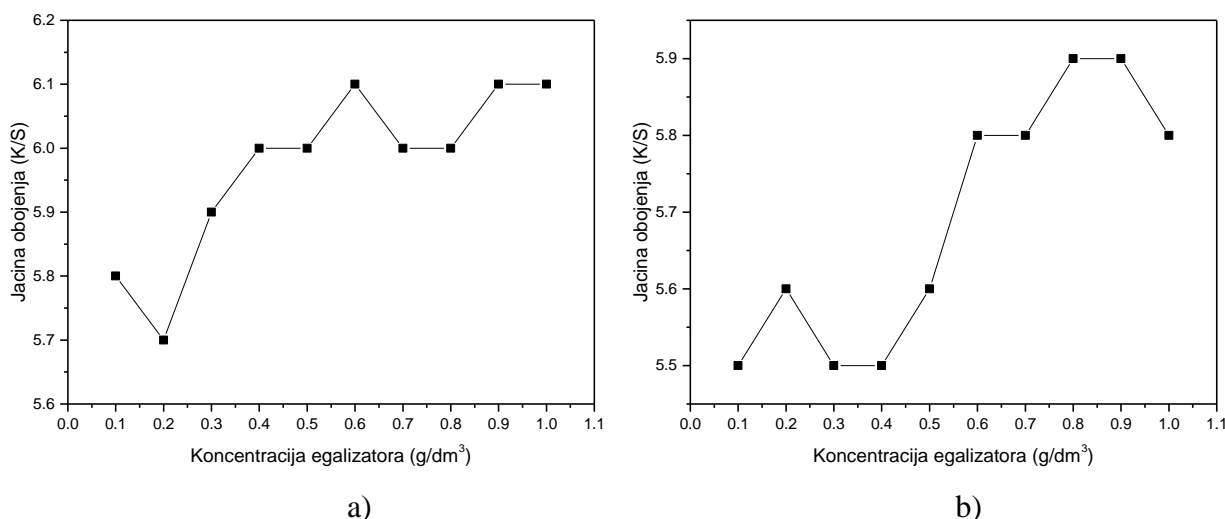


Sl. 17 Uticaj količine deaeratora pri bojenju mešavinom boja DB85 (50 %) + DR79 (50 %) na jačinu obojenja pamuka

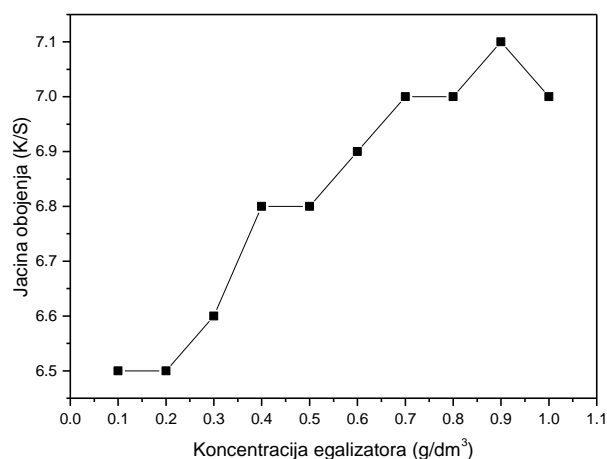
9.3 Uticaj egalizatora

Jedan od značajnih elemenata u bojenju tekstilnog materijala je postizanje ravnomernog – egalnog obojenja. U početku bojenja boja se neravnomerno vezuje pa su neki delovi materijala tamnije obojeni od drugih. Razlika u obojenju se pojavljuje pod uticajem razlilitih faktora, neravnomernog slaganja materijala koji se boji ili neravnomernog proticanja rastvora. Na kraju bojenja, obično, početna neravnomerna raspodela boje se toliko smanjuje da praktično nestaje, pa se iz tih razloga dobija uniformno obojenje na materijalu. Izjednačavanje obojenja - egalizovanje može se postići i “migriranjem” boje, tj. prelazom boje sa tamnije obojenih mesta na mesta koja su svetlije obojena [19].

Uticaj količine egalizatora (Alvicon S) na sposobnost bojenja pamuka direktnim bojama prikazan je preko dijagrama na slikama 18 i 19. Vidi se da se jačina obojenja neravnomerno povećava sa koncentracijom egalizatora. Količine preko 0,6 – 0,7 g/dm³ u primeni ovog agensa su nesvrshodne s obzirom da se vrednosti K/S ne menjaju značajnije. Ovo je manje od količine koju predviđa standardna receptura, 1 g/dm³.



Sl. 18 Uticaj količine egalizatora pri bojenju bojama DB85 (a) i DR79 (b) na jačinu obojenja pamuka



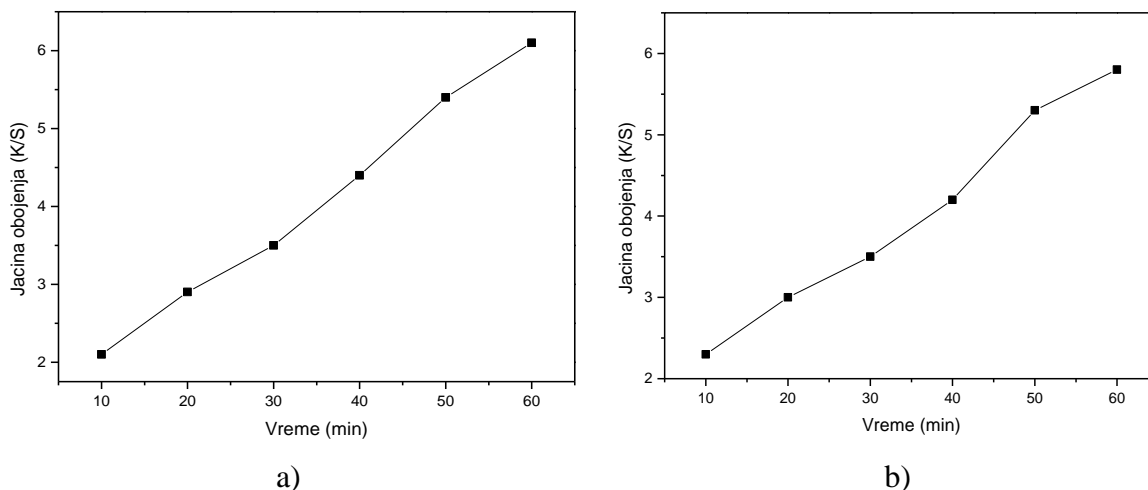
Sl. 19 Uticaj količine egalizatora pri bojenju mešavinom boja DB85 (50 %) + DR79 (50 %) na jačinu obojenja pamuka

9.4 Uticaj vremena

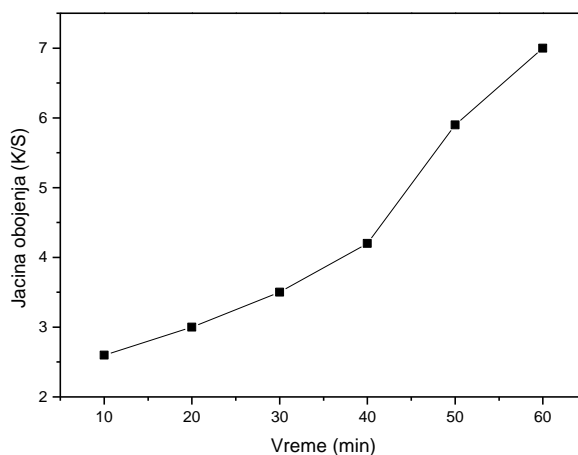
Vreme obrade, kao vredan i veoma bitan faktor, ima svoj uticaj na efikasnost, u prvom redu na veće iscrpljenje boje iz rastvora. U principu, obrade koje traju duže vreme, delom nose bolje rezultate, mada ne uvek u meri koja bi bila dovoljna da se ovi parametri prihvate kao radni, pa je sa tačke gledišta ekonomičnosti i racionalnosti određivanje dužine obrade od krucijalnog značaja.

Uticaj trajanja obrade na jačinu obojenja direktnim bojama je praćen u opsegu 10 do 60 min. Sa slika 20 i 21 može se konstatovati kontinuirani, skoro linearan rast parametra K/S, tj. jačine obojenja.

Kod obe boje, kao i kod bojenja mešavinom, obrada u trajanju od 60 min je idealna sa ekonomskog i parametra kvaliteta obojenog tekstila, što se poklapa sa vrednošću koju propisuje standardna receptura proizvođača.



Sl. 20 Uticaj vremena pri bojenju bojama DB85 (a) i DR79 (b) na jačinu obojenja pamuka



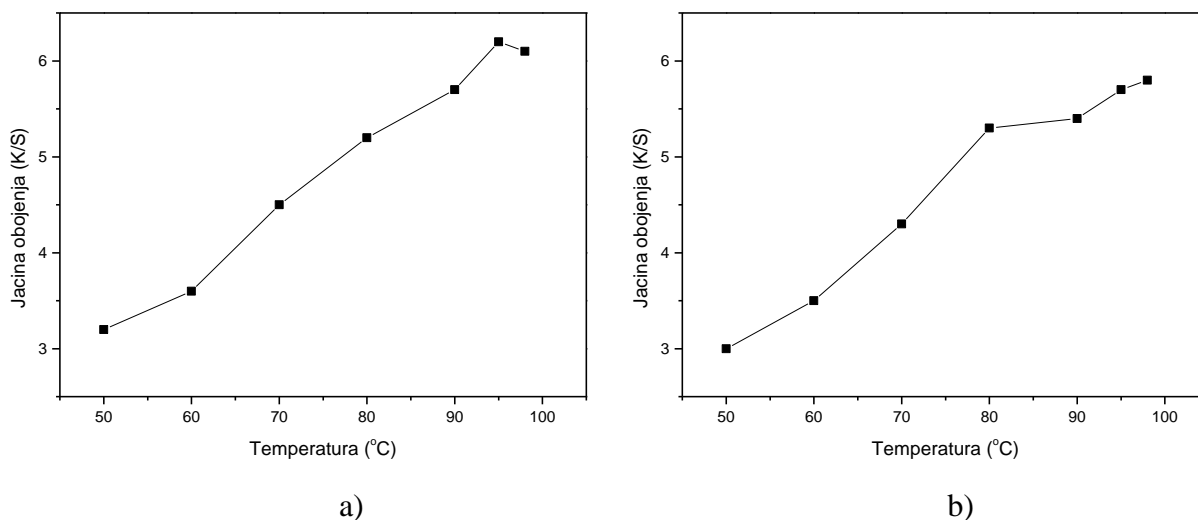
Sl. 21 Uticaj vremena pri bojenju mešavinom boja DB85 (50 %) + DR79 (50 %) na jačinu obojenja pamuka

9.5 Uticaj temperature

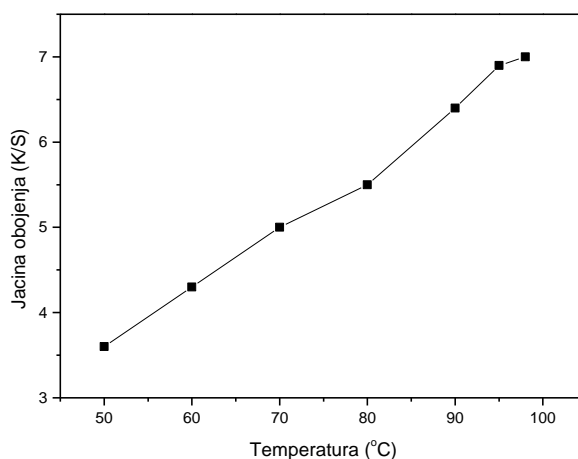
Uticaj temperature na stepen iscrpljenja direktnih boja je vrlo bitan i odlučujući za dobro i ravnomerno obojenje tekstila. Ako boje ispoljavaju malu sposobnost migriranja, onda će se ravnomerno bojenje postići samo pažljivim regulisanjem temperature (ill dodavanjem soli) ili bojenjem materijala na temperaturi iznad 100°C na kojoj se migraciona sposobnost poboljšava, a zatim postepenim sniženjem temperature rastvora do 60°C da bi se postiglo maksimalno iscrpljenje.

Ako boje, sa druge strane, pokazuju dobre migracione sposobnosti na 90 -100°C, onda se temperatura rastvora može brzo podići do temperature ključanja na kojoj se nastavlja bojenje u određenom vremenskom intervalu [20].

Prema dijagramima sa slika 22 i 23, primećuje se da zagrevanjem kontinuirano raste količina boje adsorbovana za tekstilni materijal. Kod viših temperatura, 95°C, javljaju se najbolji rezultati pa se ova temperatura preporučuje za bojenje bojama DB85, DR79 ili njihovom mešavinom. Ova temperatura je nešto niža od preporučene, 98°C, iz standardne recepture proizvođača.



Sl. 22 Uticaj temperature pri bojenju bojama DB85 (a) i DR79 (b) na jačinu obojenja pamuka



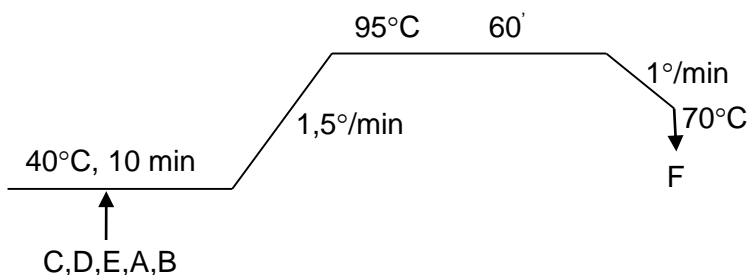
Sl. 23 Uticaj temperature pri bojenju mešavinom boja DB85 (50 %) + DR79 (50 %) na jačinu obojenja pamuka

9.6 Optimizovane recepture i uslovi bojenja

S obzirom na izvršene provere parametara koji direktno utiču na efekte bojenja i količinu otpadne obojene vode, utvrđene su "optimizovane" recepture.

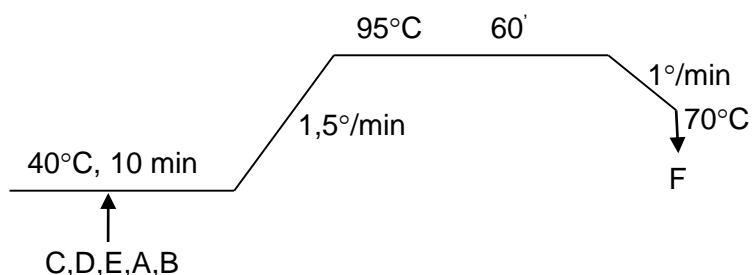
Za direktnu DB85 boju - optimizovana receptura i šema bojenja:

- A - boja 2 % (konstantan parametar).
- B - pamuk (konstantan parametar).
- **C - NaCl, 17 g/dm³, (različito od standardne recepture koja predviđa 20 g/dm³).**
- D - Alvicon VKS, 0,5 g/dm³ (identično standardnoj recepturi).
- **E - Alvicon S, 0,6 g/dm³, (različito od standardne recepture koja predviđa 1 g/dm³).**
- F - ispiranje, toplo – hladno (konstantan parametar).
- Razmera banje 1:30 (konstantan parametar).
- Vreme bojenja 60 min (identično standardnoj recepturi).
- **Temperatura bojenja 95°C (različito od standardne recepture koja predviđa 98°C).**



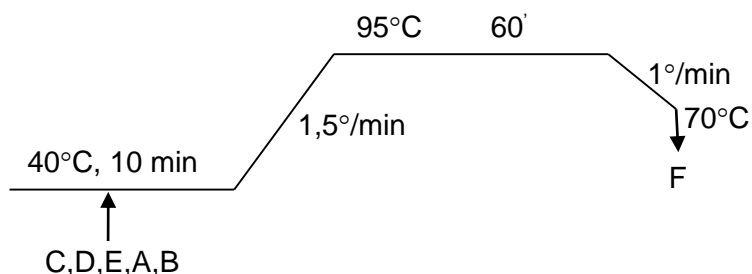
Za direktnu DR79 boju - optimizovana receptura i šema bojenja:

- A - boja 2 % (konstantan parametar).
- B - pamuk (konstantan parametar).
- **C - NaCl, 18 g/dm³, (različito od standardne recepture koja predviđa 20 g/dm³).**
- **D - Alvicon VKS, 0,4 g/dm³ (različito od standardne recepture koja predviđa 0,5 g/dm³).**
- **E - Alvicon S, 0,7 g/dm³ (različito od standardne recepture koja predviđa 1 g/dm³).**
- F - ispiranje, toplo – hladno (konstantan parametar).
- Razmera banje 1:30 (konstantan parametar).
- Vreme bojenja 60 min (identično standardnoj recepturi).
- **Temperatura bojenja 95°C (različito od standardne recepture koja predviđa 98°C).**



Za mešavinu boja DB85 + DR79 - optimizovana receptura i šema bojenja:

- A - boja 1+1 % (konstantan parametar).
- B - pamuk (konstantan parametar).
- C - NaCl, 19 g/dm³, (različito od standardne recepture koja predviđa 20 g/dm³).
- D - Alviron VKS, 0,3 g/dm³ (različito od standardne recepture koja predviđa 0,5 g/dm³).
- E - Alviron S, 0,7 g/dm³, (različito od standardne recepture koja predviđa 1 g/dm³).
- F - ispiranje, toplo – hladno (konstantan parametar).
- Razmera banje 1:30 (konstantan parametar).
- Vreme bojenja 60 min (identično standardnoj recepturi).
- Temperatura bojenja 95°C (različito od standardne recepture koja predviđa 98°C).



Primetno je da su razlike u recepturama prisutne u delu količine soli, deaeratora, egalizatora kao i temperature bojenja. Referentni parametar za proveru efikasnosti bojenja, K/S (jačina obojenja), ima najveće vrednosti u slučaju optimizovanih receptura, što znači da je tada najviše boje vezano za materijal, a najmanje ostalo u rastvoru (najmanje obojene otpadne vode).

10. Optimizacija bojenja pamuka reaktivnim bojama

Reaktivne boje su karakteristične po tome što u svom molekulu sadrže grupe koje mogu da nagrade kovalentnu vezu između atoma ugljenika, jona ili molekula boje i atoma kiseonika, azota ili sumpora iz hidroksi, amino ili molekula merkaptanskih grupa odgovarajućih makromolekula vlakna [19].

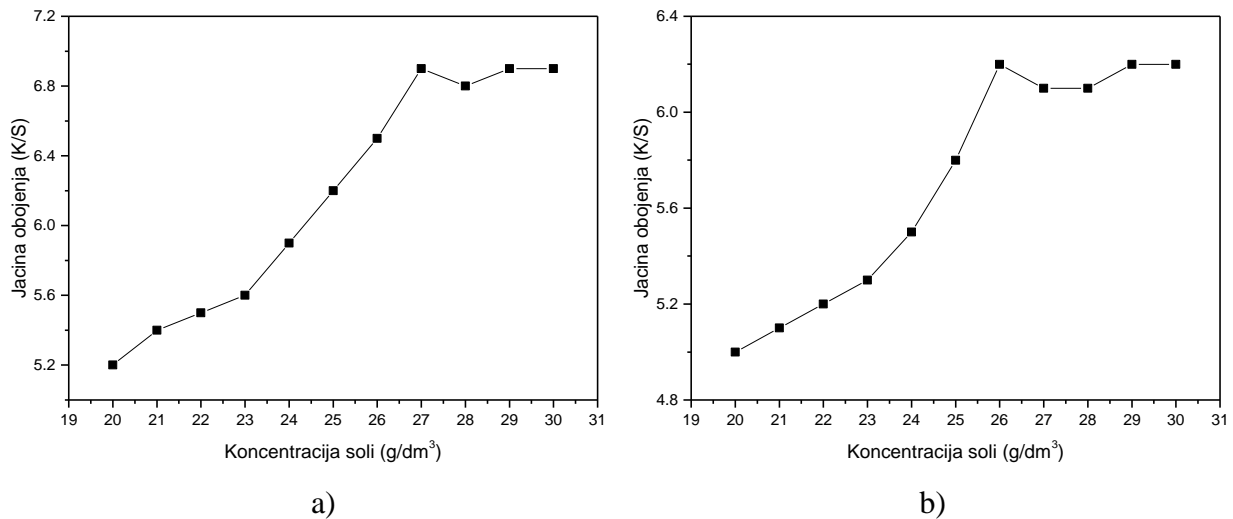
Osnovni kriterijum u bojenju pamuka reaktivnom bojom je stepen fiksiranja kovalentnim vezama koje se uspostavljaju između boje i vlakna, a što je u velikoj meri određeno svojstvima boje i uslovima bojenja.

Pojave koje se zbivaju u prikazanom sistemu ukazuju da reakcija reaktivnih boja sa celulozom može da se odigra samo u slučaju ako se molekuli boje prethodno adsorbuju za molekule celuloze. Ukoliko se obezbedi što veće iscrpljenje banje (samim tim veća asocijacija boje sa celulozom) sigurno je da će biti i veća verovatnoća da boja reaguje sa celulozom, a ne sa vodom. Da bi se postigao najbolji stepen iskorišćenja (pod ovim se podrazumeva odnos prvobitne količine boje i izreagovane boje sa vlaknom na kraju bojenja), potrebno je, prvo, podesiti brzinu reakcije tako da celokupna količina boje izreaguje do kraja bojenja i drugo, stalno kontrolisati uslove bojenja pod kojima se postiže najbolji stepen iscrpljenja.

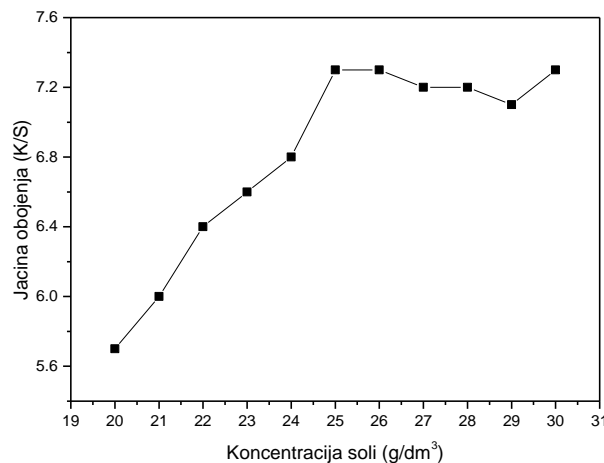
10.1 Uticaj soli

Ischrpljenje banje, pored ostalog, zavisi i od koncentracije elektrolita. U neutralnom rastvoru reaktivne boje se ponašaju kao direktne boje, tj. sa povećanjem koncentracije elektrolita povećava im se i iscrpljenje, tj. ove boje zahtevaju dodavanje veće količine soli. Sa povećanjem koncentracije soli u svim slučajevima, dolazi do povećanja fiksiranja boje, ali se uticaj elektrolita preko koncentracije od 30 g/dm³ ne odražava na veći broj boja. Dodavanje soli iznad ove koncentracije ekonomski je neopravdano s obzirom na mali efekat koji se postiže [19, 20].

Količina Na₂SO₄ utiče na kvalitetno bojenje reaktivnom bojom. Slike 24 i 25 donose rezultate za boje RB222 i RR194, odnosno njihove mešavine RB222 (50 %) + RR194 (50 %). U pitanju je uticaj količine soli u rastvoru za bojenje na jačinu obojenja K/S obojenih uzoraka pamučne tkanine. Najveće vrednosti za parametar K/S postižu se pri količini soli 27 g/dm³ (RB222), odnosno 26 g/dm³ (RR194), što znači da je pri ovim uslovima najviše boje vezano za vlakno. Kod bojenja mešavinom boja, količina od 25 g/dm³ je sasvim zadovoljavajuća za dobro bojenje. Proizvođač boja predviđa u svojoj recepturi 30 g/dm³ soli.



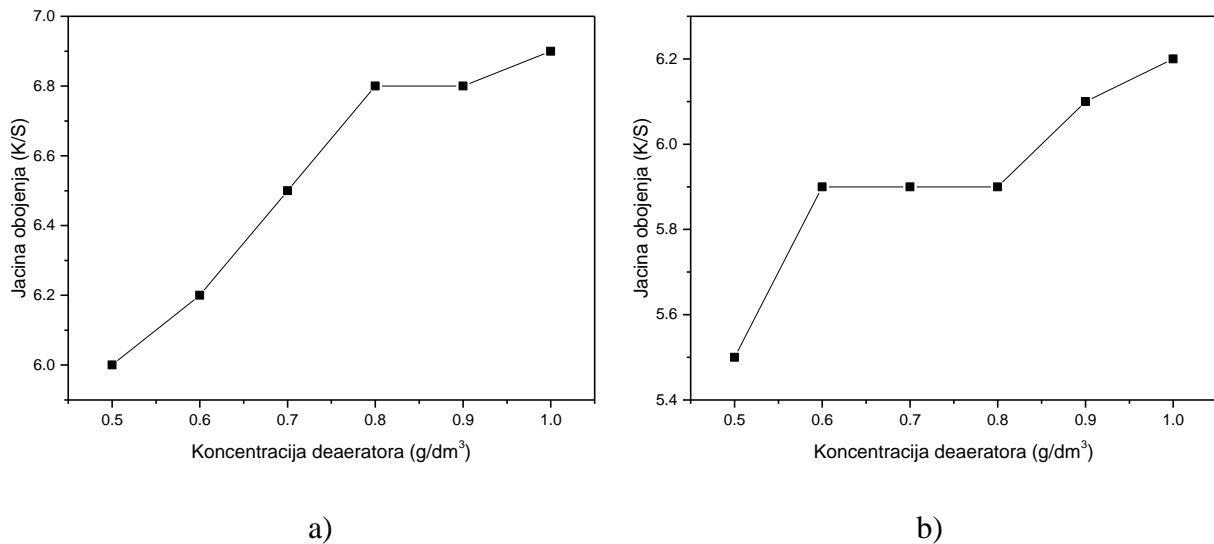
Sl. 24 Uticaj količine soli pri bojenju bojama RB222 (a) i RR194 (b) na jačinu obojenja pamuka



Sl. 25 Uticaj količine soli pri bojenju mešavinom boja RB222 (50 %) + RR194 (50 %) na jačinu obojenja pamuka

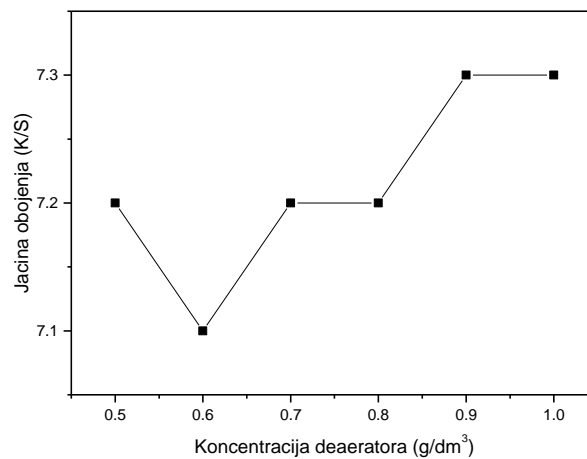
10.2 Uticaj deaeratora

Prisustvo agensa koji uklanja vazduh i sprečava stvaranje pene, svakako da utiče na kvalitetno bojenje pamučnog tekstila reaktivnom bojom. Slike 26 i 27 daju rezultate vezane za uticaj koncentracije deaeratora (Alviron VKS) na jačinu obojenja tekstila prilikom bojenja reaktivnim bojama. Prema dijagramima, sledi da sa povećanjem deaeratora, jačina obojenja uglavnom raste, s tim što se rast usporava pri većim količinama agensa (posebno je primetno kod bojenja bojom RR194). Pri količini deaeratora od 0,8 g/dm³ postiže se najjače obojenje bojom RB222, što je nešto manje od predloga standardne recepture.



Sl. 26 Uticaj količine deaeratora pri bojenju bojama RB222 (a) i RR194 (b) na jačinu obojenja pamuka

Kod boje RR194, situacija je nešto drugačija, ovde je količina od 0,9 g/dm³ dovoljna za najbolji rezultat. Kod bojenja mešavinom boja, 0,9 g/dm³ deaeratora bi bilo dovoljno za najbolje obojenje tekstila. Prema rezultatima, predložene količine deaeratora praktično su tek nešto slabije od odgovarajuće količine iz standardne recepture, 1 g/dm³.

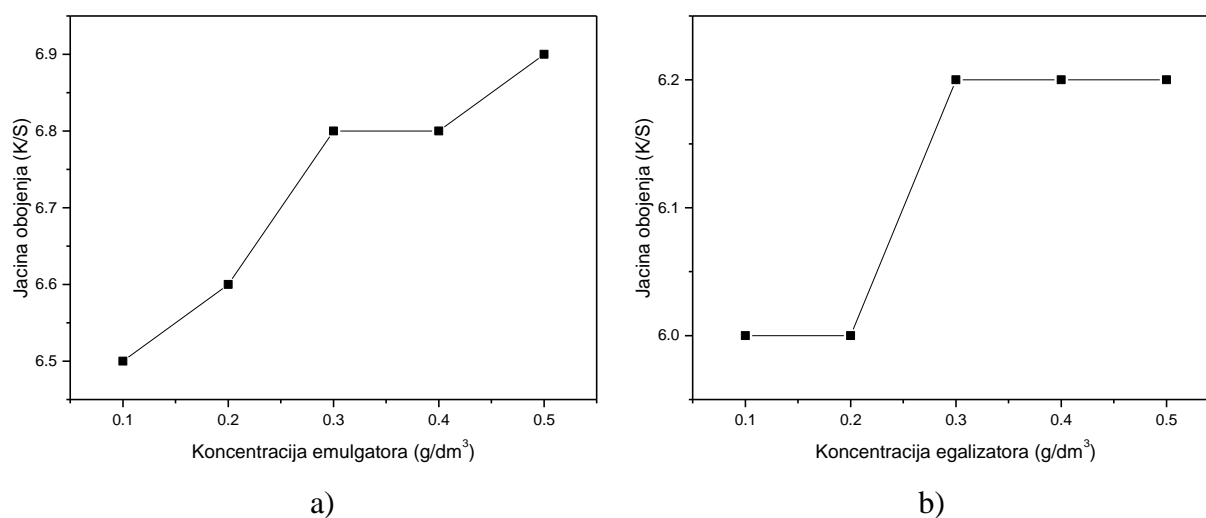


Sl. 27 Uticaj količine deaeratora pri bojenju mešavinom boja RB222 (50 %) + RR194 (50 %) na jačinu obojenja pamuka

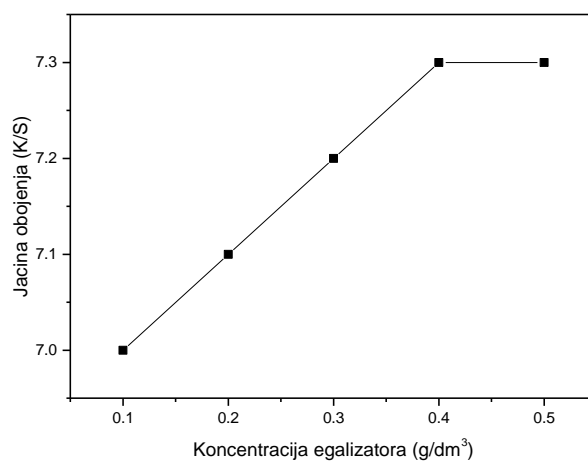
10.3 Uticaj egalizatora

Primena egalizatora Alviron GBU, koji poseduje dispergujuća i emulgujuća svojstva, značajno doprinosi postizanju uspešnog i ravnomernog obojenja na pamučnom tektilu.

Uticaj koncentracije egalizatora na sposobnost bojenja pamuka reaktivnim bojama prikazan je na slikama 28 i 29. Primećuje se da se jačina obojenja povećava sa koncentracijom egalizatora. Preko $0,3 \text{ g/dm}^3$ za boje RB222 i RR194 i $0,4 \text{ g/dm}^3$ za bojenje mešavinom ovih boja, primena ovog agensa je nesvrshodna s obzirom da se vrednosti K/S ne menjaju značajnije. Ove količine su manje od one koju predviđa standardna receptura proizvođača, $0,5 \text{ g/dm}^3$.



Sl. 28 Uticaj količine egalizatora pri bojenju bojama RB222 (a) i RR194 (b) na jačinu obojenja pamuka



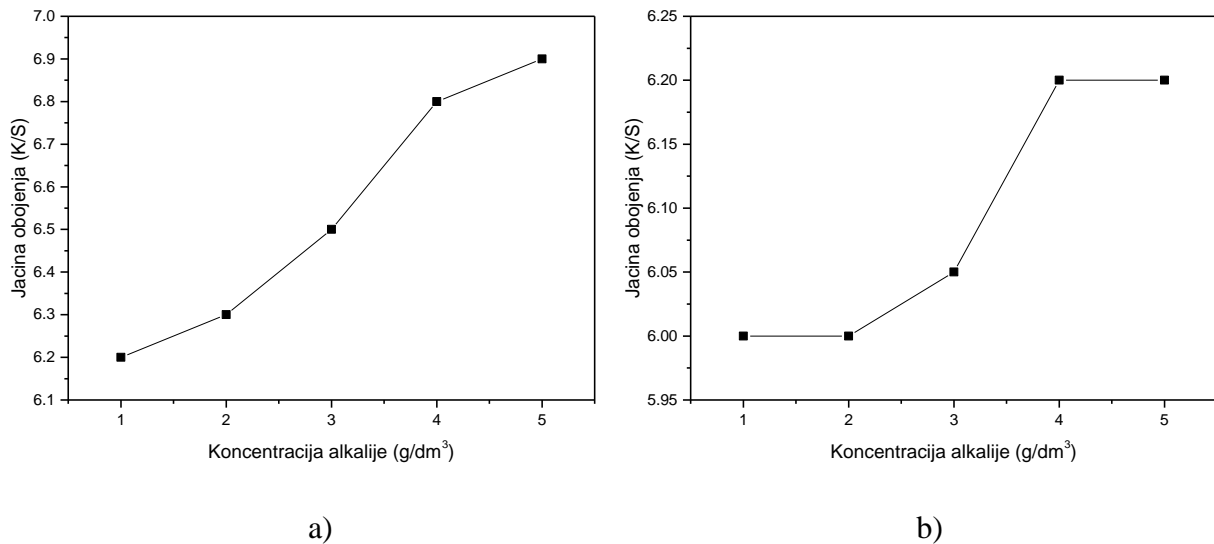
Sl. 29 Uticaj količine egalizatora pri bojenju mešavinom boja RB222 (50 %) + RR194 (50 %) na jačinu obojenja pamuka

10.4 Uticaj alkalije

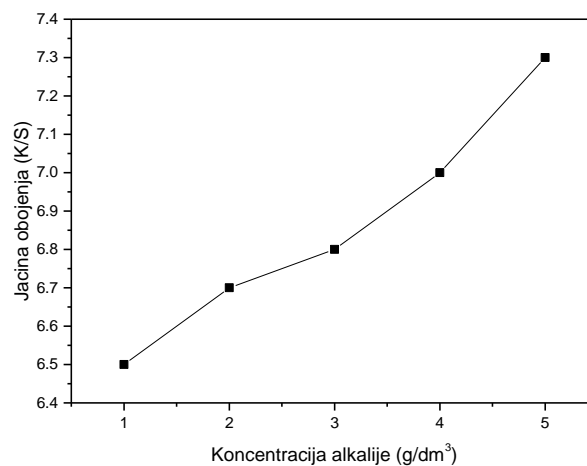
Kod bojenja reaktivnim bojama, obično je supstantivni odnos najveći pri pH 9 – 10, dok naglo opada sa povećanjem pH. Bojenje celuloze reaktivnom bojom mora se posmatrati u celini i pored toga što se u sistemu odigravaju dve paralelne reakcije - reakcija boje sa celulozom i reakcija boje sa vodom. U praktičnim sistemima bojenje se odvija u dva dela - prvo u neutralnoj sredini, kada se boja iscrpljuje, a zatim u alkalnoj sredini, u kojoj dolazi do odgovarajućih reakcija. U početnom stanju, u neutralnoj sredini, reaktivne boje se ponašaju slično ostalim bojama koje se rastvaraju u vodi, kada se rastvoru za bojenje doda alkalija počinju određene reakcije.

Boja hidrolizuje u banji za bojenje, ali se isto tako odigrava hidroliza i one boje koja se u obliku rastvora zadržala u vlaknu. S druge strane, adsorbovana boja velikim delom reaguje sa celulozom mada nije isključena mogućnost delimične hidrolize adsorbovane boje s obzirom da je jednim krajem izložena uticaju hidrosilnih jona iz rastvora. Hidrolizovana boja, koja nastaje u različitim delovima sistema, ima slična svojstva (npr. afinitet, difuzija) koje poseduje matična boja, ali se može uzeti i kao posebna komponenta u ovom sistemu. Ona će difundovati u vlakno, adsorbovaće se na molekul celuloze, ali neće biti sposobna da se hemijski veže za vlakno [19, 20].

Količina Na_2CO_3 utiče na kvalitetno bojenje reaktivnom bojom. Slike 30 i 31 donose rezultate za boje RB222 i RR194, odnosno njihove mešavine RB222 (50 %) + RR194 (50 %) a radi se o uticaju količine alkalija u rastvoru za bojenje na jačinu obojenja. Najpovoljnije vrednosti za parametar K/S postižu se pri količini soli 4 g/dm^3 za pojedinačno bojenje tekstila bojama RB222 i RR194, što pretpostavlja da je pri ovim uslovima najviše boje vezano za vlakno. Kod bojenja mešavinom boja, količina od 5 g/dm^3 je bila zadovoljavajuća i to je koncentracija natrijum karbonata koja odgovara standardnoj recepturi za bojenje.



Sl. 30 Uticaj količine alkalije pri bojenju bojama RB222 (a) i RR194 (b) na jačinu obojenja pamuka

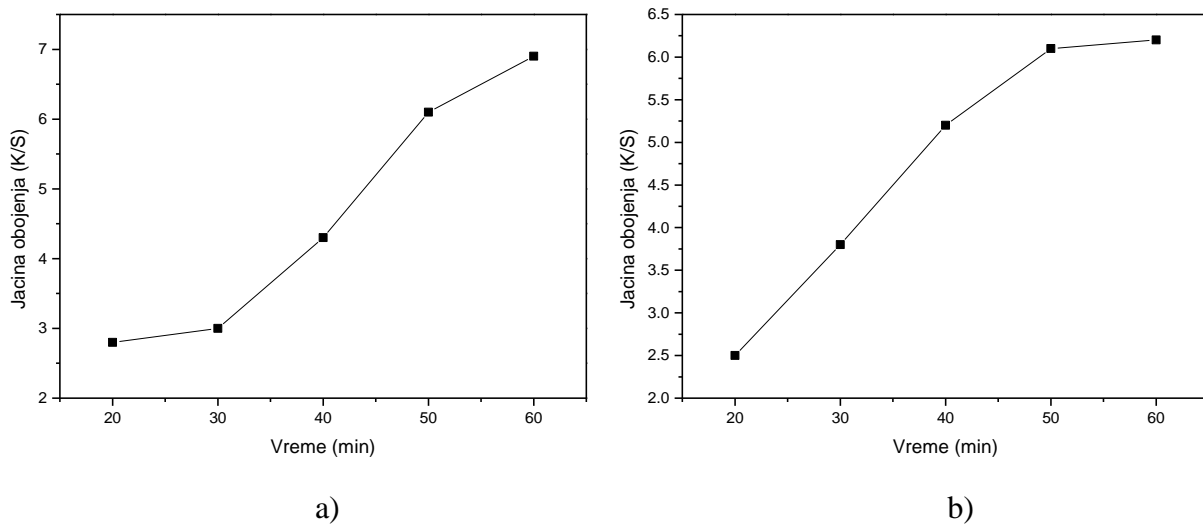


Sl. 31 Uticaj količine alkalije pri bojenju mešavinom boja RB222 (50 %) + RR194 (50 %) na jačinu obojenja pamuka

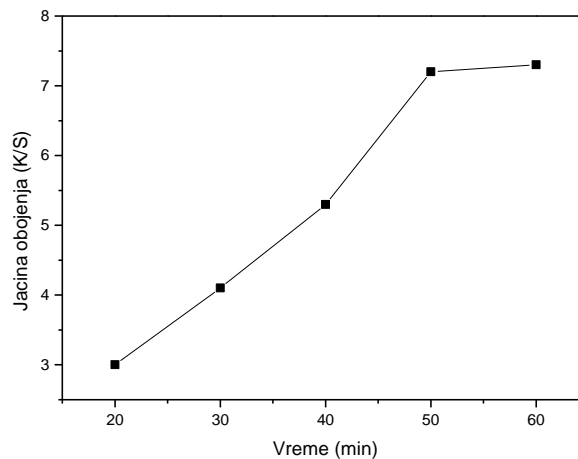
10.5 Uticaj vremena

Kinetika bojenja celuloze reaktivnim bojama nije interesantna samo sa teorijskog gledišta već ima veliki značaj i u različitim praktičnim sistemima. Mnoge metode bojenja reaktivnim bojama uključuju, kao jedan od bitnijih faktora, vreme bojenja koje je potrebno tako izabrati da se istovremeno sa bojenjem završi i reakcija boje sa celulozom i vodom. Duže vreme bojenja reaktivnom bojom ekonomski je neopravdano, jer posle završene reakcije sa celulozom ili vodom, kada se i postigne ravnomerno obojenje na materijalu, ne dolazi do novog razmeštaja boje migriranjem [20].

Uticao trajanja bojenja reaktivnim bojama na jačinu obojenja ispitavan je u opsegu 20 do 60 min. Sa slika 32 i 33 može se konstatovati uglavnom kontinuirani rast parametra K/S, tj. jačine obojenja, uz neznatno usporenje kod najdužih obrada. Kod boje RB222 nema odstupanja u odnosu na standardnu recepturu, kod boje RR194, obrada u trajanju od 50 min je idealna sa ekonomskog i parametra kvaliteta obojenog tekstila. Za bojenje mešavinom boja, vreme od 50 min je sasvim prihvatljivo, standardna receptura predviđa vreme od 60 min.



Sl. 32 Uticaj vremena pri bojenju bojama RB222 (a) i RR194 (b) na jačinu obojenja pamuka



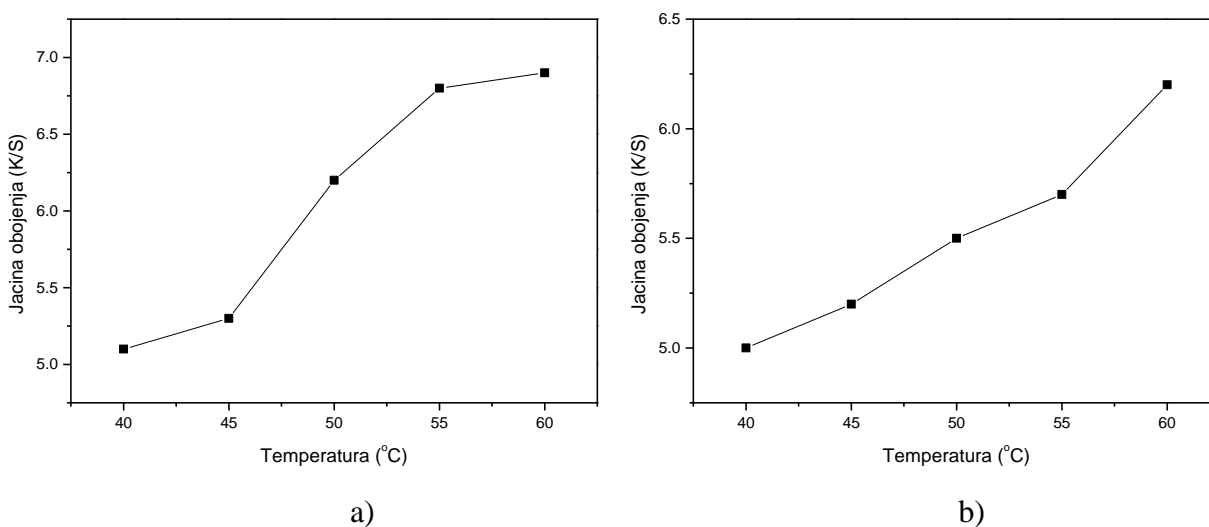
Sl. 33 Uticaj vremena pri bojenju mešavinom boja RB222 (50 %) + RR194 (50 %) na jačinu obojenja pamuka

10.6 Uticaj temperature

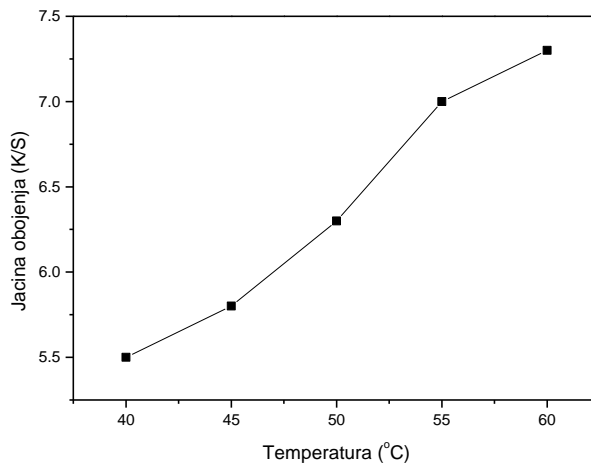
Reaktivne boje sa dihlortriazinskom grupom lako reaguju sa celulozom, čak i na sobnoj temperaturi, u slabo alkalnoj sredini, tj. u prisustvu Na_2CO_3 , dok monohlortriazinske boje zahtevaju zagrevanje rastvora na 70°C i jaču alkalnu sredinu pre nego reakcija dostigne potrebnu brzinu. Pri bojenju pamučnog materijala reaktivnom bojom neophodno je obezbediti maksimalno vezivanje boje za celulozu, uz što manju hidrolizu boje. Ovo je važno ne samo sa ekonomskog gledišta već i sa praktičnog, jer hidrolizovana boja ima vrlo malu supstantivnost, i ako se adsorbuje za vlakno, daće obojenja sa malom postojanošću prema mokrom tretiranju.

Hidrolizovana boja se pranjem uklanja sa vlakna, postojanost se poboljšava i to utoliko lakše ukoliko je adsorbovana manja količina hidrolizovane boje. Sa povišenjem temperature od 20 do 70°C , tj. za 50°C može se očekivati da se brzina reakcije poveća za 50 puta [19].

Uticaj temperature na sposobnost bojenja pamuka reaktivnim bojama istraživano je pri uslovima različitih temperatura ($40 - 60^\circ\text{C}$). Slike 34 i 35 pokazuju da se jačina obojenja povećava sa temperaturom bojenja do $55-60^\circ\text{C}$. Kod boje RB222, zagrevanje do 55°C je dovoljno za postizanje prihvatljivog obojenja na tekstilu. Za RR194 boju i kod bojenja mešavinom boja idealna temperatura bojenja je identična onoj koja važi za standardnu recepturu proizvođača, 60°C . Lošiji uticaj na nižim temperaturama može se pripisati nedovoljnom stepenu bubrenja vlakana, a s tim u vezi i malom migracijom i agregacijom boja u unutrašnjost vlakana.



Sl. 34 Uticaj temperature pri bojenju bojama RB222 (a) i RR194 (b) na jačinu obojenja pamuka



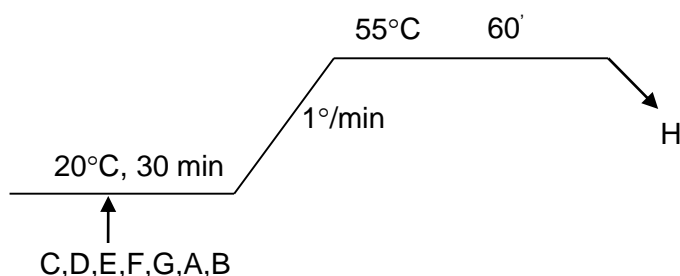
Sl. 35 Uticaj temperature pri bojenju mešavinom boja RB222 (50 %) + RR194 (50 %) na jačinu obojenja pamuka

10.7 Optimizovane recepture i uslovi bojenja

Na osnovu izvršene provere parametara koji direktno utiču na efekte bojenja a samim tim i na količinu otpadne obojene vode, te na osnovu prethodno prikazanih rezultata, definisane su "optimizovane" recepture za bojenje pamuka reaktivnim bojama u laboratorijskim uslovima.

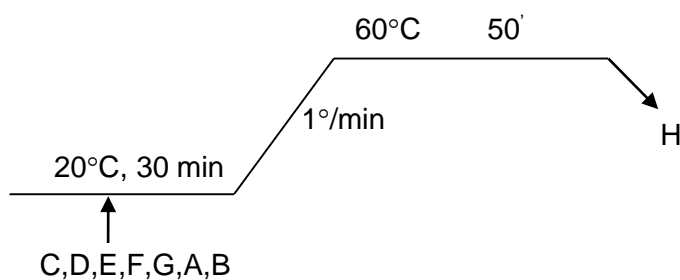
Za reaktivnu RB222 - optimizovana receptura i šema bojenja:

- A - boja 2 % (konstantan parametar).
- B - pamuk (konstantan parametar).
- C - Na_2SO_4 , 27 g/dm³ (različito od standardne recepture koja predviđa 30 g/dm³).
- D - Alvion VKS, 0,8 g/dm³ (različito od standardne recepture koja predviđa 1 g/dm³).
- E - Alvion GBU, 0,3 g/dm³ (različito od standardne recepture koja predviđa 0,5 g/dm³).
- F - Na_2CO_3 , 4 g/dm³ (različito od standardne recepture koja predviđa 5 g/dm³).
- G - NaOH 50 %, 1,5 cm³/dm³ (konstantan parametar).
- H - ispiranje, toplo – hladno (konstantan parametar).
- Razmera banje 1:30 (konstantan parametar).
- Vreme bojenja 60 min (identično standardnoj recepturi).
- **Temperatura bojenja 55°C (različito od standardne recepture koja predviđa 60°C).**



Za reaktivnu RR194 - optimizovana receptura i šema bojenja:

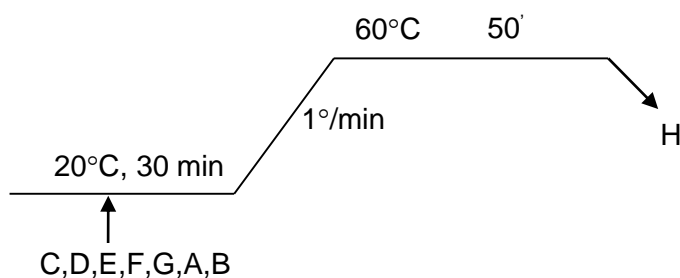
- A - boja 2 % (konstantan parametar).
- B - pamuk (konstantan parametar).
- C - Na_2SO_4 , 26 g/dm^3 (različito od standardne recepture koja predviđa 30 g/dm^3).
- D - Alviron VKS, 0,9 g/dm^3 (različito od standardne recepture koja predviđa 1 g/dm^3).
- E - Alviron GBU, 0,3 g/dm^3 (različito od standardne recepture koja predviđa 0,5 g/dm^3).
- F - Na_2CO_3 , 4 g/dm^3 (različito od standardne recepture koja predviđa 5 g/dm^3).
- G - NaOH 50 %, 1,5 cm^3/dm^3 (konstantan parametar).
- H - ispiranje, toplo – hladno (konstantan parametar).
- razmera banje 1:30 (konstantan parametar).
- Vreme bojenja 50 min (različito od standardne recepture koja predviđa 60 min).
- Temperatura bojenja 60°C (identično standardnoj recepturi).



Za mešavinu RB222 + RR194 - optimizovana receptura i šema bojenja:

- A - boja 1+1 % (konstantan parametar).
- B - pamuk (konstantan parametar).
- C - Na_2SO_4 , 25 g/dm^3 (različito od standardne recepture koja predviđa 30 g/dm^3).
- D - Alviron VKS, 0,9 g/dm^3 (različito od standardne recepture koja predviđa 1 g/dm^3).
- E - Alviron GBU, 0,4 g/dm^3 (različito od standardne recepture koja predviđa 0,5 g/dm^3).
- F - Na_2CO_3 , 5 g/dm^3 (identično standardnoj recepturi).

- G - NaOH 50 %, $1,5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ (konstantan parametar).
- H - ispiranje, toplo – hladno (konstantan parametar).
- razmera banje 1:30 (konstantan parametar).
- **Vreme bojenja 50 min (različito od standardne recepture koja predviđa 60 min).**
- Temperatura bojenja 60°C (identično standardnoj recepturi).



Vidljivo je da su razlike u recepturama prisutne kod definisanja količina soli, alkalija, deaeratora, efalizatora, vremena i temperature bojenja. S obzirom da referentni parametar za proveru efikasnosti bojenja, K/S (jačina obojenja), ima najveće vrednosti kod optimizovanih receptura, to pretpostavlja da je tada najviše boje vezano za tekstilni materijal, a najmanje ostalo u rastvoru (najmanje obojene otpadne vode).

11. Karakterizacija adsorbenta

Korišćeni adsorbent, pepeo dobijen sagorevanjem uglja, bio je okarakterisan preko nekoliko metoda. Prvo je utvrđen njegov hemijski sastav na osnovu rendgenostrukturalne analize (difrakcija) i infracrvene spektroskopije, slede pojedina fizička svojstva i, na kraju, površinska morfologija.

Letećim pepelom se nazivaju fine čestice koje ostaju u suspenziji sa dimnim gasom. Ove čestice se sastoje najvećim delom od neorganske, nesagorive materije prisutne u uglju, od kojih se deo tokom sagorevanja transformiše u staklastu, amorfnu strukturu. Leteći pepeo se uklanja iz dimnog gasa putem sistema za prečišćavanje dimnog gasa, najčešće elektrofiltera u velikim termoenergetskim objektima. Krupnije čestice koje sadrže najviše peska i šljunka ne bivaju povučene strujom dimnog gasa, već padaju na dno ložišta i sakupljaju se kao šljaka [88]. Leteći pepeo i šljaka bivaju uklonjeni i transportovani na deponiju gde se, zajedno ili odvojeno, skladište. Količina i karakteristike letećeg pepela i šljake (fizičke i hemijske) najpre zavise od sastava uglja, a zatim i od tipa ložišta i tehnologije sagorevanja kao i sistema za odvođenje pepela i šljake na deponiju.

Proizvodnja pepela i šljake u Srbiji iznosi oko 5,5 miliona tona godišnje, od čega se najviše proizvede u termoelektrani „Nikola Tesla A“ u kojoj se koristi kolubarski lignit [89]. Usvajanjem odgovarajućih zakona (Zakon o upravljanju otpadom, Sl. glasnik RS br. 36/2009 i 88/2010), Pravilnik o kategorijama, istraživanju i klasifikaciji otpada (Sl. glasnik RS br. 56/10) i pravilnika (Pravilnik o uslovima i načinu sakupljanja, transporta, skladištenja i tretmana otpada koji se koristi kao sekundarna sirovina ili za dobijanje energije, Sl. glasnik RS br. 98/2010) pepeo je postao otpad sa upotrebnom vrednošću, što je omogućilo dobijanje upotrebni dozvola i razmatranje mogućnosti njegovog korišćenja. Trenutna upotreba pepela i šljake je u Srbiji sporadična i neplanska, najviše u oblasti proizvodnje cementa.

Kada je u pitanju X-ray analiza, metoda difrakcije na polikristalnom uzorku bazira se na pretpostavci da će Bragov uslov za difrakciju biti zadovoljen za sva međuatomska rastojanja d svih nizova kristalografskih ravni istovremeno kad snop rendgenskih zraka padne na uzorak pod Bragovim uglom θ . Izgled rendgenskog difraktograma praha određuju dve glavne karakteristike: položaj difrakcionih maksimuma i njihov intenzitet [90].

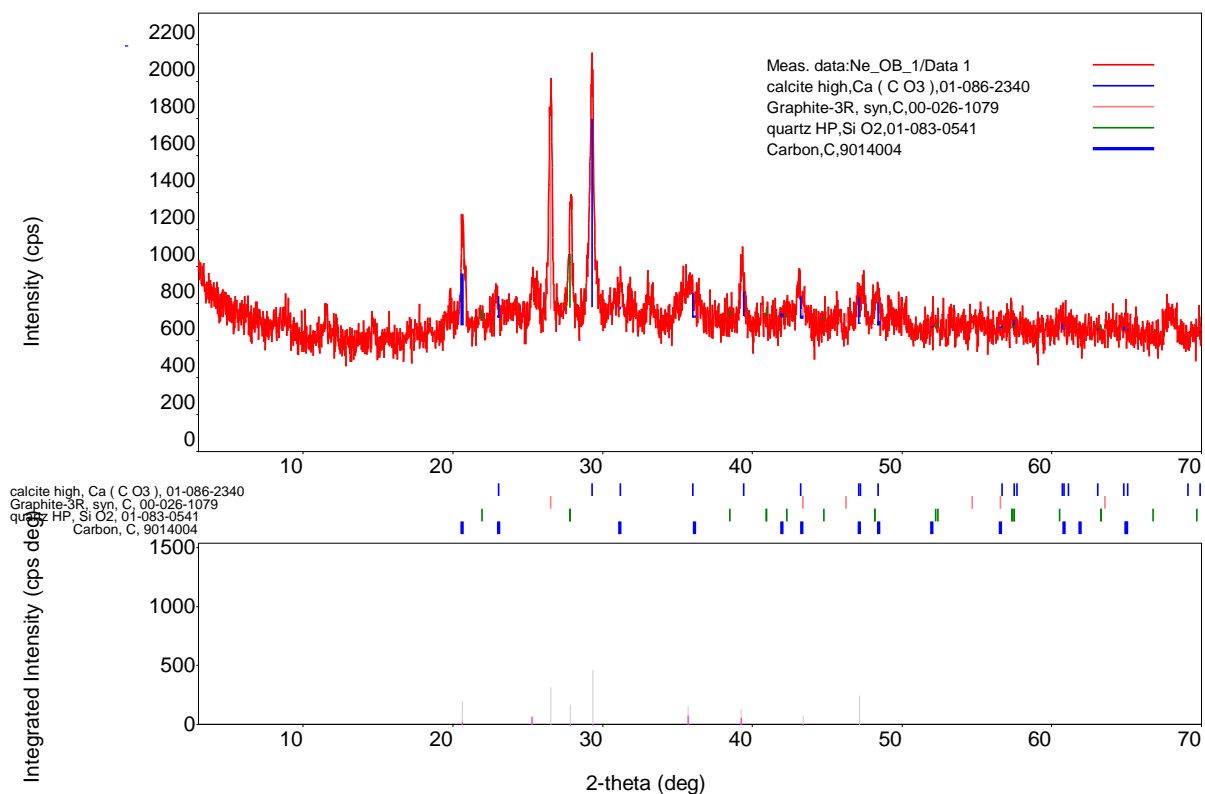
Primenom rendgenske difraktometrije praha izvršena je fazna analiza datog uzorka, tako što su dobijeni pikovi snimljenog difraktograma upoređeni sa podacima iz internacionalnih baza podataka ICDD (International Crystallographic Data) i COD (Crystallography Open Database). Dobijeni mineralni sastav adsorbenta, leteći pepeo i modifikovani pepeo sa adsorbovanom bojom DB85, dat je u tabeli 8. U analiziranom uzorku dominantnu fazu predstavlja kalcijum karbonat (ICDD 01-086-2340), a osim njega pronađeni su i grafit (ICDD 00-026-1079), kvarc (ICDD 01-083-0541) i ugljenik (COD 9014004). Na slici 36 pod (a) i (b), prikazani su rendgenski dijagrami za uzorke letećeg i modifikovanog pepela posle adsorpcije boje, respektivno, na kojima je grafički, u vidu uspravnih linija raličitih boja, označena pripadnost refleksija određenim indentifikovanim fazama.

Kako su jedinjenja kalcijuma i silicijuma prisutni najvećim delom i kako je poznato da su ovi elementi stabilniji u jedinjenjima silikata nego kao oksidi, to govori da sagorevanje nije bilo na visokim temperaturama. Poznata je i činjenica da su obično prisutni kalijum, kalcijum i silicijum povezani sa biološkim materijalima, pa se kristalna jedinjenja pepela koja sadržavaju ove elemente pojavljuju već na temperaturi stvaranja pepela (400°C) [91].

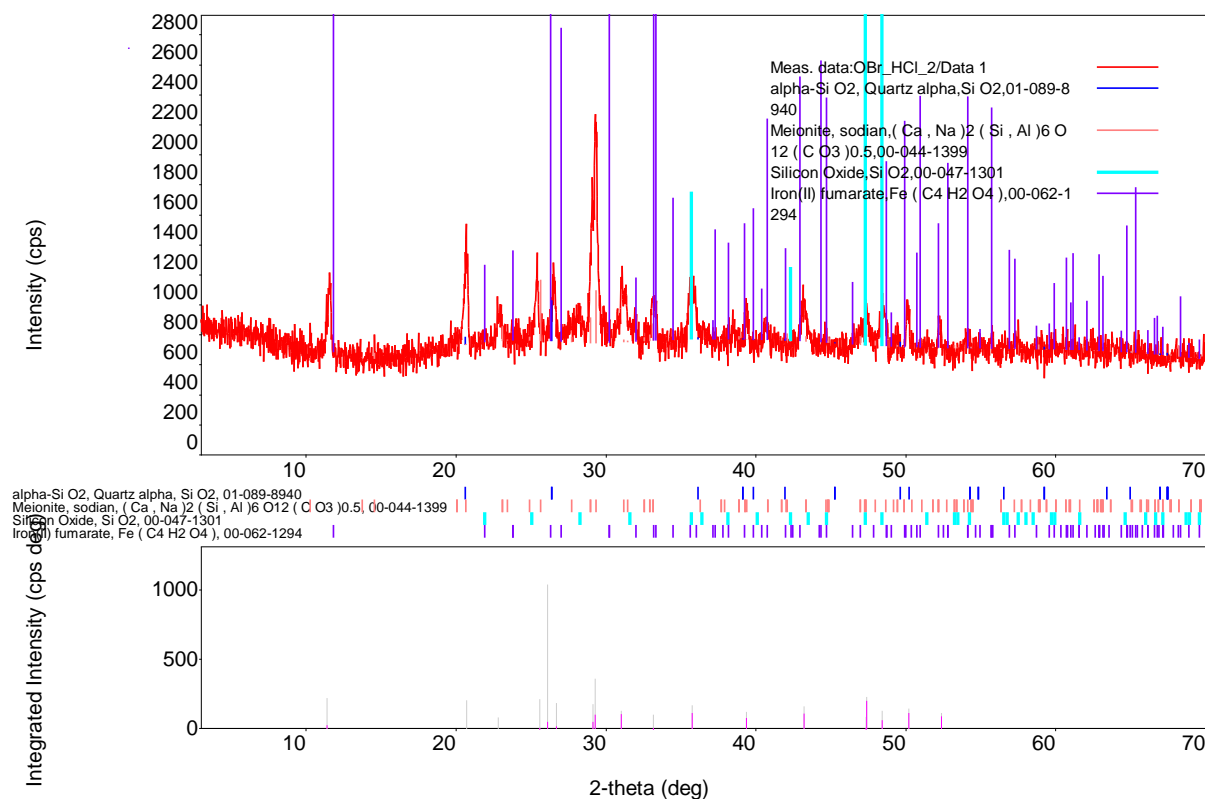
Posle stvaranja pepela, joni zemnoalkalnih metala povezuju se, pre svega, sa sulfatnim, karbonatnim i hloridnim jonima. U sastavu pepela se ne identifikuju jedinjenja magnezijuma. Poznato je da se ovaj element ne pojavljuje u jedinjenjima kristalne strukture u pepelu formiranom na temperaturama nižim od 700°C.

Tab. 8 Mineralni sastav sirovog i modificiranog pepela

Naziv minerala	Hemijski sastav	Fazna registracija	DB broj kartice
Leteći pepeo			
Kalcijum karbonat	CaCO ₃	ICDD (PDF-2/Release 2012 RD-B)	01-086-2340
Grafit	C	ICDD (PDF-2/Release 2012 RD-B)	00-026-1079
Kvarc	SiO ₂	ICDD (PDF-2/Release 2012 RD-B)	01-083-0541
Ugljenik	C	User (COD)	9014004
Modifikovani pepeo + DB85			
Kvarc	SiO ₂	ICDD (PDF-2/Release 2012 RDB)	01-089-8940
Meionite, sodian	Ca ₃ NaAl ₅ Si ₇ O ₂₄ CO ₃	ICDD (PDF-2/Release 2012 RDB)	00-044-1399
Silicijum oksid	SiO ₂	ICDD (PDF-2/Release 2012 RDB)	00-047-1301
Gvožđe (II) fumarat	Fe(C ₄ H ₂ O ₄)	ICDD (PDF-2/Release 2012 RDB)	00-062-1294



a)



b)

Sl. 36 Rendgenski dijagrami praha letećeg pepela (a) i modifikovanog pepela + DB85 (b)

Rezultati iz tabele 9 ukazuju da se radi o materijalu koji žarenjem na 450°C, odnosno 1000°C gubi 21, odnosno 28 % svoje mase. Specifična površina od 5580 cm²/g, zapreminska masa 2 g/cm³, srednji prečnik pojedinačnih čestica (na osnovu srednje vrednosti 100 mikroskopskih merenja) 2,2 μm (SD = 1,5 μm), takođe su pokazatelji od značaja za modifikovani pepeo.

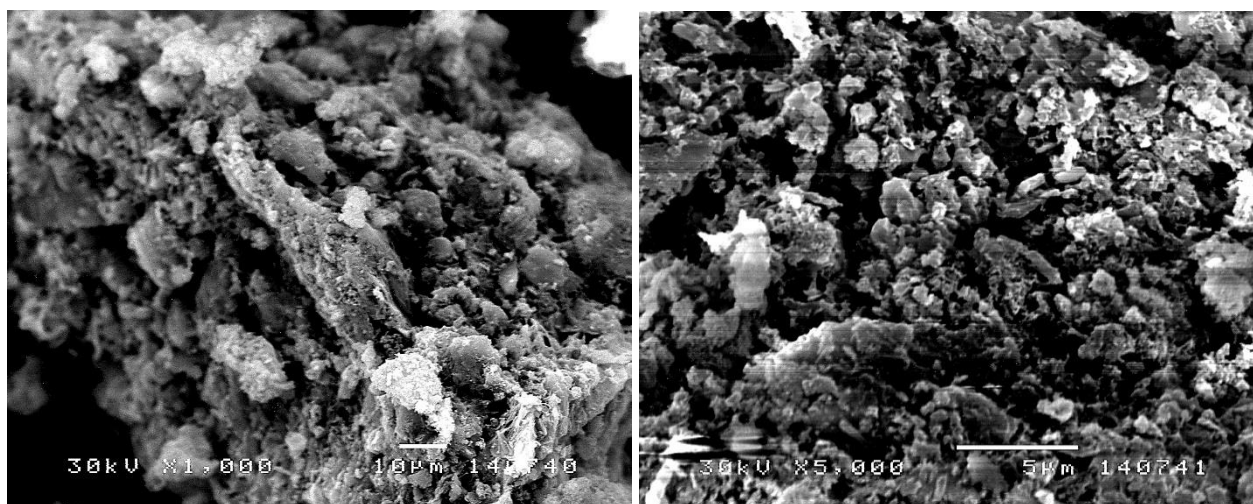
Tab. 9 Neki fizički parametri modifikovanog pepela

Parametar		Vrednost
Gubitak žarenjem, % na	1000°C	27,9
	450°C	21,6
Zapreminska masa, g/cm ³		2,0
Specifična površina, cm ² /g		5580

Veličina i poroznost čestica mogu uticati na količinu adsorbovane boje, kao i na kinetiku sorpcije [92]. Spoljašnja površina čestice raste sa smanjenjem veličine čestice, što utiče na efektivni koeficijent difuzije adsorbata kroz čestice adsorbenta. U literaturi se mogu naći kontradiktorni podaci o efektu veličine čestica na prenos mase za vreme sorpcionog procesa. Uglavnom se, izraženiji efekti veličine čestica mogu očekivati kod relativno niskih koncentracija adsorbata i visokih količina adsorbenta [93].

SEM analiza upotrebljenog uzorka otpadnog modifikovanog pepela pokazala su izgled čestica, uglavnom, nepravilnog i neuniformnog oblika sa karakterističnom površinskom makro poroznošću materijala (sl. 37). Korišćeni pepeo je relativno fino rasuti materijal heterogenih čestica, razuđenog oblika koji potiče od aglomerata pojedinih minerala, generalno, ispod 10 μm veličine. Mikrograf (a.) daje izgled čestice sa uvećanjem 1000 x, dok se mikrograf (b.) odnosi na nešto krupniji plan, uvećanje 5000 x. U dubini većih čestica prisutne su izražene pukotine, šupljine i kanali koji predstavljaju osnovu mikroporoznosti materijala.

Pored razlike u obliku, pore se razlikuju i po svojoj dostupnosti za molekule adsorbata, što se povezuje sa činjenicom da mogu biti zatvorene, otvorene samo na jednom ili na oba kraja, mogu biti izolovane ili međusobno povezane. Pretpostavlja se da molekuli boje lako prodiru u unutrašnjost čestica, kroz ove pore i kanale, gde se adsorbuju na brojnim unutrašnjim aktivnim centrima. Porozna struktura površine čestica olakšava difuziju boje u unutrašnjost pora, što je zapaženo i u drugim istraživanjima [94, 95].



a)

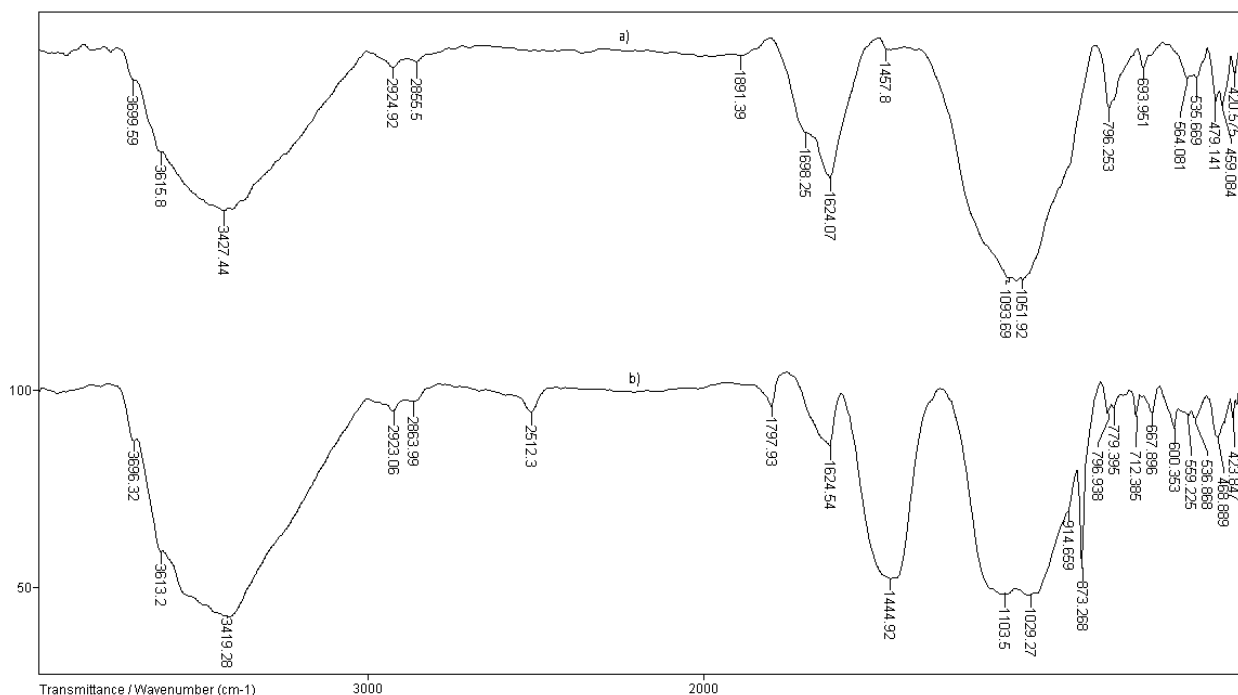
b)

Sl. 37. Mikrografi modificiranog pepela - adsorbenta (a - 1000 x; b - 5000 x;)

Neorganska jedinjenja, koja uglavnom čine sadržaj modificiranog pepela, daju mali broj traka u FTIR spektrima, međutim one mogu često da budu veoma karakteristične. Tako, na primer, na osnovu jakih IR traka, moguća je identifikacija pojedinih neorganskih soli, kao što su: karbonati ($1450-1410\text{ cm}^{-1}$), sulfiti ($1000-900\text{ cm}^{-1}$), sulfati ($1150-1050\text{ cm}^{-1}$), perhlorati ($1100-1025\text{ cm}^{-1}$), fosfati ($1100-1000\text{ cm}^{-1}$) itd. [96].

Kao što se vidi na primeru FTIR spektra letećeg pepela, slika 38 (a), kao i modificiranog uzorka, slika 38 (b), na frekvencijama na kojima dolazi do apsorpcije zračenja javljaju se apsorpcioni maksimumi (minimumi propustljivosti) ili apsorpcione trake. Primećuje se da se apsorpcioni maksimumi uglavnom poklapaju, s tim što je kod uzorka modificiranog pepela spektar čistiji sa izraženijim maksimuma, ima i pomeranja pojedinih pikova ka većim ili manjim talasnim dužinama.

Oba uzorka imaju karakteristične pikove, koji odgovaraju funkcionalnim grupama tipičnim za native ili modifikovane pepele [97-99]. Široka apsorpciona traka, prisutna kod oba uzorka, sa maksimumom na oko 3419 i 3427 cm^{-1} , potiče od valencionih vibracija hidroksilnih (O-H) grupa, koje učestvuju u građenju vodonične veze. Takođe, izdvojeni prevoji na oko $3696/3699$, $3613/3615\text{ cm}^{-1}$ kao i oni na oko 1625 cm^{-1} ukazuju na prisustvo apsorpcione vlage i hidroksilnih grupa za oba uzorka (nativni/modifikovani). Slabi bočni prevoj kod letećeg pepela (izostaje kod modificiranog pepela) na oko 1698 cm^{-1} pripisuje se valencionim vibracijama karbonilnih (C=O) veza i karboksilne (COOH) grupe. Ovde najverovatnije dolazi do manjeg preklapanja sa signalom za deformacione vibracije etilenske (C=C) veze aromatičnih prstenova, koji se inače nalaze na oko 1624 cm^{-1} . Asimetrične valencione vibracije metilinske grupe ($\nu_{as}\text{CH}_2$), javljaju se na oko 2924 cm^{-1} , dok se simetrične valencione vibracije metilenske grupe ($\nu_s\text{CH}_2$) javljaju na 2855 odnosno 2863 cm^{-1} , kod oba uzorka [99].



Sl. 38 FTIR spektri korišćenih pepela, (a) – leteći pepeo; (b) – modifikovani leteći pepeo

Prisutnost alumosilikata kod oba uzorka takođe je potvrđena. Sa slike je vidljiva jaka apsorpcija, proširena pri vrhu, jakog intenziteta na 1093 i 1103 cm^{-1} što odgovara asimetričnom istežanju Si-O-Si i Al-O-Si veza uz konvouliranu traku na oko 1165 cm^{-1} ; simetrično istežanje Si-O-Si veze apsorbuje na talasnom broju 796 cm^{-1} , odnosno simetrično istežanje Al-O-Si veze ima maksimum apsorpcije na $564/600\text{ cm}^{-1}$; Si-O istežanje i OH savijanje (Si-OH) manifestuju svoj maksimum na 873 cm^{-1} ; savijanje Si-O-Si i O-Si-O veza prisutno je na $468-479\text{ cm}^{-1}$ za oba uzorka [98, 99].

Označeni jaki i vrlo jaki intenziteti apsorpcijske trake pri talasnim dužinama na oko 1113 , 1032 i 796 cm^{-1} ukazuju na prisutnost kvarca. Pikovi pri talasnim dužinama na oko 712 , 873 i 1444 cm^{-1} potvrđuju prisustvo kalcita u uzorku modifikovanog pepela, dok maksimumi na oko $535-667\text{ cm}^{-1}$ otkrivaju silikatnu i alumosilikatnu neuređenu, amorfnu fazu prisutnu u oba uzorka [96-98].

Ukoliko u pepelu postoje alumosilikatne strukture - zeolitni tip u spektru se očekuje traka u oblasti od $560-635\text{ cm}^{-1}$. Broj, intezitet i položaj traka koje potiču od Al-O i Si-O zavisi i od masenog odnosa silicijuma i aluminijuma i od eventualnog pristunih alumosilikatnih struktura.

Hemijska kisela aktivacija podrazumeva ispiranje metalnih oksida i aluminijum jona od silicijum-aluminatnih jedinjenja letećeg pepela. Takođe, takva aktivacija povećava sadržaj silicijuma u pepelu, smanjuje veličinu kristalita i povećava specifičnu površinu.

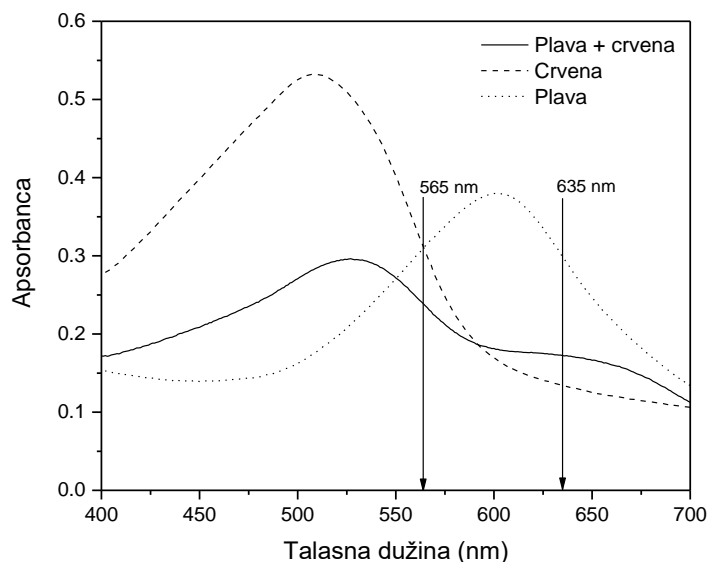
12. Adsorpcija boja - uticaj različitih parametara

Nesumnjivo da adsorpcija organske materije - boja na pepelu zavisi od strukture pora, hemijskih svojstava površine adsorbenta, kao i vrste adsorbata. Poznato je da se kod prisutnih mikropora na adsorbentu, adsorpcija dešava samo kada je srednji prečnik mikropora veći za oko 1,5 do 2 puta od najšire dimenzije molekula boje. Sa gledišta slobodne energije adsorpcije, pre se adsorbuju jedinjenja u porama koje su po veličini slične adsorbatu, zbog većeg broja dodirnih tačaka između molekula i adsorbenta.

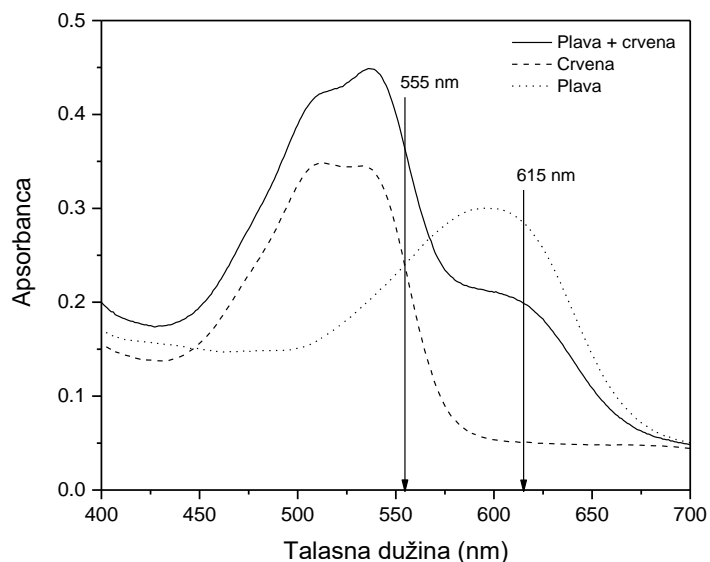
Mehanizam adsorpcije boje na adsorbentu, u procesu uklanjanja boje – dekolorizacije, obuhvata tri faze: difuziju molekula boje kroz rastvor na površinu adsorbenta, adsorpciju molekula boje na površinu materijala molekulskim interakcijama i difuziju molekula boje u unutrašnjost materijala za adsorpciju. Koncentracija boje i mešanje mogu da utiču na prvu fazu adsorpcije. Druga faza zavisi od prirode molekula boje, kao što su anjonska i/ili katjonska priroda. Treća faza se obično smatra fazom koja određuje brzinu adsorpcije. U procesima adsorpcije, ukupan otpor prenosu mase čine otpor kroz granični sloj oko čestice i otpor difuziji unutar čestice. Adsorpcione pojave zavise od eksperimentalnih uslova, pH, količine adsorbenta, koncentracije boje, veličine čestica adsorbenta, temperature, tipa i strukture boje i dr. [100].

Kod adsorpcije pojedinačnih boja, situacija je jasna i lako se određuje zaostala koncentracija jedne boje posle adsorpcije na nekom adsorbentu. Međutim, kada se radi o više različitih boja u jednom rastvoru onda nije jednostavno razložiti i izračunati koncentraciju svake boje ponaosob.

Poznato je da *Beer-ov* zakon važi istovremeno za sve adsorbente u rastvoru [101, 102]. Ako postoje dva jedinjenja rastvorka *A* i *B* prisutna u rastvoru, apsorbanca se obično sabira i daje ukupnu apsorbanca rastvora, kao što je prikazano na slikama 39 i 40. Bilo je neophodno odabrati opseg talasnih dužina za analizu smeše boja. Sa slika 39 i 40, identifikovane su po dve talasne dužine (565 i 635 nm za smešu direktnih boja i 555 i 615 nm za smešu reaktivnih boja) na kojima svi pojedinačni uzorci i smeša pokazuju značajnu apsorpciju. Eksperimentalnom proverom sa izborom drugih talasnih dužina i posle proračunavanja došlo se do saznanja da baš pomenute talasne dužine daju nabolje, tj. najreprezentativnije rezultate za smeše.



Sl. 39 UV-Vis spektri boja DB85, DR79 i njihove smeše (50/50 %)



Sl. 40 UV-Vis spektri boja RB222, RR194 i njihove smeše (50/50 %)

Apsorbanca na nekoj talasnoj dužini potiče od apsorbance svakog jedinjenja:

apsorbanca na talasnoj dužini λ = apsorbanca jedinjenja A + apsorbanca jedinjenja B

Beer-ov zakon važi za svako jedinjenje koje apsorbuje, nezavisno, zato se apsorbanca na nekoj talasnoj dužini može da izrazi kao:

$$A_{\lambda} = a_{\lambda}^A \cdot b \cdot C_A + a_{\lambda}^B \cdot b \cdot C_B \quad (23)$$

gde je a_{λ}^A apsorptivnost jedinjenja A na talasnoj dužini λ .

gde je a_{λ}^B apsorptivnost jedinjenja B na talasnoj dužini λ .

Ovo aditivno svojstvo apsorbance može se iskoristiti za određivanje koncentracija obe komponente binarne smeše merenjem apsorbance na dve različite talasne dužine. Na primer, u situaciji kada je komponenta $A = DB85$ i $B = DR79$, meri se apsorbance na $\lambda = 635$ nm i $\lambda = 565$ nm, sl. 39.

Obično je poznata dužina puta, b ; pa se onda može lako rešiti ovaj sistem linearnih jednačina po koncentracijama boja $DB85$ i $DR79$, ukoliko su poznati koeficijenti apsorptivnosti na obe talasne dužine. Kod snimanja spektara korišćena je kvarcna kiveta sa dužinom puta od 1 cm (0,1 dm).

Dakle, da bi odredili koeficijenti apsorptivnosti (a) koriste se grafici *Lamber-Beer* zakona, apsorbance/talasna dužina za direktne boje. Iz nagiba ovih grafika dobijaju se koeficijenti apsorptivnosti (a) za $DB85$ i $DR79$.

Rešavanjem sistema od dve jednačine sa dve nepoznate dolazi se do koncentracija direktnih boja u smeši (C_{DB85} i C_{DR79}) ponaosob:

$$\text{Za smešu boja na } \lambda = 635 \text{ nm: } A_{635} = a_{635}^{DB85} \cdot b \cdot C_{DB85} + a_{635}^{DR79} \cdot b \cdot C_{DR79}$$

$$\text{Za smešu boja na } \lambda = 565 \text{ nm: } A_{565} = a_{565}^{DB85} \cdot b \cdot C_{DB85} + a_{565}^{DR79} \cdot b \cdot C_{DR79}$$

ili

$$\text{Za smešu na } \lambda = 635 \text{ nm: } \text{Izmereno} = \text{Iz nagiba} \cdot \text{Poznato} \cdot C_{DB85} + \text{Iz nagiba} \cdot \text{Poznato} \cdot C_{DR79}$$

$$\text{Za smešu na } \lambda = 565 \text{ nm: } \text{Izmereno} = \text{Iz nagiba} \cdot \text{Poznato} \cdot C_{DB85} + \text{Iz nagiba} \cdot \text{Poznato} \cdot C_{DR79}$$

Preliminarna istraživanja adsorpcije oba tipa boja, tab. 10, kao i mešavina na adsorbentu, pokazala su da nema bitnijih razlika u količini adsorbovane pojedinačne i smeše boja, posmatrano u odnosu na jedan tip boje. Na primer, posle adsorpcije, ravnotežna koncentracija boje $DB85$ na 60°C iznosi $19,19 \text{ mg/dm}^3$ a njene smeše $DB85+DR79$, $9,89+8,23 \text{ mg/dm}^3$, ili ukupno $18,12 \text{ mg/dm}^3$. Slično je i kod reaktivne boje, npr. $RB222$, njena ravnotežna koncentracija na 20°C iznosi $17,26 \text{ mg/dm}^3$ a njene smeše $RB222+RR194$, $9,12+6,94 \text{ mg/dm}^3$, odnosno ukupno $17,06 \text{ mg/dm}^3$.

Većih problema je bilo kod direktnih boja koje se slabije adsorbuju i više zaostaju u rastvoru posle bojenja (direktna plava $21,22 \text{ mg/dm}^3$, reaktivna plava $17,26 \text{ mg/dm}^3$; direktna crvena $16,48 \text{ mg/dm}^3$, reaktivna crvena $12,96 \text{ mg/dm}^3$), pa je odlučeno da se istraživanje nastavi sa uzorcima koji sadrže jednu boju – direktnu i to onu koja više zaostaje u otpadnoj vodi posle bojenja - direktna plava ($DB85$).

U prilog ovome, s obzirom na veliki broj rezultata za više boja, kao i zbog samog opterećenja tekstualnim prikazom istraživanja svih boja, rezultati koji slede u nastavku odnose se na adsorpciju boje $DB85$ na aktiviranom-modifikovanom pepelu.

Tab. 10 Količine zaostale boje posle adsorpcije korišćenjem 2 g modifikovanog pepela

Vrsta boja	Početna konc. boja na 20°C, mg/dm ³	Ravnotežna konc. boja na 20°C, mg/dm ³	Ravnotežna konc. boja na 40°C, mg/dm ³	Ravnotežna konc. boja na 60°C, mg/dm ³
DB85	60	21,22	19,65	19,19
DR79	60	16,48	15,77	14,89
RB222	60	17,26	16,02	15,82
RR194	60	12,96	11,34	10,23
DB85 + DR79	DB85, 30	DB85, 11,25	DB85, 10,05	DB85, 9,89
	DR79, 30	DR79, 9,55	DR79, 8,83	DR79, 8,23
RB222 + RR194	RB222, 30	RB222, 9,12	RB222, 8,41	RB222, 8,15
	RR194, 30	RR194, 6,94	RR194, 5,52	RR194, 5,31

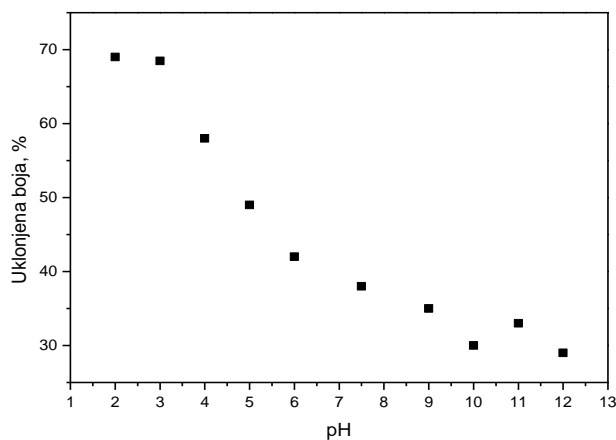
12.1 Uticaj pH rastvora

Uticaj pH sredine na adsorpciju veoma je bitna činjenica s obzirom da su boje složenija aromatična jedinjenja sa različitim funkcionalnim grupama, nezasićenim vezama i odgovarajućim jonizacionim potencijalima, shodno veličini pH. Drugim rečima, molekul boje može dobiti ili izgubiti naelektrisanje zavisno od pH sredine. Promenljive razlike u uklanjanju boje iz rastvora na adsorbentu treba tumačiti i u svetlu činjenice da će pH rastvora uticati na hemiju vode i sledstveno na prisutne raspoložive veze na površini adsorbenta. Ne treba izgubiti iz vida i moguću dimerizaciju u rastvoru. Dimerizacija boje se objašnjava intermolekulskim silama, uključujući *van der Waals*, jon-dipol i dipol-dipol sile [103].

Priroda dekolizacije je u tesnoj vezi sa kiselinsko-baznim svojstvima površine primenjenog adsorbenta. U osnovi fenomena uticaja pH leži činjenica da su materijali na nižim pH vrednostima suspenzija pozitivno naelektrisani, usled protonizacije kiselinskih centara.

Adsorpcioni centri, koji su po poreklu amfoterne kisele grupe (karboksilne, laktanske, hidroksilne, aminske), mogu primati proton do neutralnog ili pozitivnog stanja ili ga otpustati, pri čemu ostaju negativno naelektrisane, u zavisnosti od pH sredine. Pri porastu pH vrednosti, dolazi do deprotonizacije aktivnih kiselinskih mesta, koja postaju dostupna za suprotna naelektrisanja iz rastvora sa velikim afinitetom vezivanja [104, 105].

Poznato je da površina pepela zadobija pozitivno naelektrisanje od adsorbujućeg jona vodonika (H^+), posle potapanja u vodu. U slučaju niskog pH i povećanja koncentracije H^+ jona u sistemu, površina uglja intenzivno zadobija pozitivno naelektrisanje. U konkretnom slučaju maksimum adsorpcije se dešava pri pH 2 - 3 za rastvor boje DB85, tj. u jako kiseljoj sredini, sl. 41. Direktna boja jonizuje u visokom stepenu, u vodenim rastvorima, uz stvaranje obojenih anjona usled sulfonatnih grupa u svojoj strukturi. Četiri sulfonatne ($-SO_3^-$) grupe, u DB85 boji, lako disociraju i imaju negativna naelektrisanja u vodenom okruženju. Prisutno veće upijanje boje na pepelu, koje se dobija pri vrlo kiselom pH, moglo bi da se pripiše elektrostatičkim interakcijama između jako pozitivno naelektrisanog adsorbenta i negativno naelektrisanog anjona boje DB85 [104, 105].



Sl. 41 Uticaj pH na adsorpciju boje DB85 (20°C, adsorbent 2 g, boja 15 mg/dm³, 60 min)

Generalno, veće razlike u adsorpciji boje u funkciji pH rastvora, ukazuju da vezivanje boje za pepeo zavisi od svojstava površine adsorbenta i strukture boje, odnosno, pepeo adsorbuje molekule boje vezama fizičkog, kao i hemijskog karaktera. Dakle, pored fizičkih veza ne isključuje se hemijska adsorpcija boje, koja se obično javlja zbog polarnih funkcionalnih grupa.

Funkcionalne grupe molekula boje mogu biti vezane za adsorbent različitim varijetetima hemijskih veza. Sulfonatne grupe molekula boje obično se kovalentno vezuju za adsorbent, putem jonske razmene. Iako mehanizam svakog adsorpcionog procesa boje nije u potpunosti razumljiv, jonska razmena, kompleksiranje, koordinacija/helacija, elektrostatičke interakcije, vodonično vezivanje i dr., mogu se smatrati kao fundamentalne interakcije. Moguće je da više njih utiče na adsorpcione mehanizme u zavisnosti od hemijskog sastava pepela, prirode boje i stanja rastvora, pH, koncentracije itd. [105].

12.2 Uticaj vremena kontakta

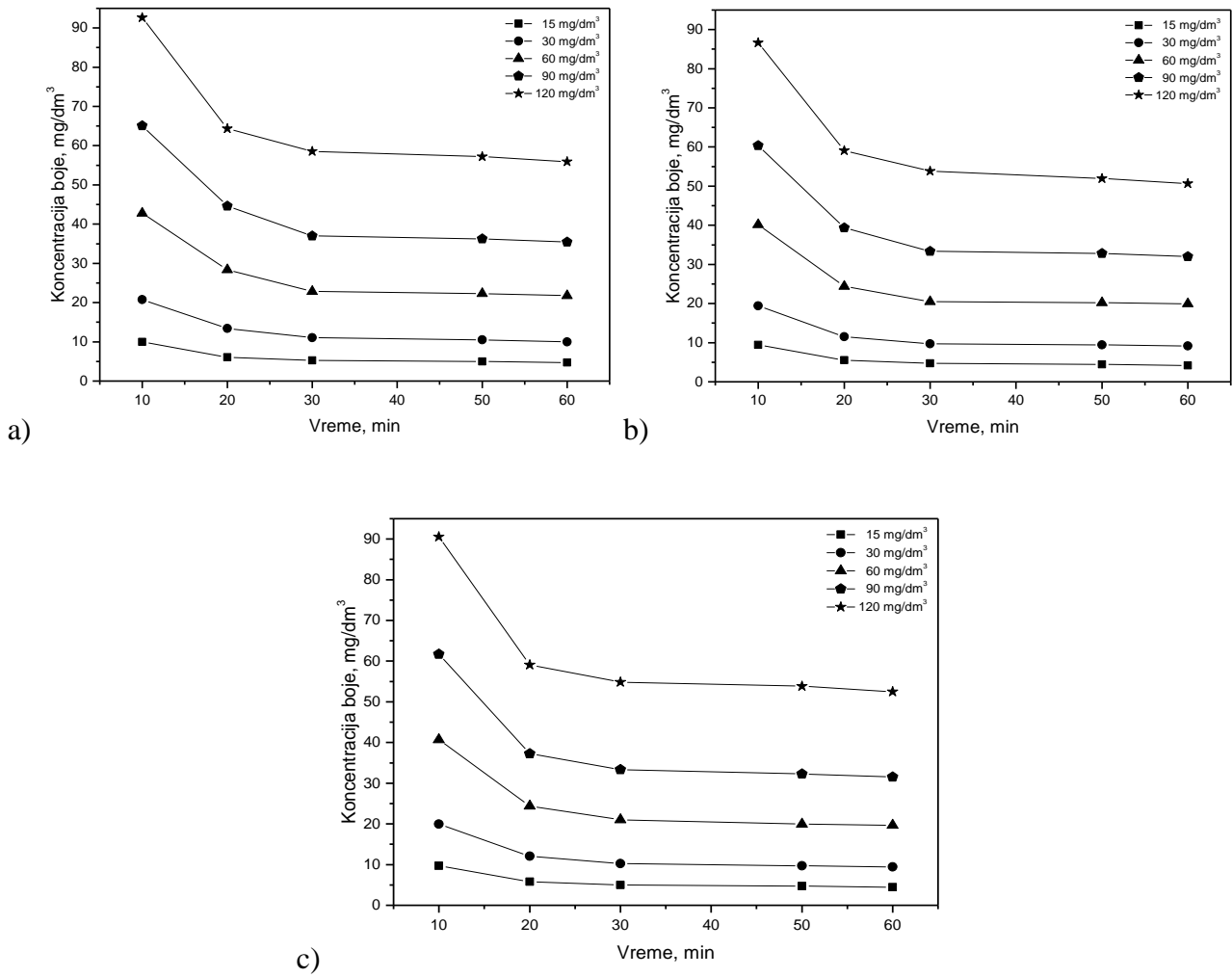
Uticaj vremena kontakta na uklanjanje DB85 boje adsorbentom grafički je prikazan slikama 42-44. Boja se brže adsorbuje u početku, da bi kasnije nastavila do ravnotežne koncentracije od 60 min, posle čega nema značajnijih promena u zaostaloj koncentraciji boje u rastvoru. Razlog tome treba tražiti u činjenici da u početku joni boje bivaju adsorbovani od strane spoljašnje površine modifikovanog pepela, kada adsorpcija spoljašnje površine dostigne zasićenje, joni boje će se adsorbovati u unutrašnjost čestica [106].

Izabrana boja DB85 ima veliku rastvorljivost, s obzirom na postojanje četiri sulfo grupa, a poznato je da rastvorljivost ovih tipova boja u velikoj meri zavisi od hemijskog sastava, a posebno od sadržaja sulfonskih grupa u molekulu. Međutim, treba imati u vidu i činjenicu da sa povećanjem njihovog broja, kao i ostalih solubilizujućih grupa (npr. amino, hidroksilna grupa...), smanjuje se supstantivnost boje prema vlaknu, pošto boja može pokazati veću sklonost prema vodenoj fazi.

Slika 42, svojim dijagramima, daje zavisnosti koncentracije boje u rastvoru od vremena trajanja procesa adsorpcije na 2 g modifikovanog pepela, pri temperaturi od 20, 40 i 60°C. Primetno je da se u svim slučajevima, sa trajanjem procesa bojenja, smanjuje koncentracija boje u rastvoru, posmatrano u odnosu na masu adsorbenta, što je očekivano i to nešto intenzivnije kod viših početnih koncentracija boja. Slične promene su primećene i kod ostalih količina pepela, sl. 43 i 44, s tom razlikom da se kod većih masa javlja intenzivniji pad u koncentraciji boje koja zaostaje u rastvoru između početnih 10 i 20 min adsorpcije.

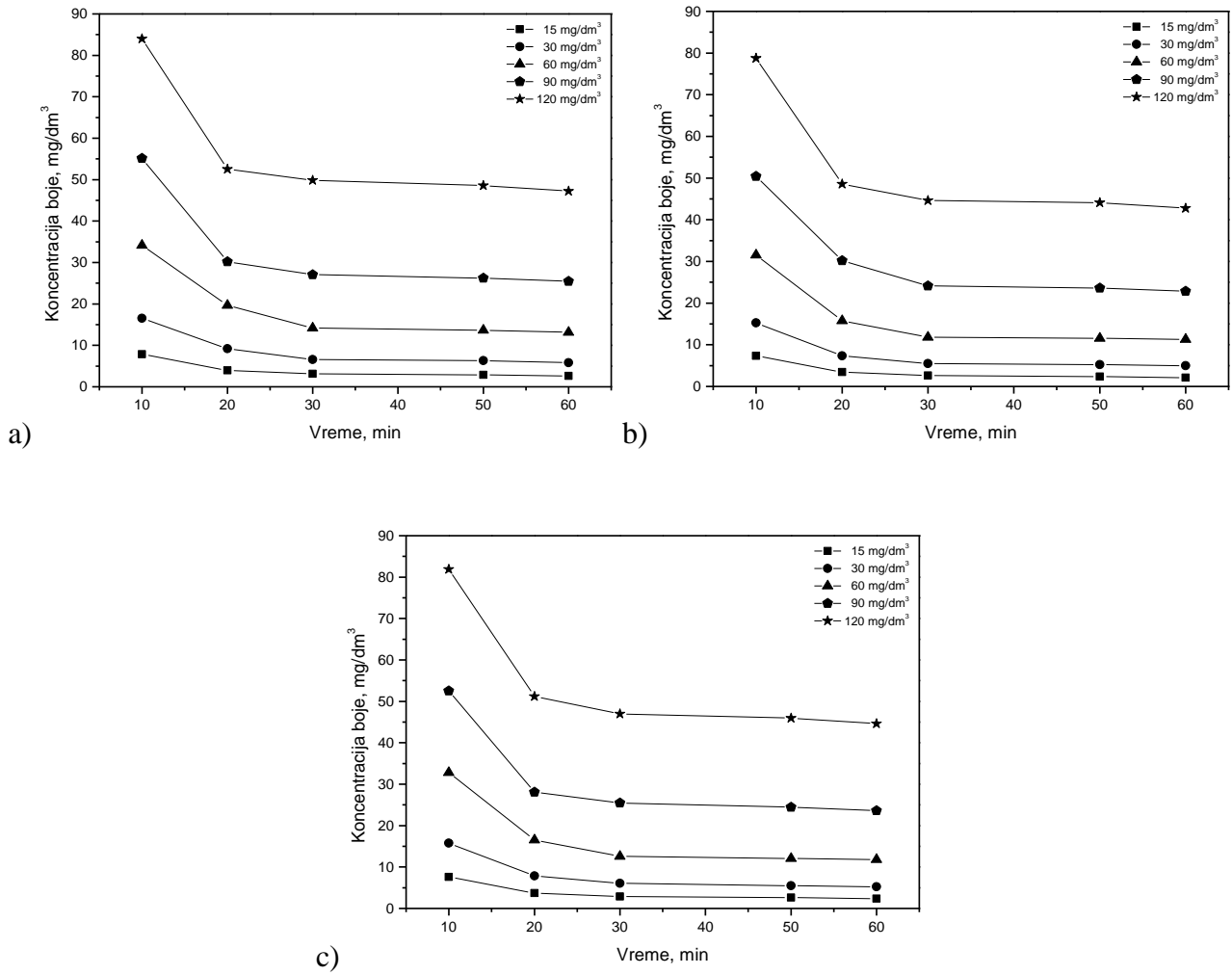
Krajnji procenat efikasnosti adsorpcije je slabiji kod većih početnih koncentracija boja u rastvoru, uz činjenicu da opada sa povećanjem početne koncentracije boje. Međutim, stvarna količina adsorbovane boje, po jedinici mase pepela, raste sa povećanjem koncentracije boje, što se dovodi u vezu sa dinamičkim procesima u rastvoru tokom adsorpcije.

Uticaj temperature je prisutan, ali ne u meri koja bi značila njegovu izričitu premoć u odnosu na obradu na hladno, tj. na najnižoj temperaturi, 20°C. Tako, na primer, kod adsorpcije na 2 g adsorbenta posle 60 min koncentracije boje koje zaostanu u rastvoru kod početne koncentracije od 120 mg/dm³ iznose: za 20°C – 55,91 mg/dm³; za 40°C – 50,66 mg/dm³; za - 60°C – 52,50 mg/dm³. Slično je kod ostalih početnih koncentracija kao i kod adsoprcije na adsorbent viših masa, 4 i 6 g.



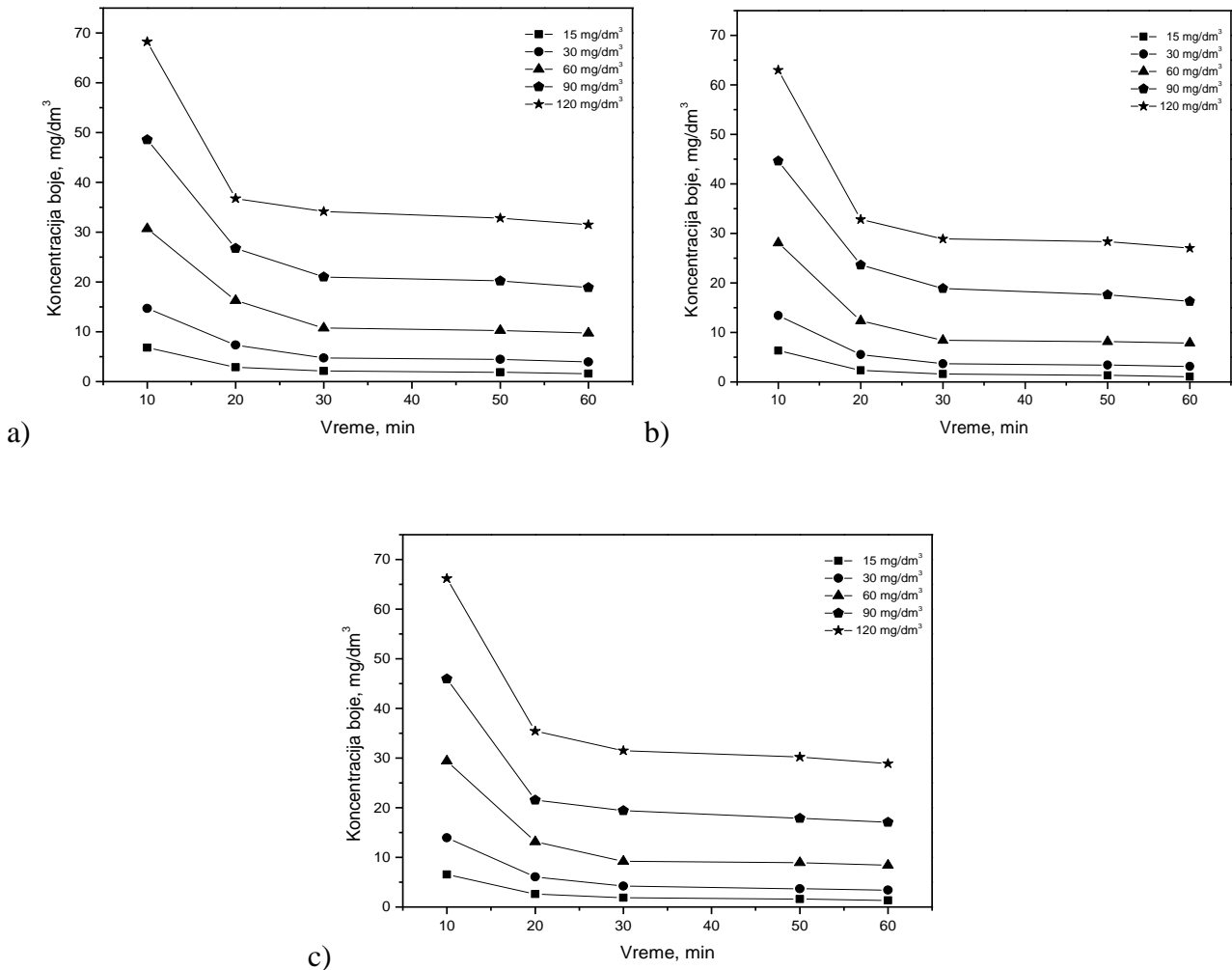
Sl. 42 Promena koncentracije boje DB85 tokom adsorpcije na 2 g adsorbenta

(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C



Sl. 43 Promena koncentracije boje DB85 tokom adsorpcije na 4 g adsorbenta

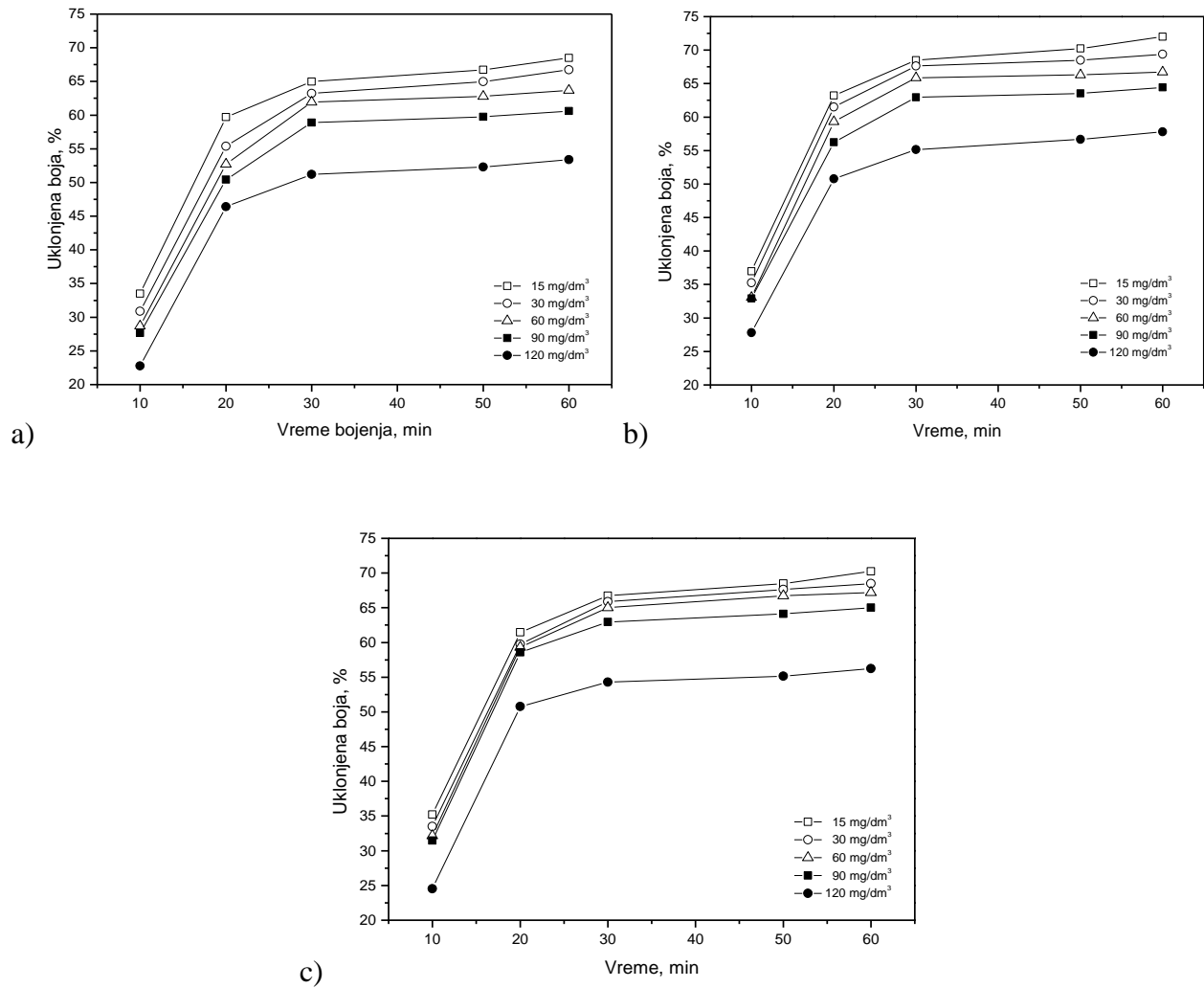
(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C



Sl. 14 Promena koncentracije boje DB85 tokom adsorpcije na 6 g adsorbenta

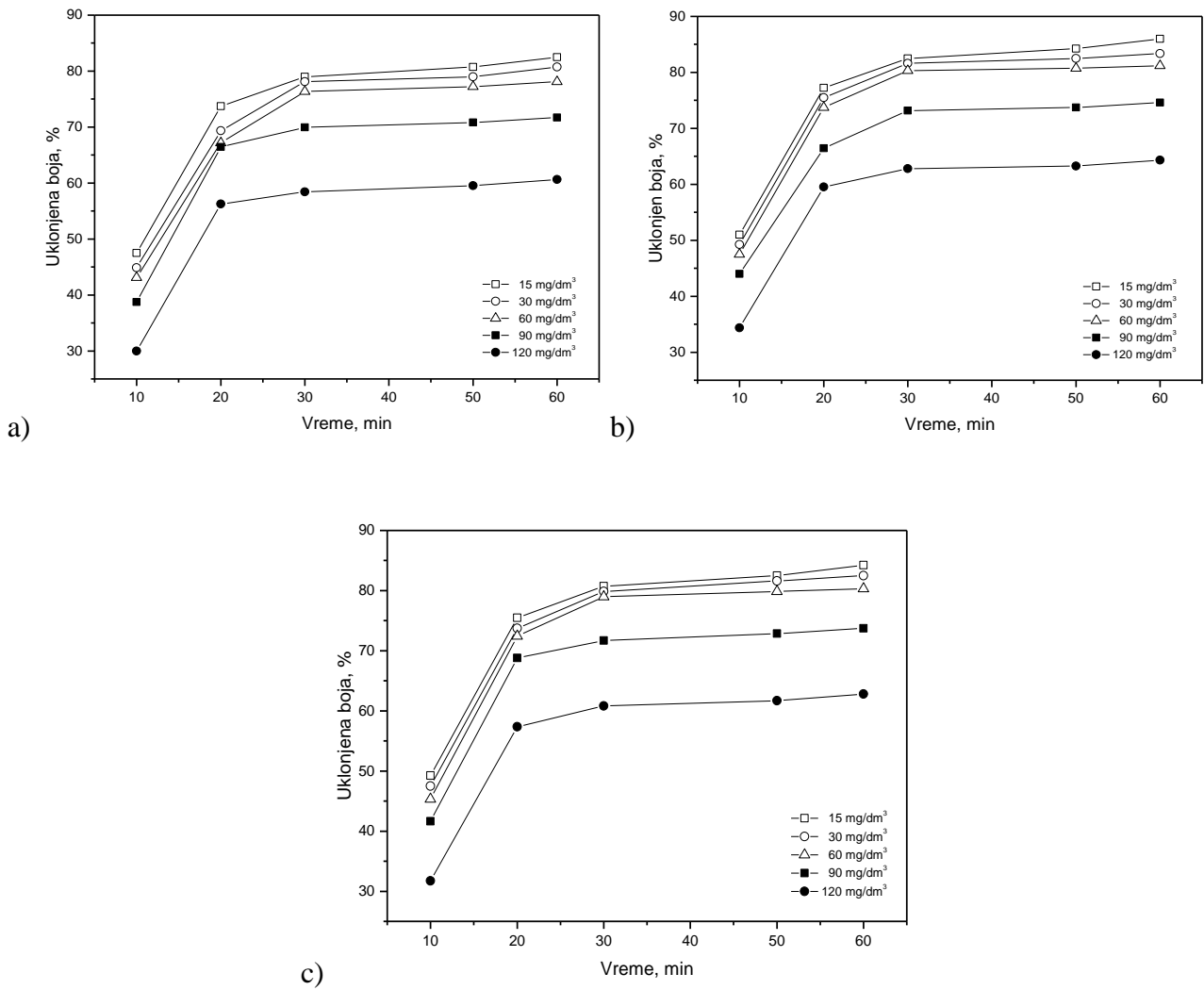
(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C

Na slikama 45 - 47 prikazane su promene u količini uklonjene boje iz rastvora na 20, 40 i 60°C, u toku adsorpcije na modifikovani pepeo, pri različitim početnim koncentracijama boje DB85. Povišenjem temperature izraženije je smanjenje sadržaja boje u rastvoru, što je i očekivano. Čini se da niže početne koncentracije boje daju bolje rezultate, veći procenat uklonjene boje, ali u suštini situacija je obrnuta. Tako na primer, nađeno je da najveća količina pepela u rastvoru boje DB85 donosi najveće promene, tj. za 2 g adsorbenta, na 20°C, početne koncentracije 120 mg/dm³, posle 10 minuta, ukloni se 22,78 % (27,34 mg) boje, da bi na kraju procesa dostigla 53,40 % (64,08 mg); za 2 g adsorbenta, na 20°C, početne koncentracije 15 mg/dm³, posle 10 minuta, ukloni se 33,47 % (5,02 mg) boje, da bi na kraju procesa dostigla 68,47 % ili 10,27 mg boje je adsorbovano za modifikovani pepeo. Dakle, kod viših početnih koncentracija manji je % uklonjene boje ali je veća realna količina boje koja se adsorbuje za adsorbent. Slično je kod ostalih primenjenih količina adsorbenta kao i ostalih početnih koncentracija.



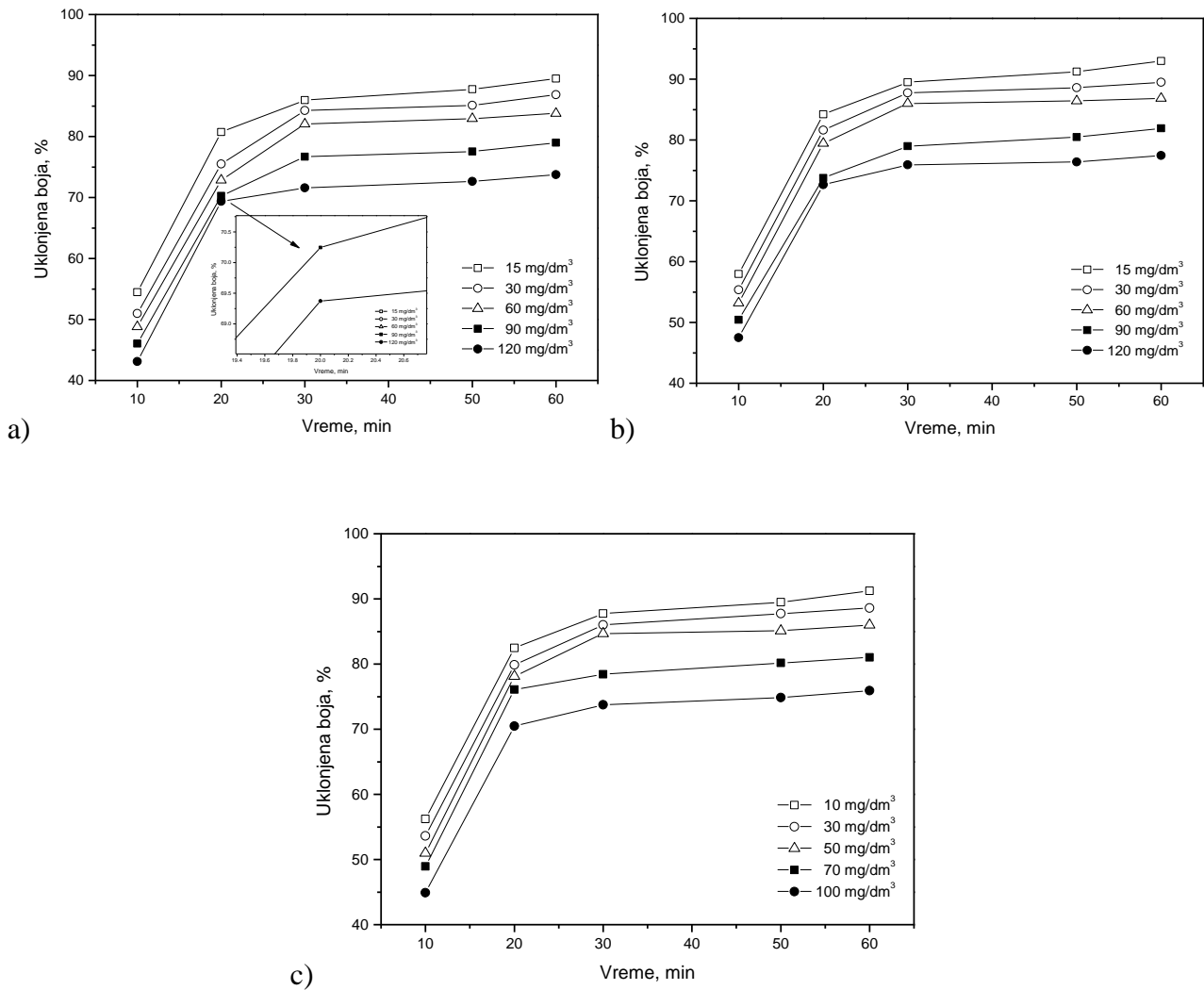
Sl. 45 Količina uklonjene boja DB85 tokom adsorpcije na 2 g adsorbenta

(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C



Sl. 46 Količina uklonjene boja DB85 tokom adsorpcije na 4 g adsorbenta

(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C



Sl. 47 Količina uklonjene boja DB85 tokom adsorpcije na 6 g adsorbenta

(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C

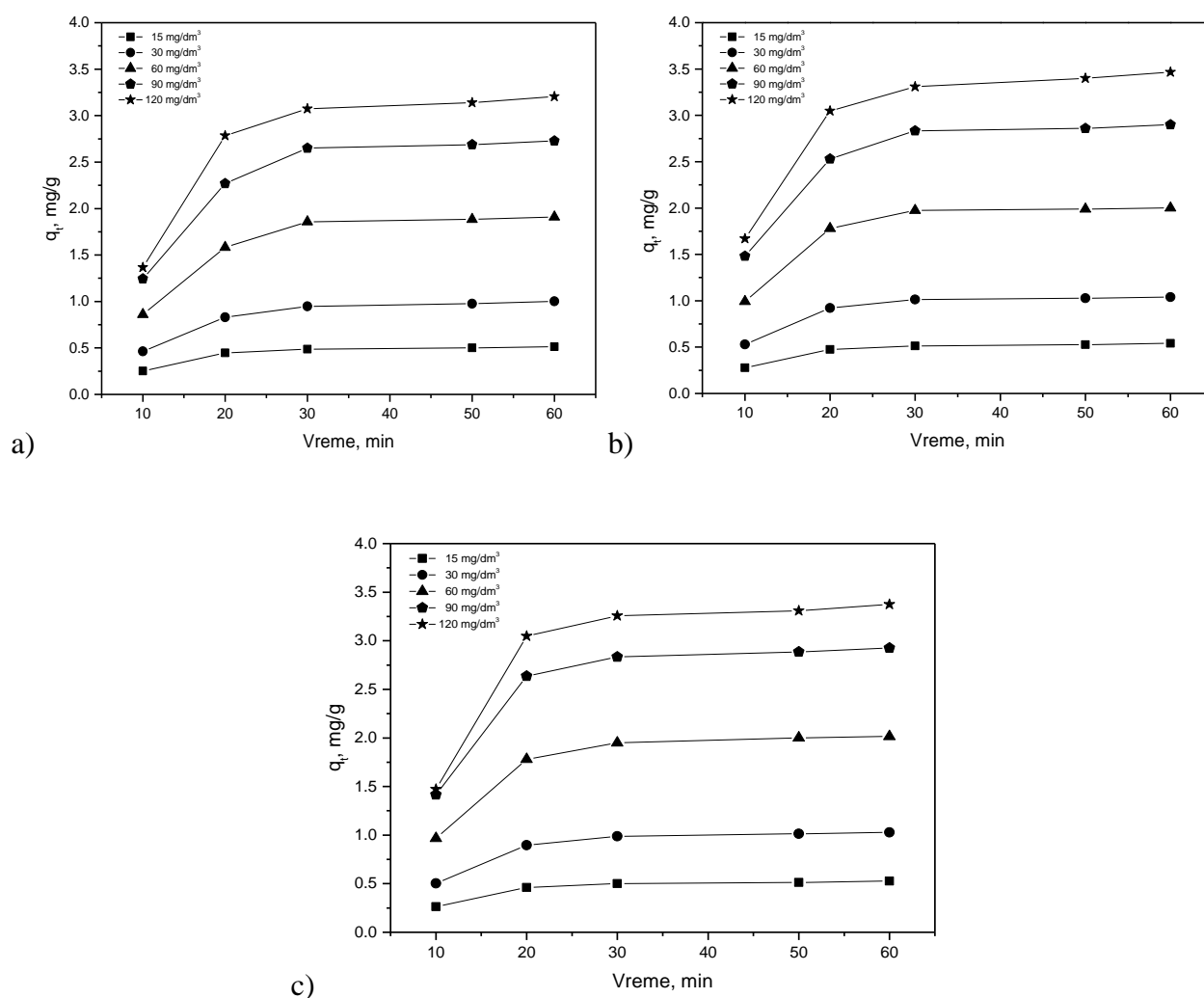
Slike 48 - 50 prikazuju promenu adsorbovane količine boje po jedinici mase pepela sa vremenom, za različite početne koncentracije boje i različite količine adsorbenta, na odgovarajućim temperaturama. Dijagrami sa ovih slika pokazuju da se, nezavisno od količine adsorbenta, količina adsorbovane boje po jedinici mase adsorbenta povećava, sa dužinom trajanja procesa adsorpcije. Viša temperatura donosi za nijansu bolje rezultate u svim slučajevima.

Primećuje se da najveća količina adsorbenta, 6 g, prima najmanje boje, nezavisno od temperature, što se može tumačiti uticajem mešanja na uspešnost raspoređivanja molekula boje na površini pepela, usled velikog broja čestica i međusobnih češćih kontakata, ali takođe i egzotermnom spontanošću adsorpcionog procesa i slabljenjem veza između molekula boje i aktivnih mesta adsorbenta, pri visokim temperaturama. Međutim, ako se pogledaju apsolutne a ne relativne vrednosti, onda je situacija drugačija.

Tako, za početnu koncentraciju od 120 mg/dm^3 , 60 min, 60°C , i vrednosti za q_t sa dijagrama slika 48-50:

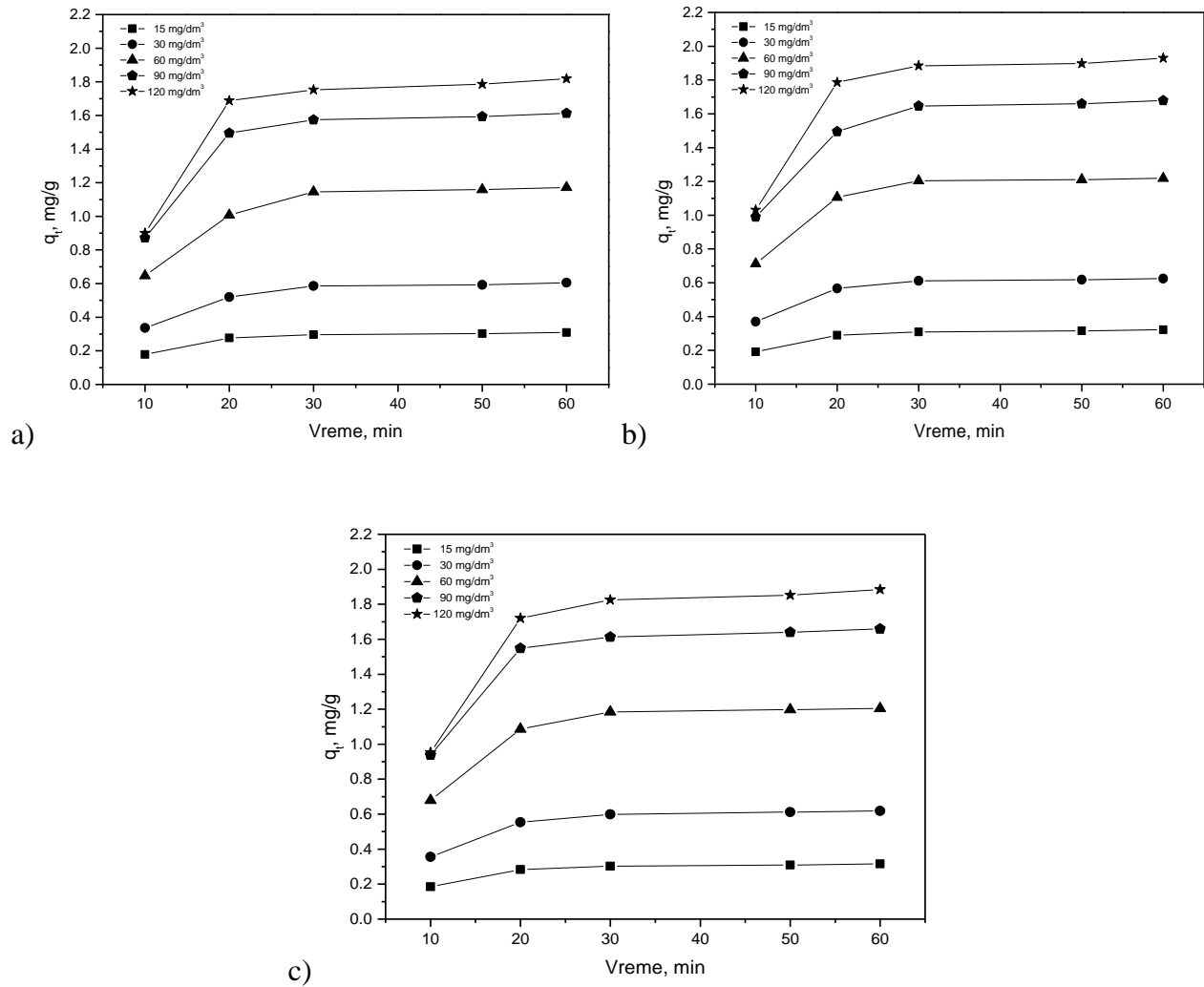
- $\frac{2\text{g} \cdot 3,37 \frac{\text{mg}}{\text{g}}}{0,1\text{dm}^3} = 67,4 \text{ mg}$ adsorbovane boje/ dm^3 rastvora;
- $\frac{4\text{g} \cdot 1,88 \frac{\text{mg}}{\text{g}}}{0,1\text{dm}^3} = 75,2 \text{ mg}$ adsorbovane boje/ dm^3 rastvora;
- $\frac{6\text{g} \cdot 1,52 \frac{\text{mg}}{\text{g}}}{0,1\text{dm}^3} = 91,2 \text{ mg}$ adsorbovane boje/ dm^3 rastvora.

Dakle, i ovde, boja se najviše adsorbuje u slučaju kada se koristi najveća količina adsorbenta.

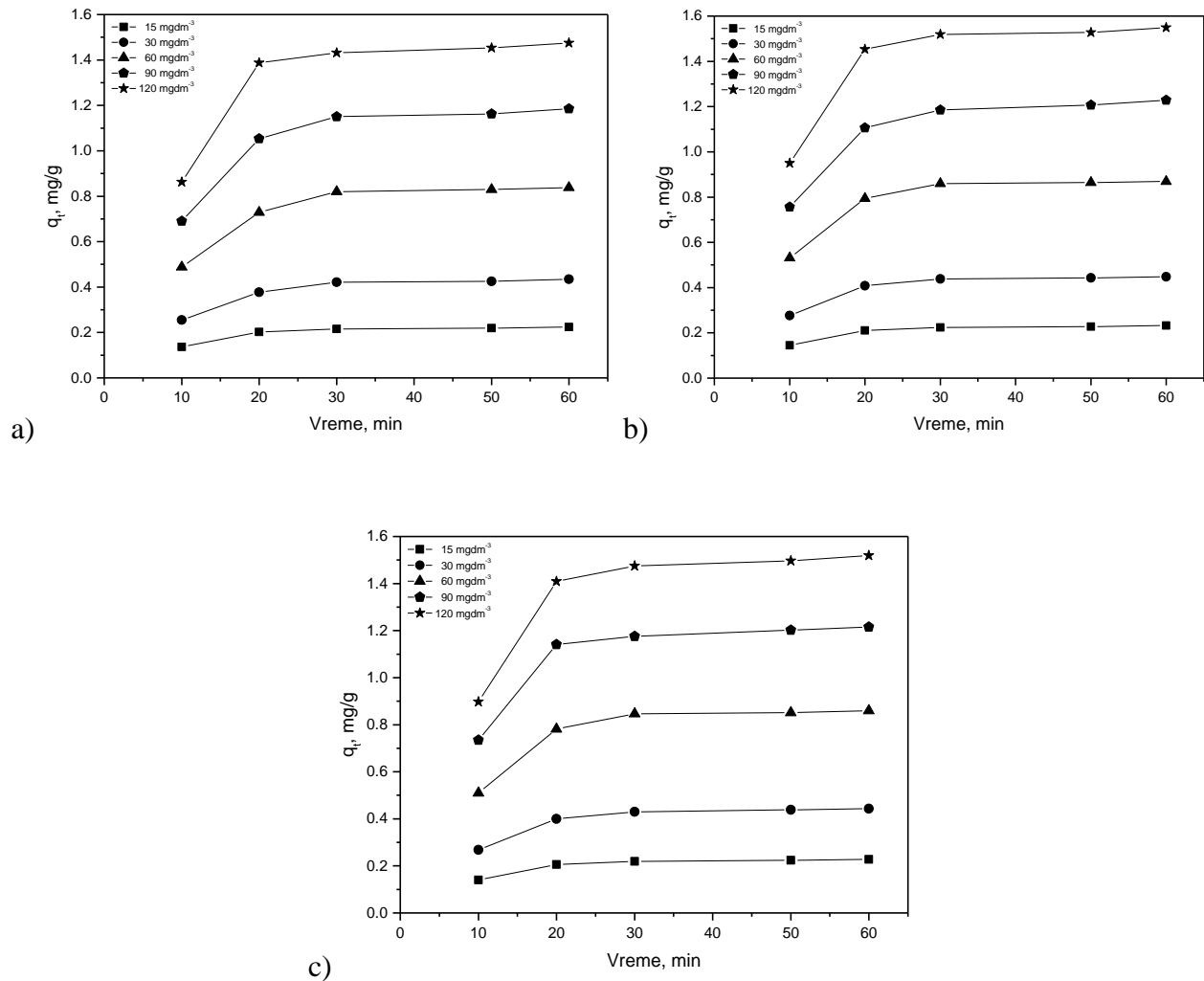


Sl. 48 Adsorbovana količina boje DB85 na 2 g adsorbenta u toku vremena

(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C



Sl. 49 Adsorbovana količina boje DB85 na 4 g adsorbenta u toku vremena
(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C

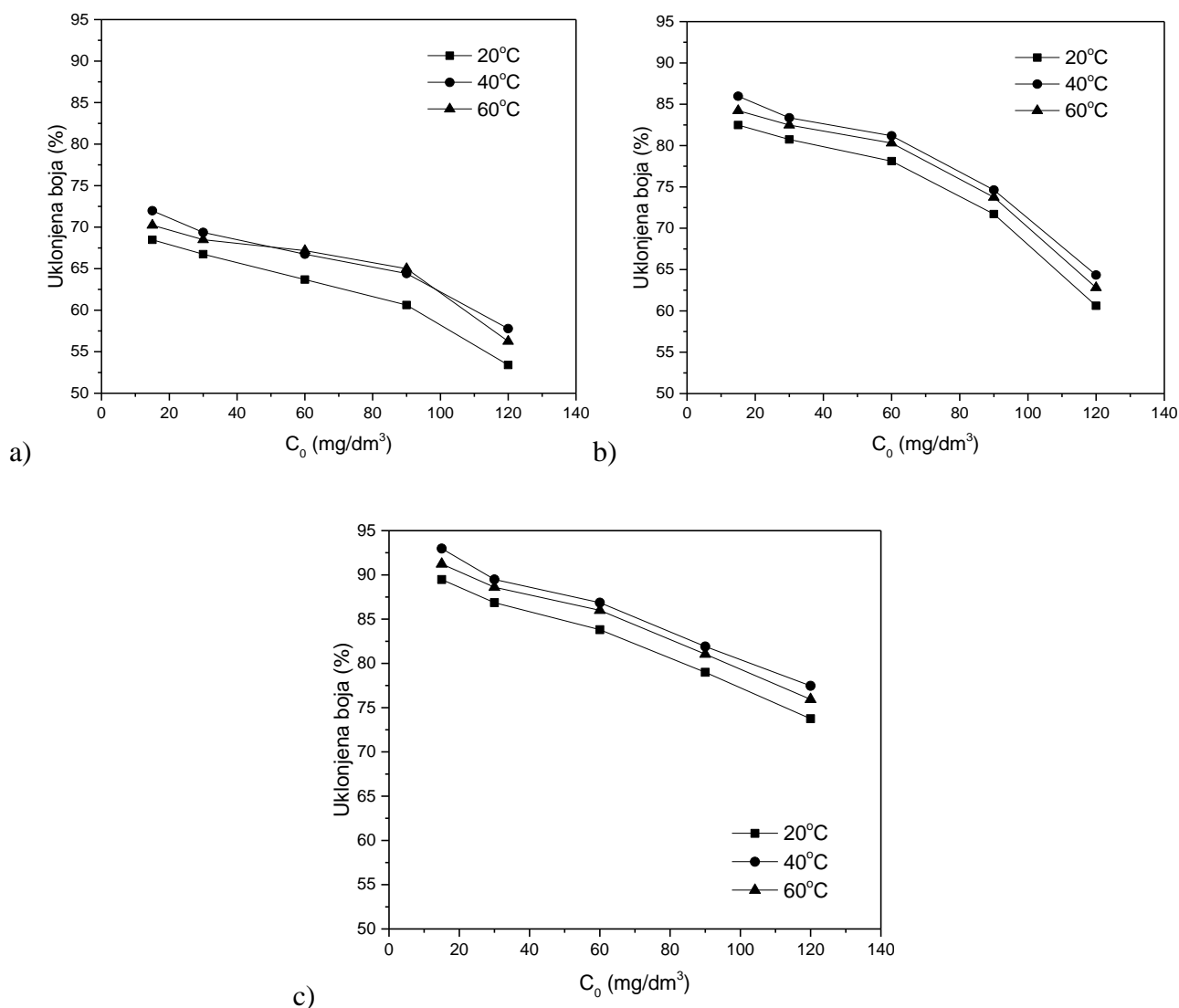


Sl. 50 Adsorbovana količina boje DB85 na 6 g adsorbenta u toku vremena

(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C

12.3 Uticaj temperature

Uticaj temperature na količinu adsorbovane boje, po jedinici mase pepela, istraživao je u temperaturnom opsegu od 20-60°C, pri promenljivim početnim koncentracijama boje. Rezultati su prikazani na slici 51, za sve početne koncentracije boje, sve količine pepela i sve temperature. Podaci pokazuju da uticaj temperature nije značajan jer se radi o neznatnim promenama, što je posebno izraženo kod najmanje i najveće količine adsorbenta. Upoređujući količine adsorbovane boje po jedinici mase pepela na svim temperaturama, utvrđeno je da viša temperatura tek neznatno olakšava uklanjanje boje iz rastvora putem adsorpcije na adsorbent.



Sl. 51 Uticaj temperature na količinu uklonjene boje DB85 u odnosu na početnu koncentraciju

(a) 2 g adsorbent (b) 4 g adsorbent (c) 6 g adsorbent

12.4 Uticaj početne koncentracije

Uticaj početne koncentracije boje na njeno iscrpljenje istraživano je u opsegu koncentracija od 15 do 120 mg/dm³, kao što je prikazano na slikama 52 do 54. Povećanjem početne koncentracije boje, smanjuje se iscrpljenje boje u svim slučajevima, iako se stvarni iznos boje, adsorbovane po jedinici mase pepela, povećao sa povećanjem početne koncentracije. Početna koncentracija boje u rastvoru daje važnu pokretačku snagu za prevazilaženje otpora prenosa mase između vodene i čvrste faze.

Pokazano je da se iscrpljenje boje DB85 na modificovani pepeo sa promenom temperature neznatno povećava. Kod nižih koncentracija boje primećuje se neznatno slabljenje stepena iscrpljenja boje, da bi kod viših početnih koncentracija došlo do njegovog intenziviranja.

Dakle, početna koncentracija boje ne utiče na vreme postizanja ravnoteže ali jako determiniše brzinu prenosa boje kroz rastvor do površine adsorbentata iste mase, pošto je brzina mućkanja konstantna.

Prema krivama sa dijagrama, iscrpljenje boje je najveće kod manjih početnih koncentracija, što predstavlja privid, jer posle proračuna, uočava se da je iscrpljenje najveće kod najviših početnih koncentracija.

Na primer, za 2 g adsorbenta na 20°C (slika 52):

- pri koncentraciji boje od 15 mg/dm³ za 60 min iscrpi se **68,48 %** boje.
- pri koncentraciji boje od 120 mg/dm³ za 60 min iscrpi se **53,40 %** boje,

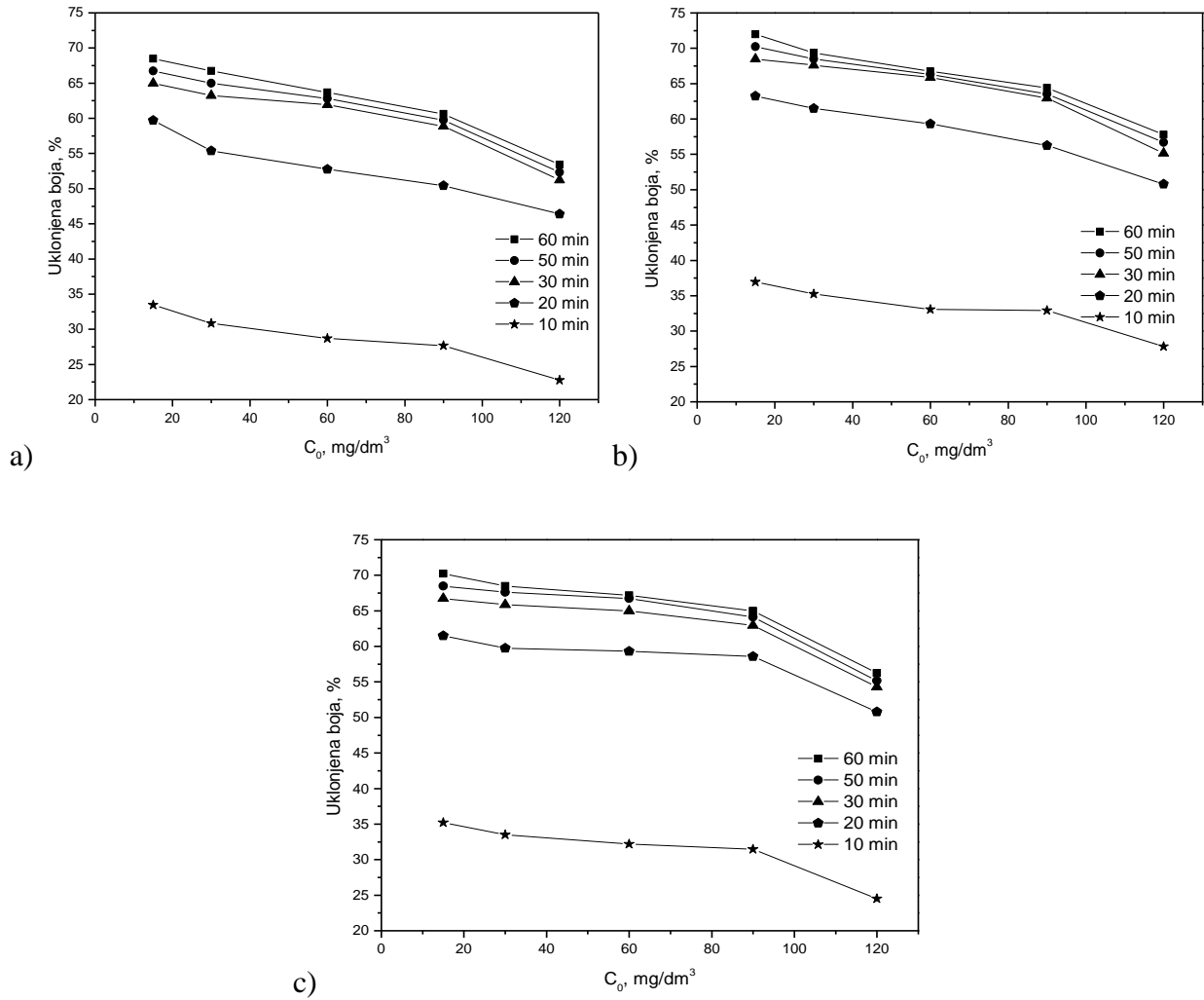
što iznosi:

- $15 \frac{mg}{dm^3} \cdot \frac{68,48\%}{100} = 10,27 \frac{mg}{dm^3}$ iscrpi se posle 60 min adsorpcije.
- $120 \frac{mg}{dm^3} \cdot \frac{53,40\%}{100} = 64,08 \frac{mg}{dm^3}$ iscrpi se posle 60 min adsorpcije.

ili

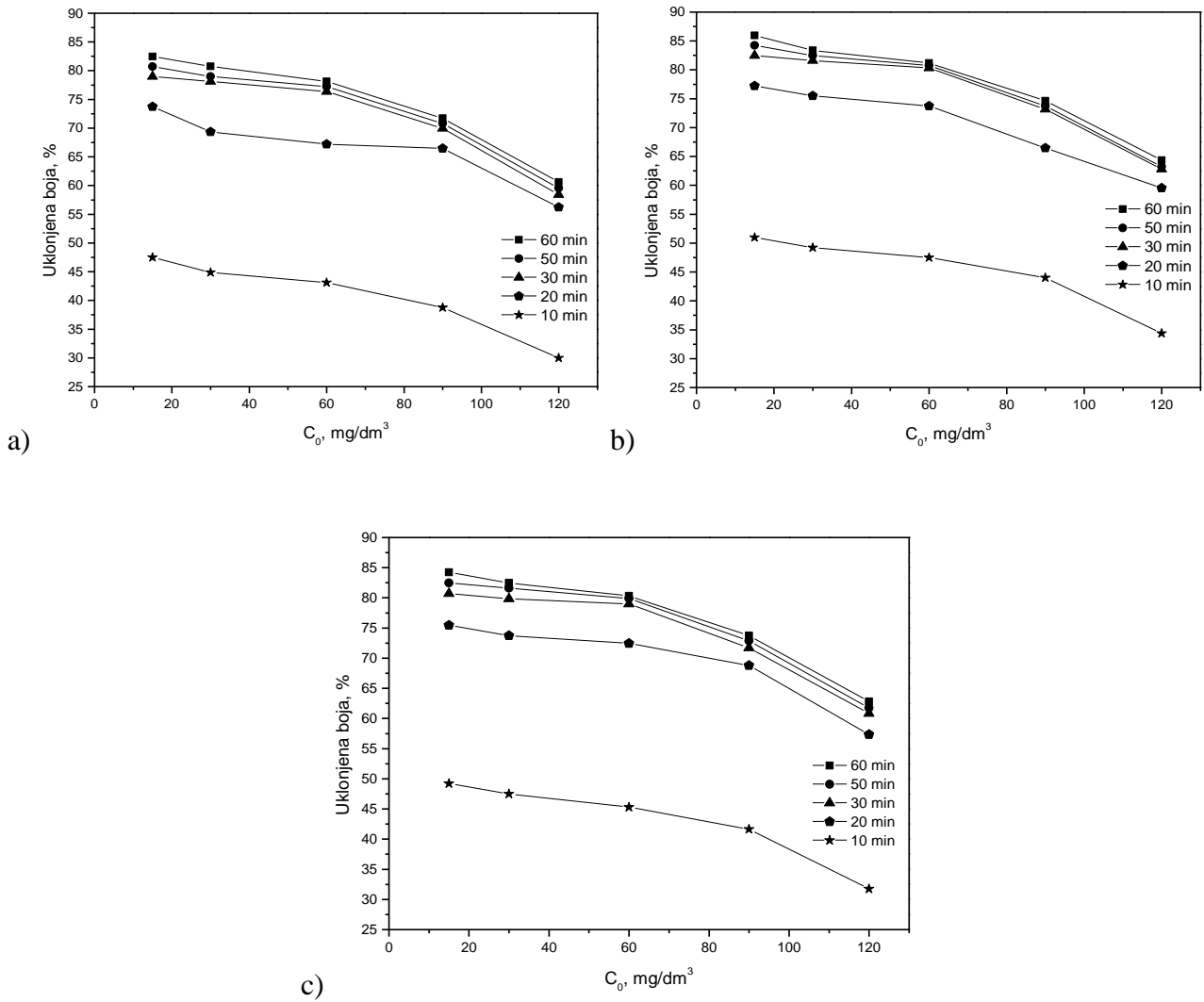
$$68,48 \% > 53,40 \%, \quad \text{ali} \quad 10,27 \text{ mg/dm}^3 \lll 64,08 \text{ mg/dm}^3$$

Sličan obračun, sa približno istim rezultatima, može se izvesti i u slučajevima kada su prisutne ostale količine adsorbenta, na svim temperaturama.



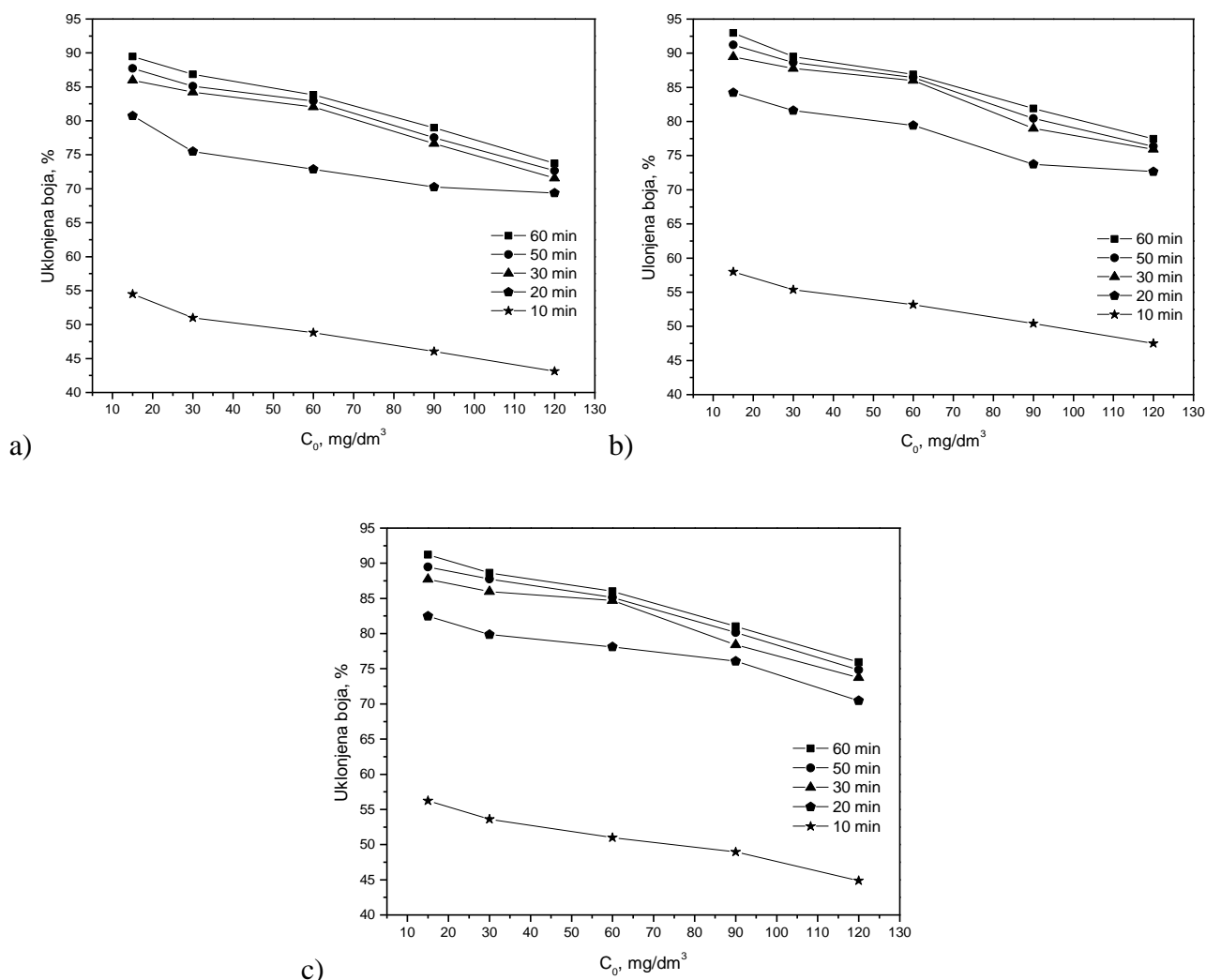
Sl. 52 Procenat uklonjene boje adsorpcijom na 2 g adsorbenta

u zavisnosti od početne koncentracije boje za različito vreme (a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C



Sl. 53 Procenat uklonjene boje adsorpcijom na 4 g adsorbenta

u zavisnosti od početne koncentracije boje za različito vreme (a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C



Sl. 54 Procenat uklonjene boje adsorpcijom na 6 g adsorbenta

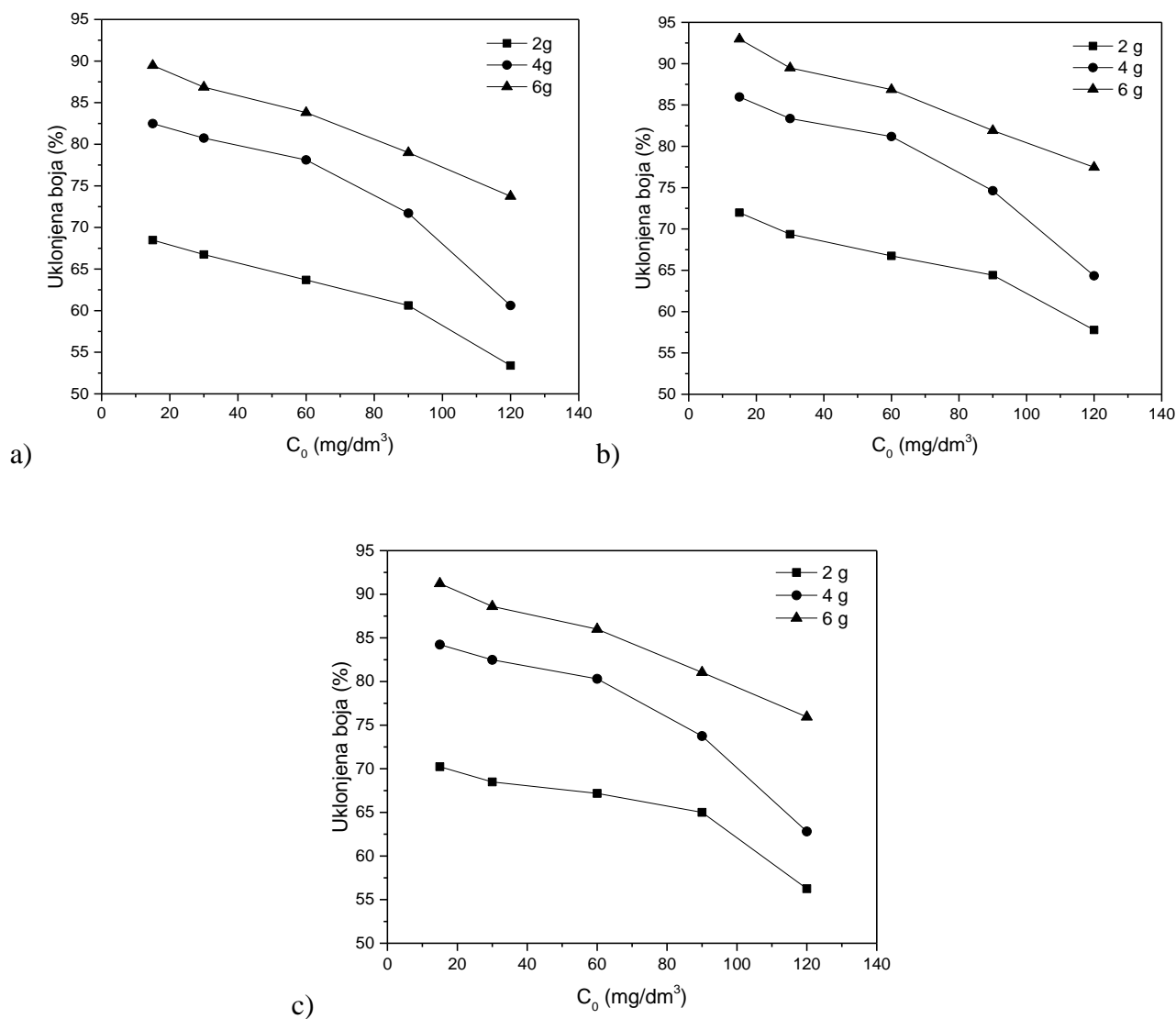
u zavisnosti od početne koncentracije boje za različito vreme (a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C

12.5 Uticaj količine adsorbenta

Količina adsorbenta će svakako uticati na masu adsorbovane boje u procesu konstantne mehaničke akcije, uz logično očekivanje da „veće količine više vezuju za sebe”. Ova činjenica je definitivna, uz naznaku da se ne radi o uzajamnoj apsolutnoj linearnosti, s obzirom na značaj drugih parametara.

Slika 55 prikazuje zavisnost stepena uklanjanja boje od količine modificovanog pepela, za različite početne koncentracije boje, pri ravnotežnom vremenu, tj. vremenu od 60 min. Promene iscrpljenja boje iz rastvora, sa povećanjem količine modificovanog pepela, značajne su na temperaturi od 20°C. To se može videti na primeru iscrpljenja boje koje iznosi 68,48 %, za adsorpciju na 2 g adsorbenta sa početnom koncentracijom od 15 mg/dm³, na 20°C, a za istu početnu koncentraciju, na istoj temperaturi, za adsorpciju na 6 g adsorbenta, iscrpljenje boje je 89,48 %.

Smanjenje iscrpljenja boje, sa povećanjem početne koncentracije, može da zavara, s obzirom da se manje boje adsorbuje po jedinici adsorbenta. Prema prethodnim navodima, situacija je upravo suprotna, sa povećanjem početne koncentracije veća količina boje zaostaje u porama modifikovanog pepela, u poređenju sa nižim vrednostima početnih koncentracija. Povišenje temperature tek neznatno popravljaja % uklonjene boje ili adsorpciju boje za pepeo.



Sl. 55 Količina uklonjene boje DB85 na adsorbent u odnosu na početnu koncentraciju boje
(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C

12.6 Adsorpcione izoterme - modeli

Ravnotežni podaci, poznati kao adsorpcione izoterme, neophodni su za projektovanje adsorpcionih sistema, kao i predviđanja ponašanja učesnika adsorpcionih procesa. Postoje različiti modeli za opisivanje adsorpcione ravnoteže, a ovde su odabrani oni koji se uglavnom primenjuju za slične sisteme [107, 108].

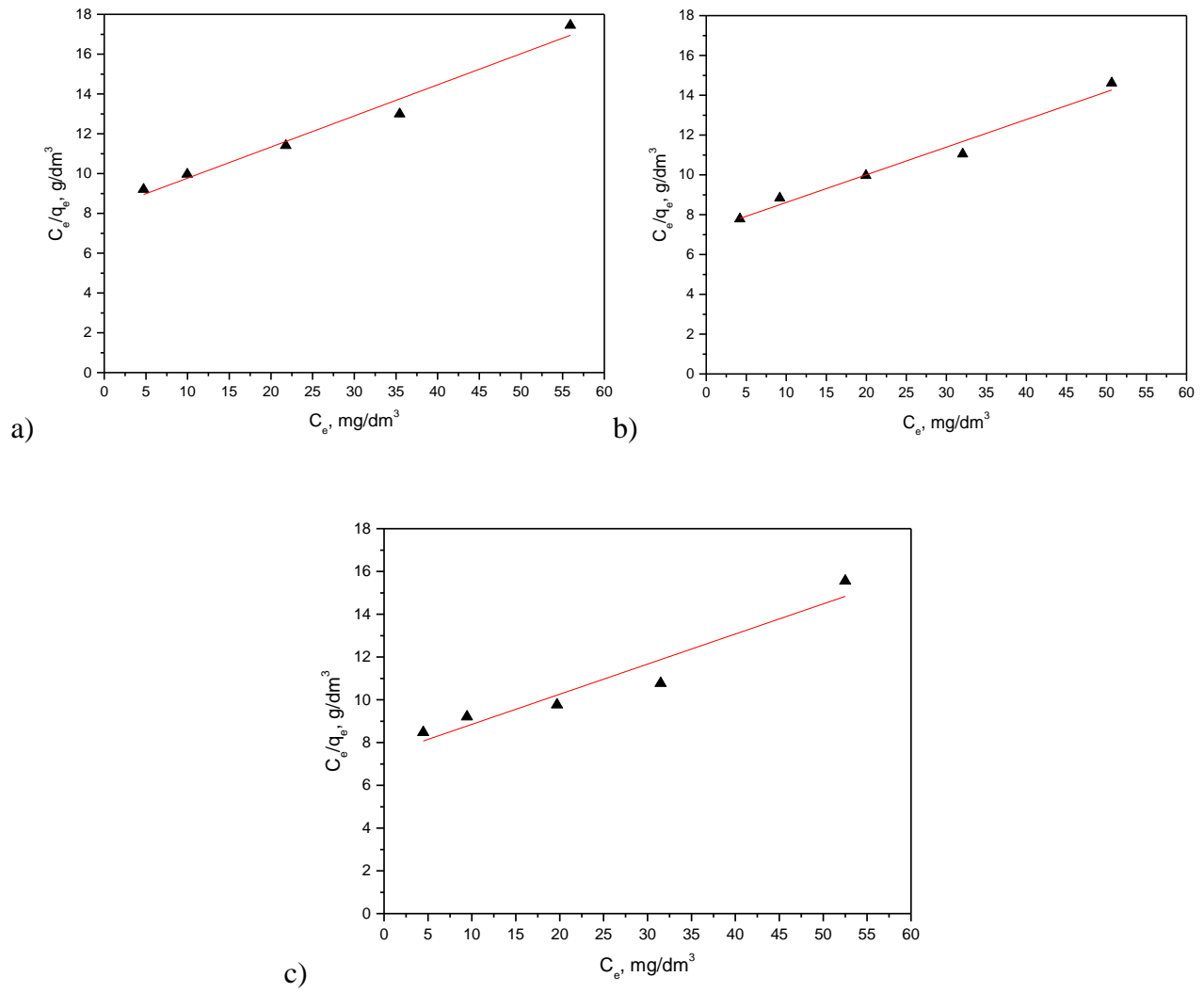
12.6.1 Langmuir-ov model

Dijagrami sa slika 56 - 58 predstavljaju interpretaciju *Langmuir*-ove adsorpcione izoterme za različite količine adsorbenta, na temperaturama 20, 40 i 60°C, prikazujući zavisnost parametra (C_e/q_e) u odnosu na ravnotežnu koncentraciju boje (C_e). Sa ovih dijagrama, odnosno nagiba i odsečka funkcionalne prave mogu se odrediti vrednosti *Langmuir*-ovih konstanti.

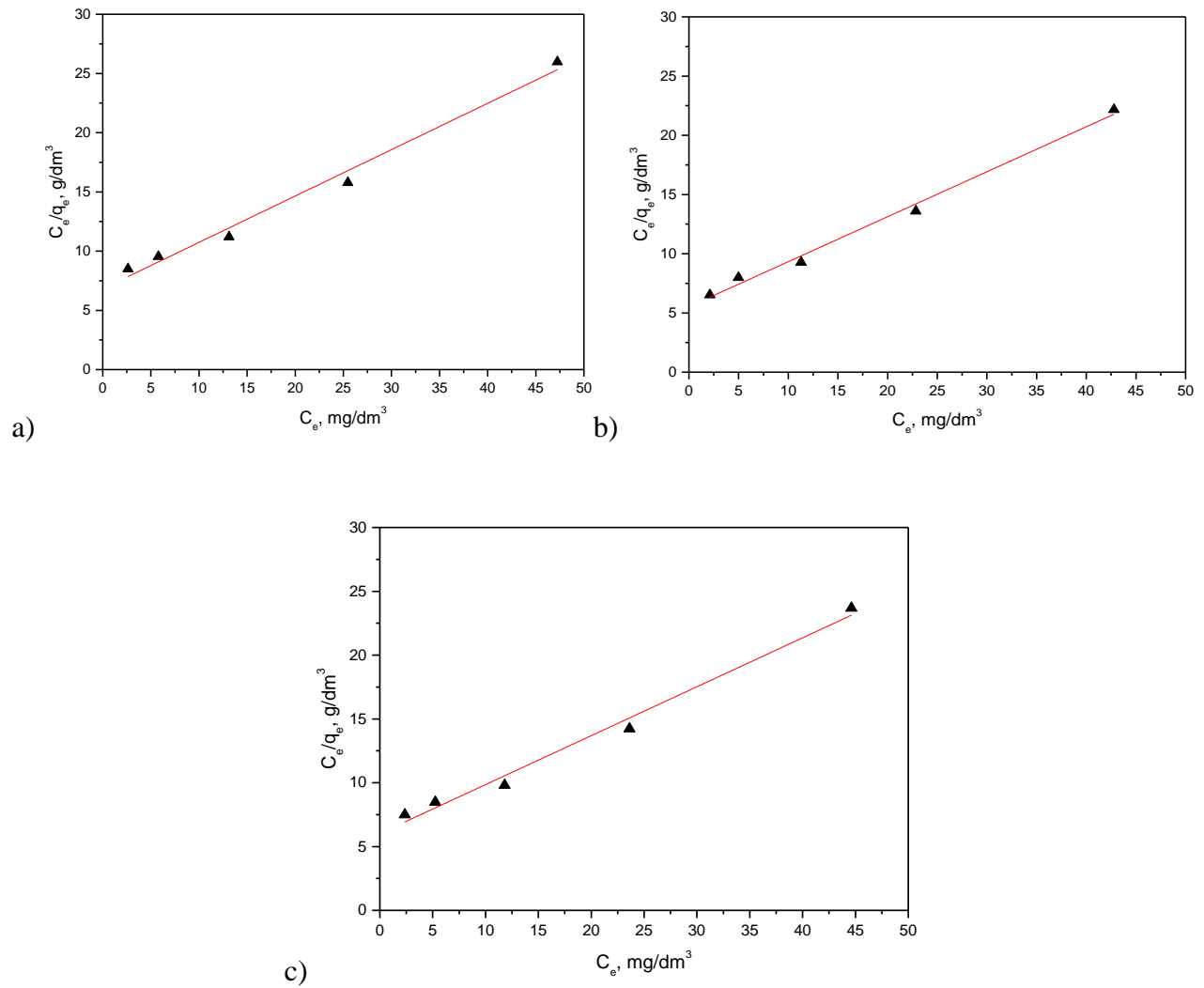
Pri datim eksperimentalnim uslovima ovi dijagrami odslikavaju značajnu funkcionalnost promenljivih, što ukazuje na činjenicu da *Langmuir*-ova adsorpciona izoterma može biti korišćena pri objašnjenjima za konkretan slučaj adsorpcije boje DB85 na adsorbent.

Dijagrami sa slika 56 - 58 daju relativno manje rasipanje podataka oko idealne krive fitovanja kod svih količina adsorbenta i svih temperatura, što ukazuje na adekvatnost *Langmuir*-ove izoterme za opisivanje adsorpcione ravnoteže istraživanih sistema. Ovakvo ponašanje boje treba tumačiti njenom strukturom i ponašanjem u rastvoru, tj. činjenicom da se molekuli boje u početku adsorbuju na spoljašnju površinu adsorbenta, a da po dostizanju određenog nivoa zasićenja ulaze u unutrašnjost čestica adsorbenta, kada bivaju adsorbovani tim unutrašnjim površinama. Po difundovanju molekula boje u pore čestica, difuzioni otpor se povećava, što vodi smanjenju difuzionog opsega. Smanjenjem koncentracije boje u rastvoru, difuzioni opseg postaje konstantno niži, pa difuzioni procesi dostižu ravnotežno stanje koje se pokorava zakonu ravnotežne adsorpcije, definisanim *Langmuir*-ovim modelom.

S obzirom na to da je oblik krivih vrlo sličan na različitim temperaturama, pri istoj količini adsorbenta i boje, može se zaključiti da zagrevanje ne vodi značajnije drugačijem mehanizmu adsorpcije boje na i u unutrašnjost modifikovanog pepela.

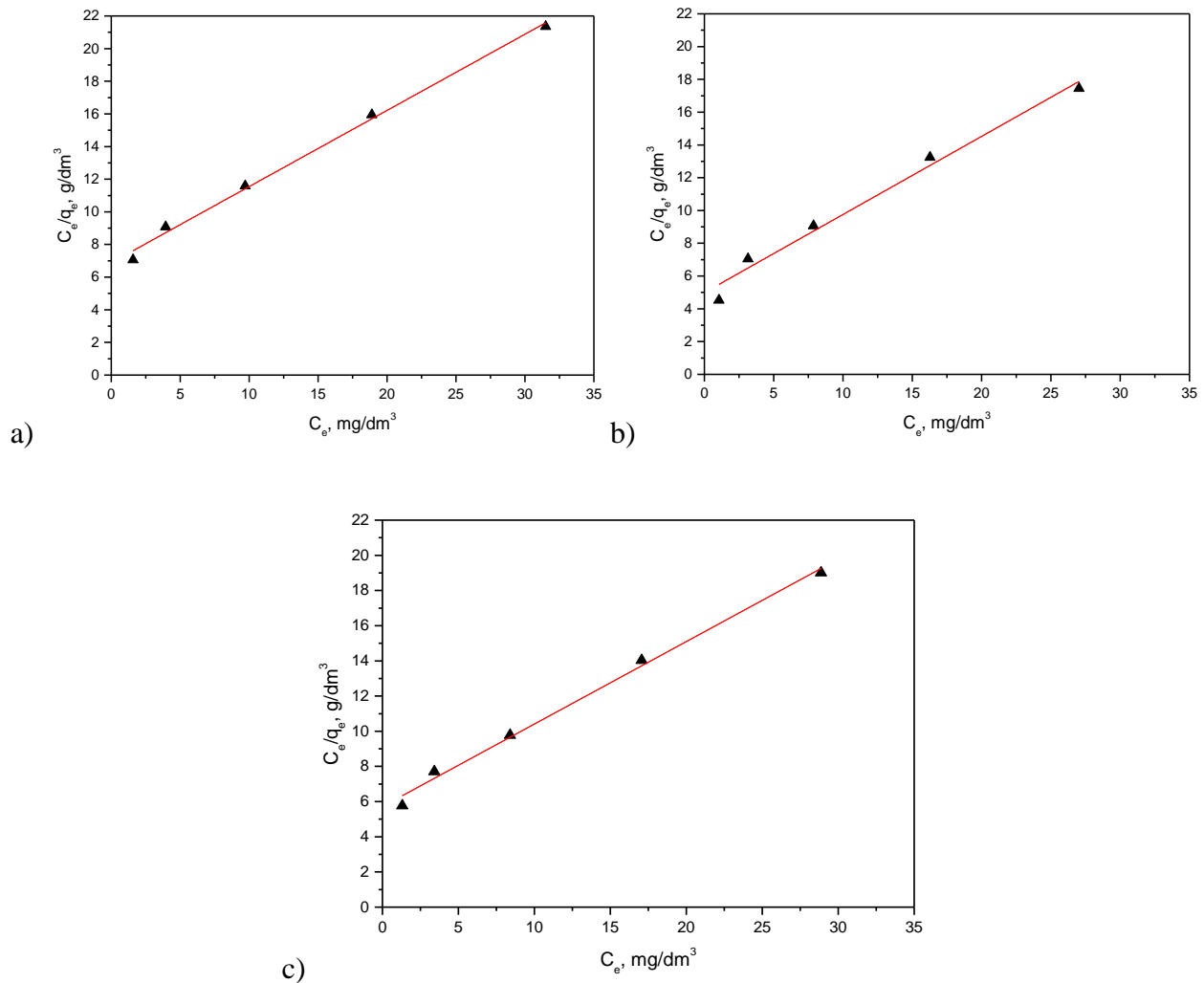


Sl. 56 Langmuir-ov model adsorpcione izoterme za sistem boja - adsorbent 2 g
(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C



Sl. 57 Langmuir-ov model adsorpcione izoterme za sistem boja - adsorbent 4 g

(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C



Sl. 58 *Langmuir*-ov model adsorpcione izoterme za sistem boja – adsorbent 6 g
(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C

Iz nagiba i odsečka funkcionalne prave, određene su vrednosti *Langmuir*-ovih konstanti, Q_0 i b . One se odnose na maksimalnu količinu adsorbata koja može da se veže za adsorbent i slobodnu energiju adsorpcije, respektivno. Vrednosti parametara (koeficijenata) *Langmuir*-ove izoterme, za različite varijante obrade, prikazane su u tabelama 11-13. U njima su dati analitički izrazi ovih izoterma, *Langmuir*-ovi parametri Q_0 i b , kao i vrednosti koeficijenata determinacije R^2 za dijagram $C_e/q_e - C_e$. Pomenuti koeficijent determinacije je relativna mera reprezentativnosti regresione linije ili mera korisnosti *Langmuir*-ovog modela. U slučajevima kada je $R^2 = 1$ sledi da je ukupan varijabilitet jednak objašnjenom varijabilitetu. Veza je funkcionalna ili linearna, tj. sve tačke u dijagramu raspršenosti leže na liniji regresije. Tada su varijacije promenljive, u potpunosti objašnjene regresionom linijom i ne postoji uticaj drugih faktora. Ukoliko se vrednost koeficijenta determinacije približava nuli, sve je manji udeo objašnjenog varijabiliteta i regresiona linija sve slabije reprezentuje podatke.

U ekstremnom slučaju, kada je $R^2 = 0$, ne postoji linearna regresija jer se neobjašnjeni varijabilitet izjednačava sa ukupnim i tada uopšte ne može da se objasni ponašanje promenljive. Model je reprezentativniji što je koeficijent determinacije bliži jedinici. Veći R^2 znači veću snagu modela u objašnjavanju regresijske funkcije i dakle, bolju predikciju zavisne varijable.

Ukoliko se uzme činjenica da je teorijska granica reprezentativnosti *Langmuir*-ovog modela 0,9 prema koeficijentu determinacije, iz tabela 11-13 (adsorpcija na 20, 40 i 60°C), vidi se da obrade za boju DB85 imaju zadovoljavajuće vrednosti ovog koeficijenta (između 0,93 i 0,99), što znači da je dovoljan procenat sume kvadrata odstupanja vrednosti varijable od aritmetičke sredine protumačeno regresijskim modelom, tj. *Langmuir*-ovom izotermom.

Tab. 11 Analitički izrazi *Langmuir*-ove izoterme sa konstantama za adsorpciju na 2 g adsorbenta pri različitim temperaturama

Temperatura, °C	Analitički izraz	Konstante		R^2
		Q_0	b	
20	$C_e/q_e = 8,207 + 0,156 \times C_e$	6,40	0,0190	0,977
40	$C_e/q_e = 7,225 + 0,139 \times C_e$	7,20	0,0192	0,977
60	$C_e/q_e = 7,443 + 0,141 \times C_e$	7,10	0,0189	0,927

Tab. 12 Analitički izrazi *Langmuir*-ove izoterme sa konstantama za adsorpciju na 4 g adsorbenta pri različitim temperaturama

Temperatura, °C	Analitički izraz	Konstante		R^2
		Q_0	b	
20	$C_e/q_e = 6,823 + 0,391 \times C_e$	2,55	0,057	0,987
40	$C_e/q_e = 5,528 + 0,379 \times C_e$	2,63	0,069	0,993
60	$C_e/q_e = 6,019 + 0,383 \times C_e$	2,61	0,064	0,988

Tab. 13 Analitički izrazi *Langmuir*-ove izoterme sa konstantama za adsorpciju na 6 g adsorbenta pri različitim temperaturama

Temperatura, °C	Analitički izraz	Konstante		R^2
		Q_0	b	
20	$C_e/q_e = 6,881 + 0,467 \times C_e$	2,14	0,068	0,995
40	$C_e/q_e = 4,988 + 0,477 \times C_e$	2,10	0,095	0,983
60	$C_e/q_e = 5,725 + 0,468 \times C_e$	2,13	0,082	0,994

Parametri *Langmuir*-ovog modela jako su zavisni od količine adsorbenta i temperature. U konkretnom slučaju vrednost, Q_0 , uglavnom opada sa povišenjem temperature i količinom adsorbenta. Temperatura može uticati na nekoliko aspekata adsorpcije: rastvorljivost boje (agregacija), sposobnost bubrenja adsorbenta i položaj ravnoteže u odnosu na egzotermnost fenomena adsorpcije [10]. U konkretnom slučaju prvi i treći aspekt mogu dati objašnjenje za dešavanja u sistemu primenjena boja – modifikovani pepeo.

Poznato je da je adsorpcija organskih zagadivača (uključujući i molekule boje) na materijal egzotermni proces. Fizička i eventualna hemijska veza će slabiti, između organskih delova i aktivnih mesta materijala sa povišenjem temperature [107]. Osim toga, sa porastom temperature, rastvorljivost boje se povećava, sile interakcije između molekula boje i rastvora (vode) postaju jače od onih između molekula i adsorbenta, čime se boja teže adsorbuje.

Vrednost druge *Langmuir*-ove konstante, b , raste sa povišenjem temperature i količine adsorbenta. U pitanju je postojanje pravilne distribucije energije između površinskih grupa sa različitim nivoima energije aktivacije, za odgovarajuće reakcije adsorpcije. Takođe, razlog leži u činjenici da parametar b - energija (brzina) adsorpcije, može biti u korelaciji sa variranjem površine i poroznosti adsorbenta. Ovaj parametar se odnosi na slobodnu energiju adsorpcije, ΔG ($b \propto e^{-\Delta G/RT}$) i pokazuje afinitet adsorbenta za vezivanje boje. Njena vrednost je recipročna koncentraciji boje pri kojoj se postiže polovina zasićenja adsorbenta, tako da visoka vrednost b ima poželjan strmi početak izoterme, koji odražava visoki afinitet adsorbenta za adsorbat. Veće vrednosti b dobijene za sistem adsorbent - boja znače jače vezivanje boje za ovaj adsorbent.

Karakteristike *Langmuir*-ove izoterme mogu biti izražene i bezdimenzionalnom konstantom, ravnotežnim parametrom R_L . Rezultati ovog parametra prikazani su u tabeli 14.

Vrednost R_L predviđa da li je izoterma nepovoljna ($R_L > 1$), linearna ($R_L = 1$), pogodna ($0 < R_L < 1$) ili ireverzibilna ($R_L = 0$). Iz vrednosti za b (tab. 14) i najveće početne koncentracije reaktivne boje (120 mg/dm^3), sledi da R_L leži u intervalu od 0 do 1. Sa porastom temperature adsorpcije ova konstanta uglavnom opada, dok porastom količine adsorbenta R_L proporcionalno opada. Razlog za ovakvo ponašanje se vezuje za brzinu adsorpcije, tj. za parametar b , koji je pak u korelaciji sa stanjem površine i poroznošću adsorbenta. Viša vrednost za b donosi uglavnom manje vrednosti za R_L . Ovi rezultati nagoveštavaju da je *Langmuir*-ov model pogodan za opisivanje adsorpcije u konkretnom slučaju, uz napomenu da, kada se radi o većoj količini adsorbenta (6 g), R_L naginje nuli, tj. ireverzibilnoj izotermi, $R_L = 0,080$ (6 g adsorbent, 40°C) ili $R_L = 0,092$ (6 g adsorbent, 60°C).

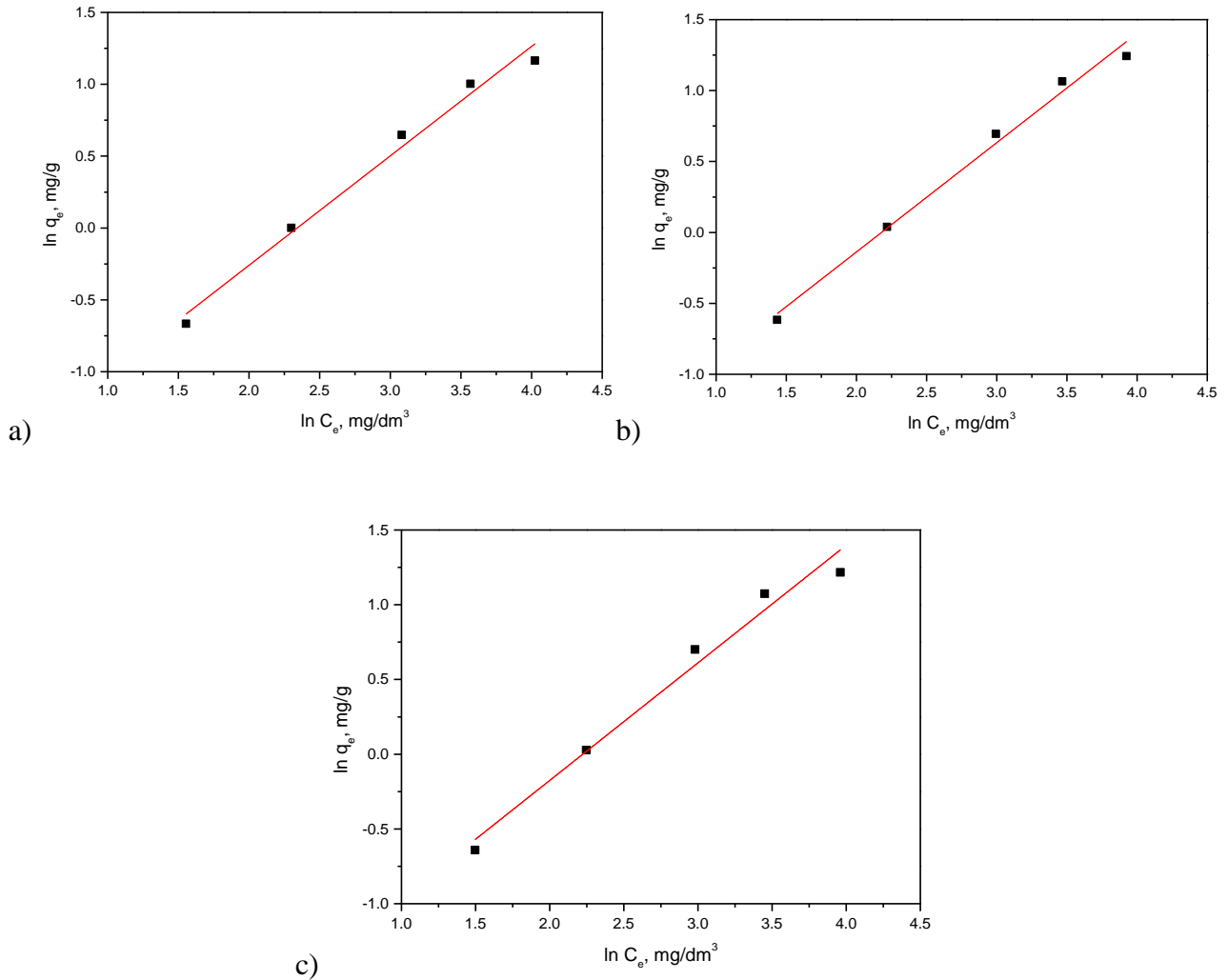
Tab. 14 Ravnotežni parametar R_L za adsorpciju boje na različitim temperaturama i količinama adsorbenta

Temperatura, °C	Adsorbent, g					
	2		4		6	
	b	R_L	b	R_L	b	R_L
20	0,0190	0,304	0,057	0,127	0,067	0,109
40	0,0192	0,302	0,069	0,108	0,095	0,080
60	0,0189	0,305	0,064	0,116	0,082	0,092

12.6.2 Freundlich-ov model

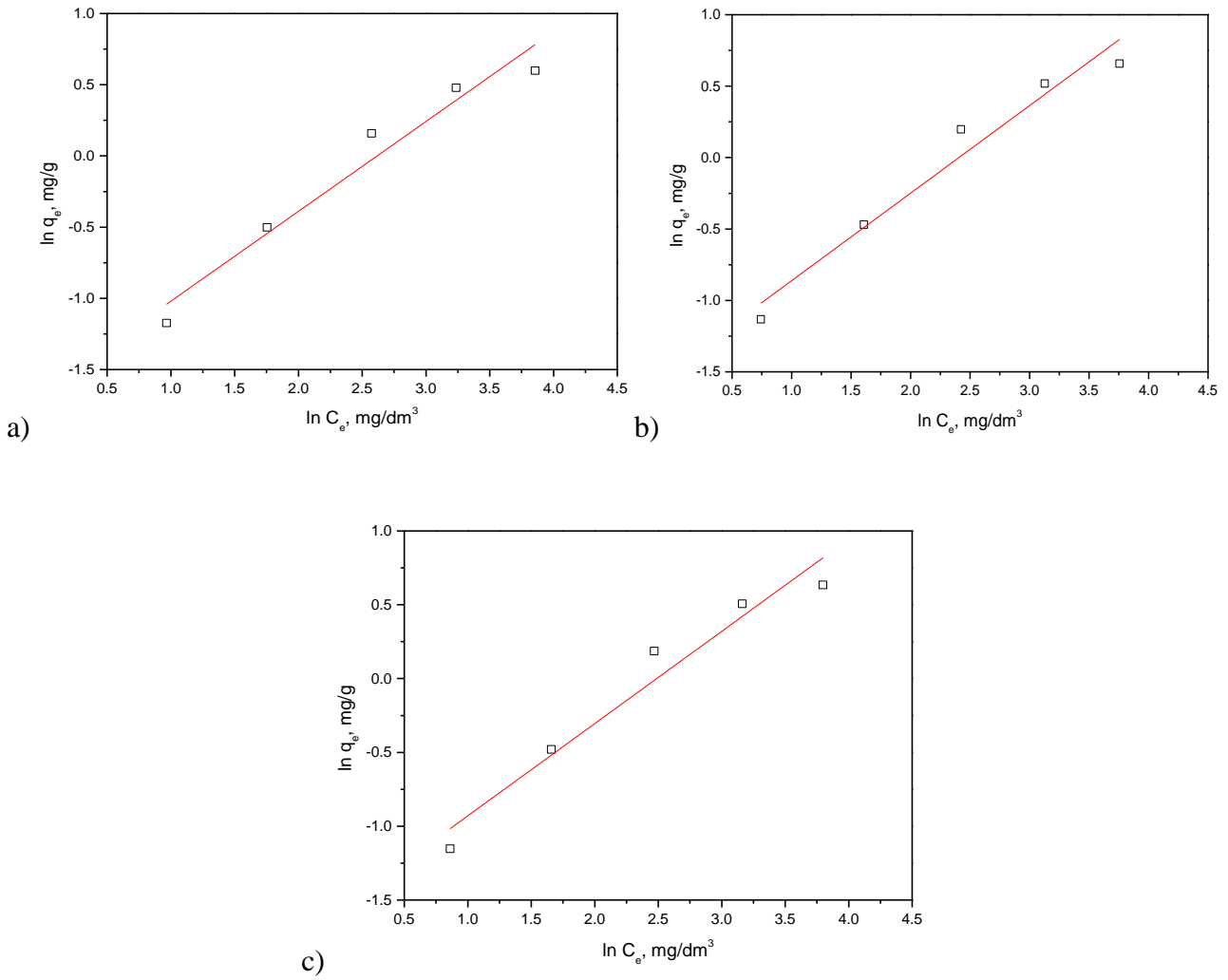
Freundlich-ova izoterma izvedena je uz pretpostavku o heterogenosti površine sa neravnomernom distribucijom toplote sorpcije po površini. Dijagrami sa slika 59 - 61 predstavljaju *Freundlich*-ove izoterme za adsorpciju boje DB85 na adsorbent, za različite količine adsorbenta i različite temperature. Sa ovih dijagrama, vidljiva je relativno visoka funkcionalnost promenljivih, slično kao kod *Langmuir*-ovog modela. Na osnovu ovih dijagrama određene su *Freundlich*-ove konstante, a preko njih vrednovana podobnost ovog modela za opisivanje procesa adsorpcije primenjene boje na modifikovani pepeo.

Oblik krivih na ovim dijagramima, potvrđuje da temperatura ne utiče značajno na mehanizam sorpcije, dakle, prati se način adsorpcije počev od 20, preko 40 do 60°C, slično kao kod *Langmuir*-ovog dijagrama.



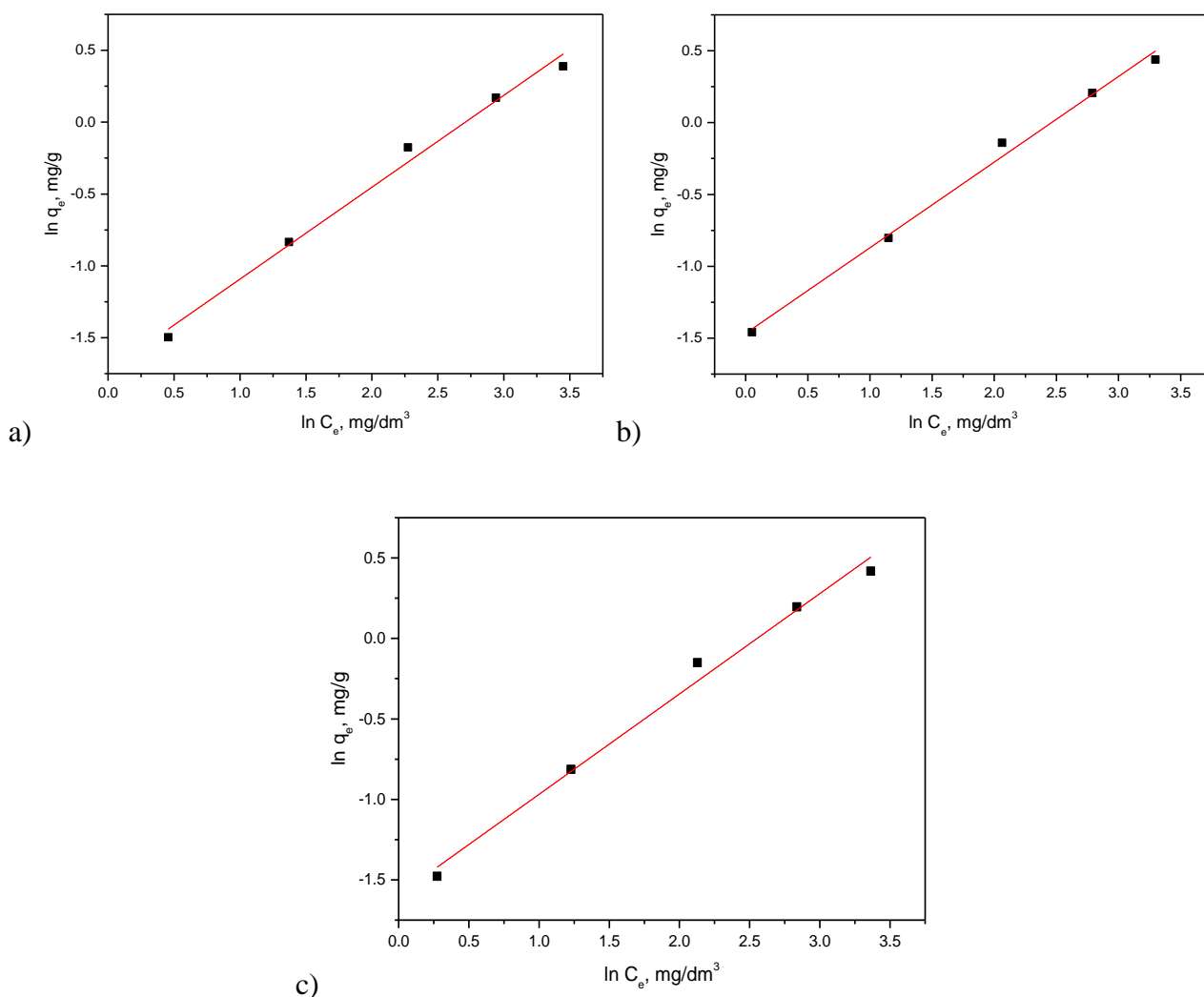
Sl. 59 *Freundlich*-ove adsorpcione izoterme za sistem boja – adsorbent 2 g

(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C



Sl. 60 Freundlich-ove adsorpcione izoterme za sistem boja – adsorbent 4 g

(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C



Sl. 61 *Freundlich*-ove adsorpcione izoterme za sistem boja – adsorbent 6 g
(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C

K_F , jedna od *Freundlich*-ovih konstanti, koristi se kao relativna mera kapaciteta adsorpcije (K_F dostiže vrednost q_e kada se ravnotežna koncentracija približava jedinici, zbog čega se može smatrati indikativnim parametrom jačine adsorpcije). Veća vrednost K_F ukazuje na veći kapacitet adsorpcije. Iz tabela 15-17, vrednosti K_F ukazuju na relativno slabije upijanje direktne boje i manji adsorpcioni kapacitet primenjenog adsorbenta, posebno na nižim temperaturama. Vrednost K_F raste sa porastom temperature do 40°C , a onda opada na 60°C , sa povećanjem količine adsorbenta pokazuje rast.

Druga *Freundlich*-ova konstanta, n , empirijski je parametar koji se menja sa nivoom heterogenosti, ukazujući na stepen nelinearnosti između kapaciteta primanja boje i koncentracije neadsorbovane boje a odnosi se na raspodelu vezanih jona na površini adsorbenta. U principu, $1/n < 1$ ilustruje da je adsorbat povoljno adsorbovan na adsorbentu, adsorpcioni kapacitet raste, javljaju se nove pozicije za adsorpciju, što je veća vrednost n jači je intenzitet adsorpcije.

Ako je $n = 1$, adsorpcija je linearna, tj. adsorpcione pozicije su homogene i nema interakcije između adsorbovanih čestica. Ukoliko je $1/n > 1$, adsorpcija je nepogodna, adsorpcione veze postaju slabije, a samim tim i adsorpcioni kapacitet opada.

Rezultati iz tabela 15-17 potvrđuju da je $n > 1$ u svim slučajevima, odnosno $1/n < 1$:

- na 20°C: 2 g adsorbenta, $1/n = 0,76$; 4 g adsorbenta, $1/n = 0,63$; 6 g adsorbenta, $1/n = 0,64$;
- na 40°C: 2 g adsorbenta, $1/n = 0,77$; 4 g adsorbenta, $1/n = 0,61$; 6 g adsorbenta, $1/n = 0,59$;
- na 60°C: 2 g adsorbenta, $1/n = 0,79$; 4 g adsorbenta, $1/n = 0,62$; 6 g adsorbenta, $1/n = 0,62$;

Prema ovome boja se dobro adsorbuje pri svim istraživanim uslovima, a najbolje na većim količinama adsorbenta. Parametar n uglavnom raste sa porastom količine adsorbenta i povišenjem temperature. Utvrđeno je i da veće vrednosti parametra K_F daju veće vrednosti parametra n . Drugim rečima, veći kapacitet adsorpcije povlači takođe veći intenzitet adsorpcije, za iste eksperimentalne uslove. Vrednosti parametra n bliske jedinici nagoveštavaju smanjeni intenzitet adsorpcije i predstavljaju putokaz u kom smeru i na koji način treba voditi proces adsorpcije.

Objašnjenje za ponašanje *Freundlich*-ovih konstanti, sa promenom temperature i količine adsorbenta, treba tražiti u činjenici da je proces adsorpcije heterogeni proces, nespecifičan i neravnomeran po prirodi, zbog čega je mehanizam interakcije boje komplikovan.

Takođe se, prema tabelama 15-17, primećuje da su koeficijenti determinacije *Freundlich*-ovih izoterma, pri svim istraživanim uslovima, slični onima koji su dobijeni za *Langmuir*-ov izraz, dostižući vrednosti veoma bliskim jedinici (min. 0,95; max. 0,99), što predstavlja dobru i dovoljnu funkcionalnost. Ovo znači da se oba modela, *Freundlich* i *Langmuir*, mogu upotrebiti za opis adsorpcije boje DB85 na adsorbent, s tim da se izvesna prednost daje *Freundlich*-ovom modelu zbog generalno nešto većih vrednosti R^2 .

Tab. 15 Analitički izrazi *Freundlich*-ove izoterme sa konstantama za adsorpciju na 2 g adsorbenta pri različitim temperaturama

Temperatura, °C	Analitički izraz	Konstante		R^2
		K_F	n	
20	$\ln(q_e) = -1,782 + 0,762 \times \ln(C_e)$	0,168	1,31	0,986
40	$\ln(q_e) = -1,679 + 0,770 \times \ln(C_e)$	0,187	1,29	0,991
60	$\ln(q_e) = -1,748 + 0,787 \times \ln(C_e)$	0,174	1,27	0,979

Tab. 16 Analitički izrazi *Freundlich*-ove izoterme sa konstantama za adsorpciju na 4 g adsorbenta pri različitim temperaturama

Temperatura, °C	Analitički izraz	Konstante		R^2
		K_F	n	
20	$\ln(q_e) = -1,651 + 0,631 \times \ln(C_e)$	0,19	1,58	0,957
40	$\ln(q_e) = -1,475 + 0,613 \times \ln(C_e)$	0,23	1,63	0,963
60	$\ln(q_e) = -1,555 + 0,625 \times \ln(C_e)$	0,21	1,60	0,955

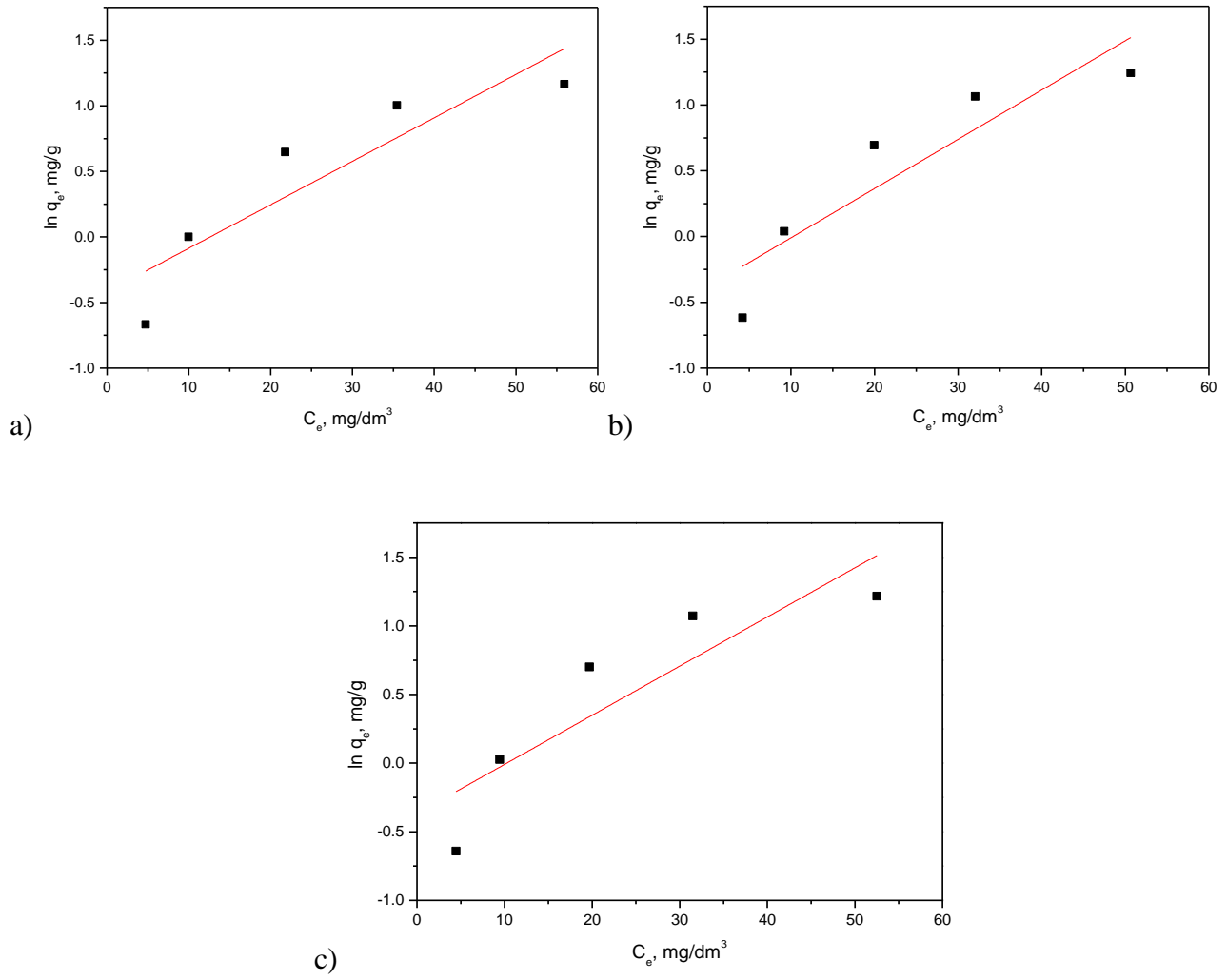
Tab. 17 Analitički izrazi *Freundlich*-ove izoterme sa konstantama za adsorpciju na 6 g adsorbenta pri različitim temperaturama

Temperatura, °C	Analitički izraz	Konstante		R^2
		K_F	n	
20	$\ln(q_e) = -1,731 + 0,639 \times \ln(C_e)$	0,177	1,564	0,991
40	$\ln(q_e) = -1,466 + 0,596 \times \ln(C_e)$	0,231	1,678	0,994
60	$\ln(q_e) = -1,592 + 0,624 \times \ln(C_e)$	0,203	1,603	0,989

12.6.3 Jovanovic-ev model

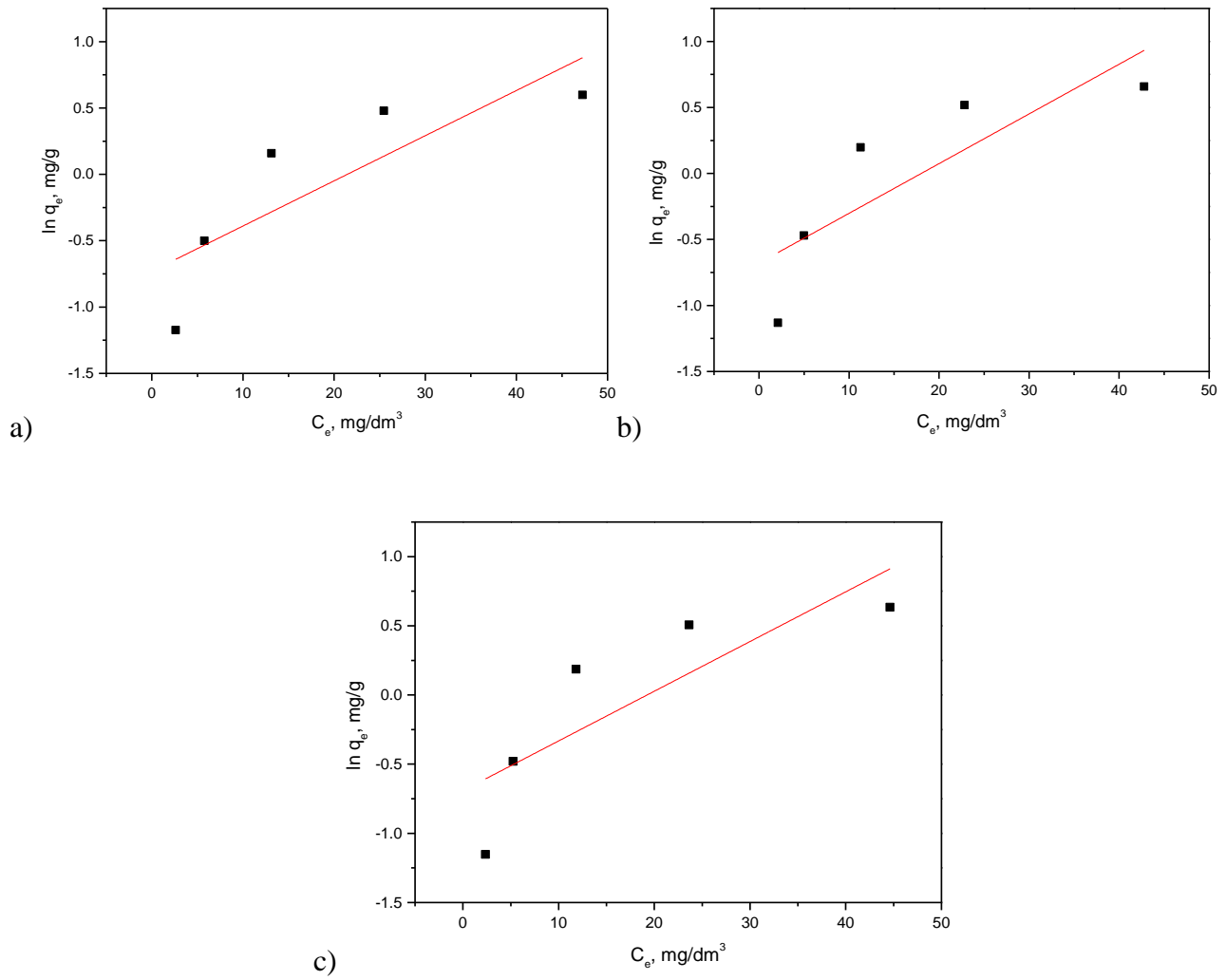
Jovanovic-ev model je izveden za monosloju, nelokalizovanu adsorpciju, bez bočnih interakcija na homogene čvrste površine. Parametri u modelu *Jovanovic*-a imaju isto fizičko značenje kao i *Langmuir*-ov model. Slike 62-64 predstavljaju dijagrame *Jovanovic*-eve izoterme za adsorpciju boje DB85 na adsorbent, za različite količine adsorbenta i različite temperature.

Sa ovih slika, primetna je dosta slabija funkcionalnost promenljivih, mnogo niža nego kod *Langmuir*-ovog i *Freundlich*-ovog modela. Iz analitičkih izraza određene su *Jovanovic*-eve konstante, a preko njih okarakterisana podobnost ovog modela za opisivanje procesa adsorpcije primenjene boje na adsorbent.



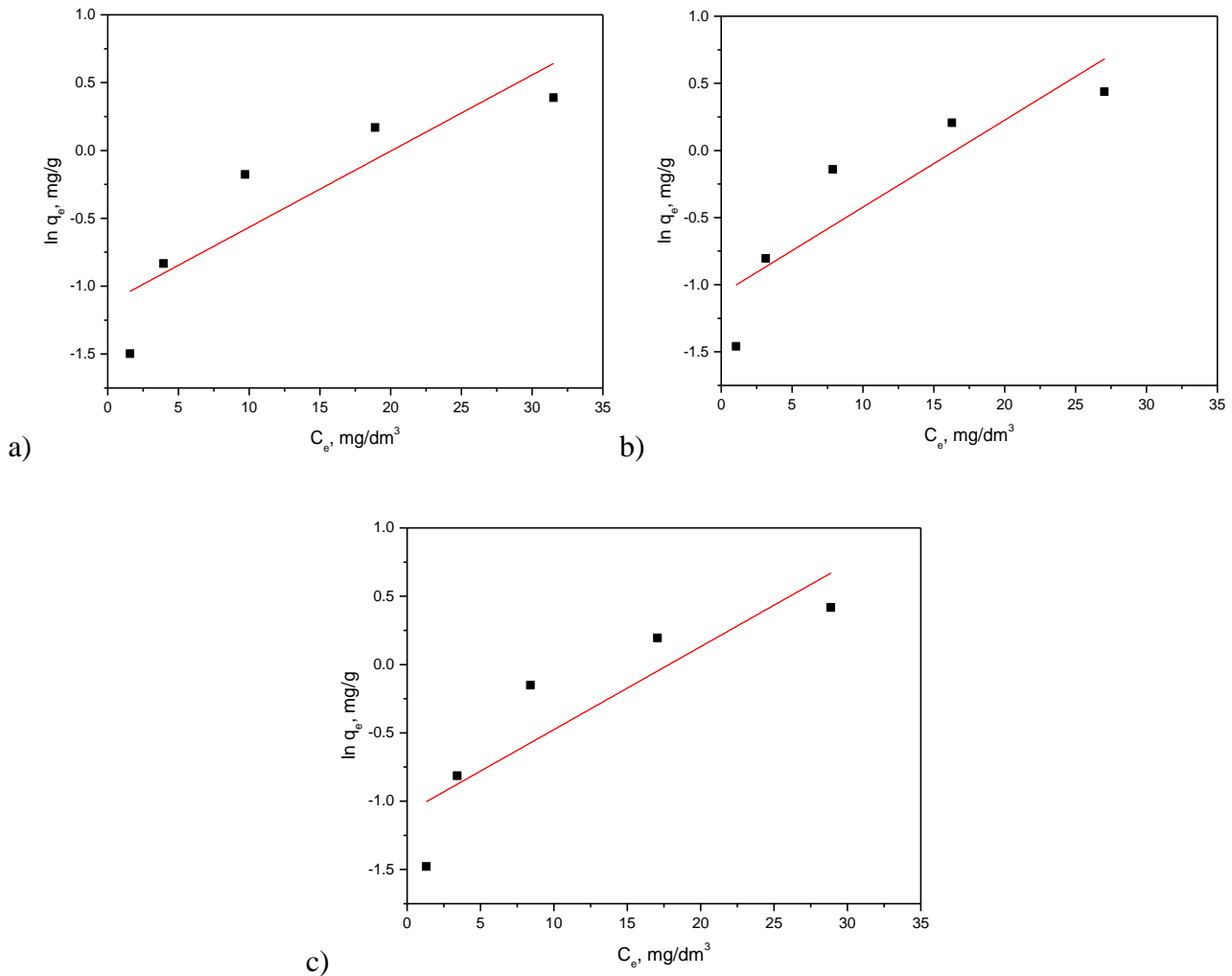
Sl. 62 Jovanovic-eve adsorpcione izoterme za sistem boja – adsorbent 2 g

(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C



Sl. 63 Jovanovic-eve adsorpcione izoterme za sistem boja – adsorbent 4 g

(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C



Sl. 64 *Jovanovic*-eve adsorpcijske izoterme za sistem boja – adsorbent 6 g
(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C

Model *Jovanovic*-a pretpostavlja adsorpciju na homogenu čvrstu površinu adsorbenta, pa s obzirom na niže vrednosti koeficijenta determinacije, R^2 , tab. 18-20, može se konstatovati da ima bočnih interakcija u monosloju koji pokriva površinu adsorbenta, kao i da pored mehaničkih kontakata između adsorbovanih i desorbovanih molekula ima i hemijskih interakcija.

Parametar izoterme, K_J , uglavnom raste tokom zagrevanja. Količina adsorbenta značajnije utiče na ovaj parametar, posebno kod najveće količine adsorbenta, 6 g. Maksimalni adsorpcijski kapacitet, q_m , ima slabu promenu sa rastom temperature, ali suprotno ponašanje kada se radi o promeni mase adsorbenta, tj. ovaj parametar opada proporcionalno sa količinom adsorbenta.

Konstante *Jovanovic*-evog modela dobijene nelinearnim modelovanjem izoterme, kvantitativno su date u tabelama 18-20. Razlikuju se od parametara dobijenih linearnim modelovanjem i verodostojnije opisuju značajnost i primenljivost modela, što potvrđuju vrednosti parametra *SSD* (Sum of Squared Deviation) ili suma kvadrata devijacije (odstupanja). Što su vrednosti *SSD* bliži nuli to je rezultat značajniji i verodostojniji prilikom poređenja originalnih i modelovanih vrednosti, ako je nula onda nema razlike u brojnoj vrednosti između originala i modela.

Tab. 18 Analitički izrazi *Jovanovic*-eve izoterme sa konstantama za adsorpciju na 2 g adsorbenta

pri različitim temperaturama

Temperatura adsorpcije	Linearni model	Konstante, Linearno modelovanje		R^2	Konstante, Nelinearno modelovanje		SSD
		q_m	K_J		q_m	K_J	
20°C	$\ln(q_e) = -0,417 + 0,033 \times C_e$	0,659	0,0331	0,816	3,96	0,0309	0,01
40°C	$\ln(q_e) = -0,384 + 0,037 \times C_e$	0,681	0,0374	0,830	4,45	0,0308	0,02
60°C	$\ln(q_e) = -0,367 + 0,036 \times C_e$	0,693	0,0358	0,788	4,15	0,0343	0,06

Tab. 19 Analitički izrazi *Jovanovic*-eve izoterme sa konstantama za adsorpciju na 4 g adsorbenta pri različitim temperaturama

Temperatura adsorpcije	Linearni model	Konstante, Linearno modelovanje		R^2	Konstante, Nelinearno modelovanje		SSD
		q_m	K_J		q_m	K_J	
20°C	$\ln(q_e) = -0,729 + 0,034 \times C_e$	0,482	0,034	0,693	1,90	0,071	0,002
40°C	$\ln(q_e) = -0,678 + 0,038 \times C_e$	0,507	0,038	0,697	1,99	0,081	0,002
60°C	$\ln(q_e) = -0,691 + 0,036 \times C_e$	0,501	0,036	0,685	1,96	0,078	0,003

Tab. 20 Analitički izrazi *Jovanovic*-eve izoterme sa konstantama za adsorpciju na 6 g adsorbenta pri različitim temperaturama

Temperatura adsorpcije	Linearni model	Konstante, Linearno modelovanje		R^2	Konstante, Nelinearno modelovanje		SSD
		q_m	K_J		q_m	K_J	
20°C	$\ln(q_e) = -1,126 + 0,056 \times C_e$	0,324	0,056	0,791	1,59	0,077	0,004
40°C	$\ln(q_e) = -1,070 + 0,065 \times C_e$	0,343	0,065	0,794	1,64	0,095	0,010
60°C	$\ln(q_e) = -1,083 + 0,061 \times C_e$	0,338	0,061	0,780	1,61	0,089	0,006

S obziromna to da *Jovanovic*-ev model nije dao zadovoljavajuće rezultate u svom linearnom izdanju, pošlo se od pretpostavke da bi nelinearni model mogao da popravi validnost sistema adsorpcije

DB85 boje na adsorbent. Ovakvo ponašanje *Jovanovic*-evog modela dokazuje da se povezanost dve pojave ne može uvek izraziti linearnim modelom.

Zbog toga se pošlo od izbora odgovarajuće metode koja bi dozvolila dobijanje verodostojnijih parametara adsorpcije u istraživanju adsorpcione ravnoteže. Nelinearni model, u konkretnom slučaju, izračunava odnos između više nezavisnih varijabli, K_J - parametar *Jovanovic*-eve izoterme i q_m - maksimum vezanog adsorbata ili maksimalni adsorpcioni kapacitet, i zavisne varijable, q_e . U ovom smislu nelinearni model je identičan višestrukoj regresiji, ali za razliku od nje, ne rezultira linearnim odnosom između nezavisnih i zavisne varijable.

Nelinearni model ostavlja istraživaču na volju da samostalno pretpostavi je li zavisna varijabla logaritamska, eksponencijalna, ili koja druga funkcija nezavisne varijable. U svakom slučaju, nelinearni model će proceniti odnos između zavisne i nezavisnih varijabli na isti način kao i svi regresijski modeli.

Kada se radi o pouzdanosti ili grešci kod modelovanja, poznato je da se kod standardne višestruke regresije koeficijenti procenjuje minimiziranjem rezidualne varijanse (sume kvadrata reziduala) oko linije regresije. U konkretnom slučaju korišćena je druga funkcija minimizacije, tj. primenjeno je minimiziranje sume kvadrata devijacije između eksperimentalnih i nelinearno modelovanih vrednosti.

Kada se oceni nelinearni regresioni model postavljaju se pitanja: da li je model dobro prilagođen podacima, da li je bolje prilagođen u poređenju sa alternativnim modelima, kolika je preciznost ocene parametara modela...?

Pored grafikona, na osnovu koga može da se vizuelno ispita prilagođenost ocenjenog modela originalnim podacima, postoje i različiti kvantitativni pokazatelji. Najčešće korišćeni pokazatelj je zbir kvadrata (zbir kvadrata odstupanja rezultata), kao mera ukupne varijabilnosti skupa oko određenog broja. Suma kvadrata je nađena tako što je prvo obračunata razlika kvadrata između rezultata eksperimentalnih merenja i modelovanih rezultata, a zatim je usledilo njihovo sumiranje.

U slučaju *Jovanovic*-evog modela, upotrebljena je "trial-and-error" nelinearna metoda regresije, koja se realizuje na računaru uz pomoć softvera *Microsoft Excel*. Ovaj softver je korišćen za poređenje i najbolje fitovanje izoterme korišćenjem optimizacije kako bi se povećao koeficijent determinacije R^2 , između eksperimentalnih i softverom modelovanih podataka.

Metod nelinearne regresije je bolji način da se uporede najbolje fitovane izoterme i dobiju parametri izoterme za adsorpciju DB85 na modifikovani pepeo. Na slikama 65-67 dati su dijagrami zavisnosti količine boje adsorbovane na adsorbent u zavisnosti od ravnotežne koncentracije boje u rastvoru, za eksperiment i nelinearni model.

Radi se o predstavljanju pojedinim primerima, mada je situacija identična za sve slučajeve temperature i količine adsorbenta. Primetna je velika sličnost podataka, tj. nelinearni model odlično prati eksperiment i valjano opisuje adsorpciju DB85 na modifikovani pepeo.

Jednačina nelinearnog modela:

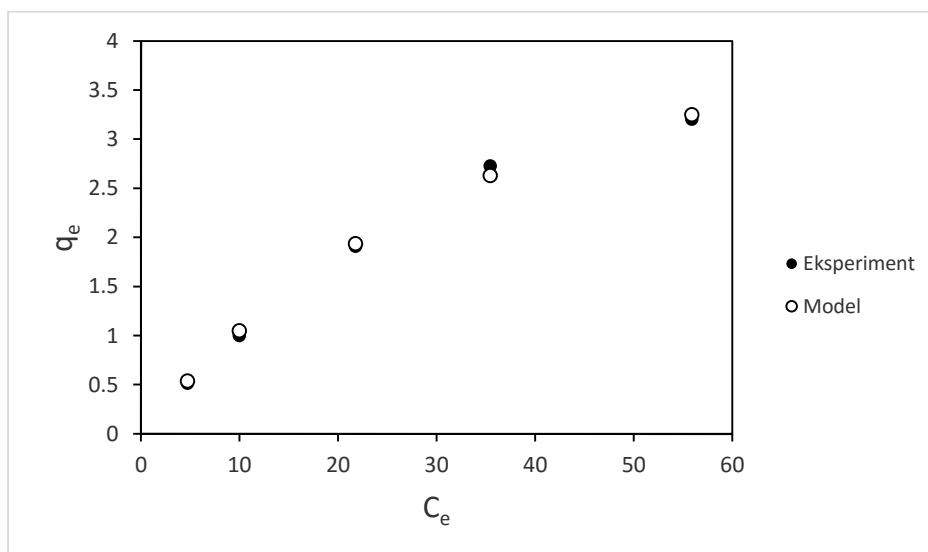
- za 2 g adsorbenta, 20°C, izgleda ovako: $q_e = 3,96 \times (1 - e^{-0,031 \times C_e})$;
- za 4 g adsorbenta, 20°C, izgleda ovako: $q_e = 1,90 \times (1 - e^{-0,071 \times C_e})$;

Jednačina linearnog modela:

- za 2 g adsorbenta, 20°C, izgleda ovako: $\ln(q_e) = -0,417 + 0,033 \times C_e$;
- za 4 g adsorbenta, 20°C, izgleda ovako: $\ln(q_e) = -0,729 + 0,034 \times C_e$;

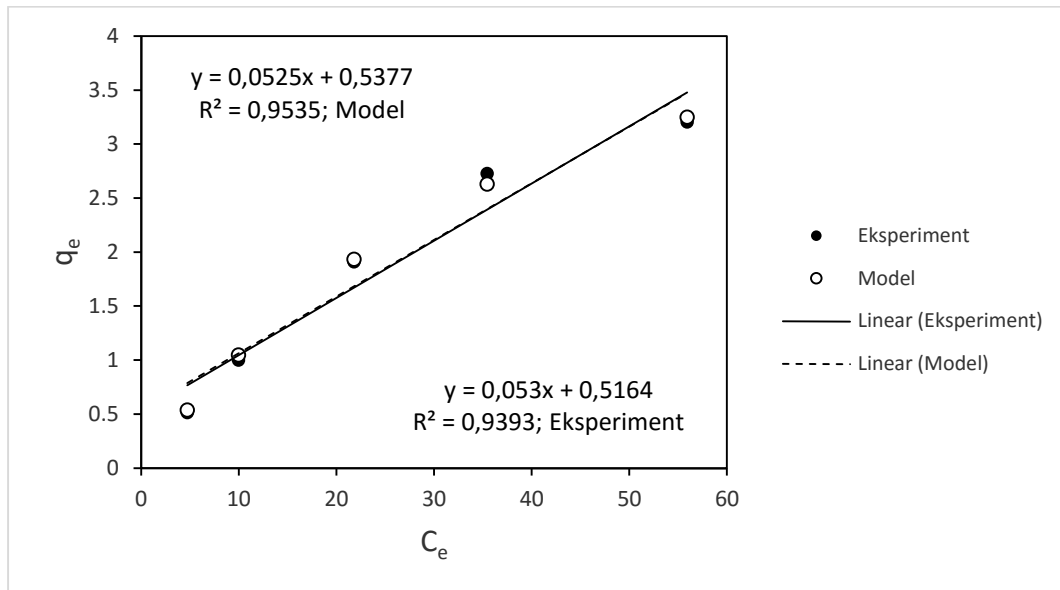
Tab. 21 Modelovane vrednosti q_t za adsorpciju na 2 g adsorbenta i 60°C sa statističkim pokazateljima

C_e , mg/dm ³	$q_{t,exp}$ mg/g	$q_{t,mod}$ mg/g	Kvadrat odstupanja	Suma kvadrata odstupanja
4,46	0,53	0,58	0,0038	0,061
9,45	1,03	1,14	0,0144	
19,69	2,02	2,03	0,0004	
31,50	2,92	2,74	0,0349	
52,50	3,38	3,46	0,00741	

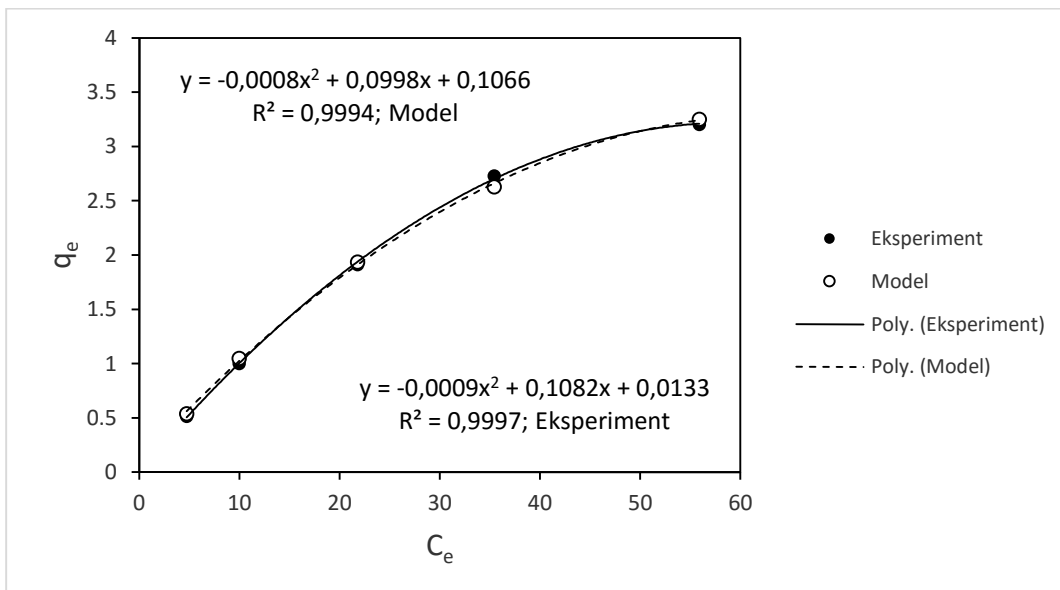


Sl. 65 Nelinearni model *Jovanovic*-eve adsorpcione izoterme za sistem boja – adsorbent 2 g na 20°C

Ako se ide korak dalje i sada funkcionalno modeluje zavisnost sa dijagrama na slici 65, dobijaju se modeli jednačina, nezavisno od *Jovanovic*-eve izoterme, koji sada adekvatno opisuju nezavisnu i zavisnu promenljivu, kao što je prikazano na slikama 66 i 67. Koeficijenti determinacije su vrlo visoki od 0,94 pa do 0,99, što odražava visoku funkcionalnost. Na svakom od ovih dijagrama prikazane su i modelne jednačine, linearne i polinomne, koje vrlo zavisno bez velikih odstupanja od idealne krive definišu nezavisnu od zavisne promenljive. Slične dijagrame zavisnosti pokazuju i ostali slučajevi adsorpcije DB85 na adsorbent (druga količina adsorbenta i/ili druga temperatura).



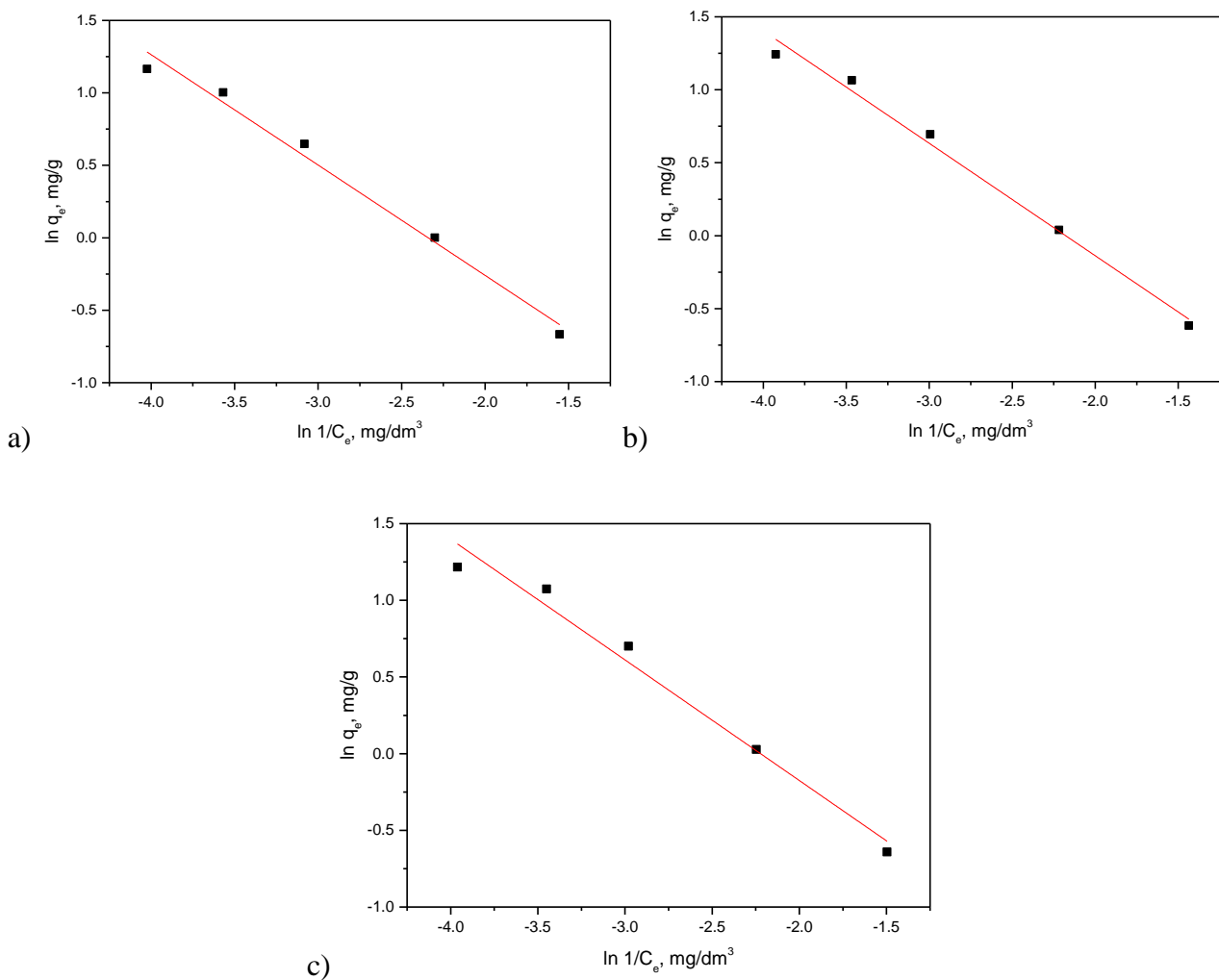
Sl. 66 Nelinearni model *Jovanovic*-eve adsorpcione izoterme za sistem boja – adsorbenta 2 g na 20°C sa linearnim modelnim jednačinama



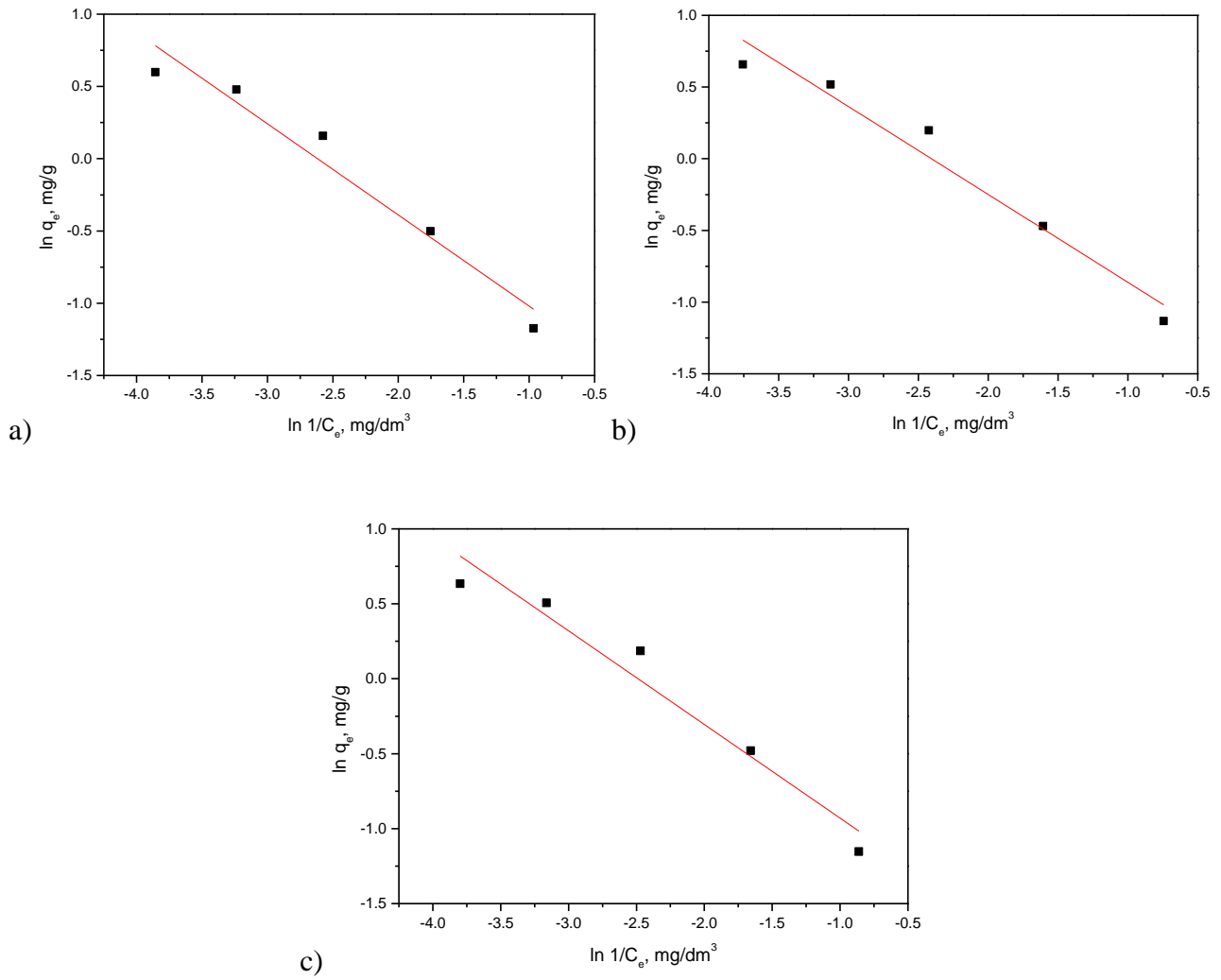
Sl. 67 Nelinearni model *Jovanovic*-eve adsorpcione izoterme za sistem boja – adsorbenta 2 g na 20°C sa polinomnim modelnim jednačinama

12.6.4 Halsey-ev model

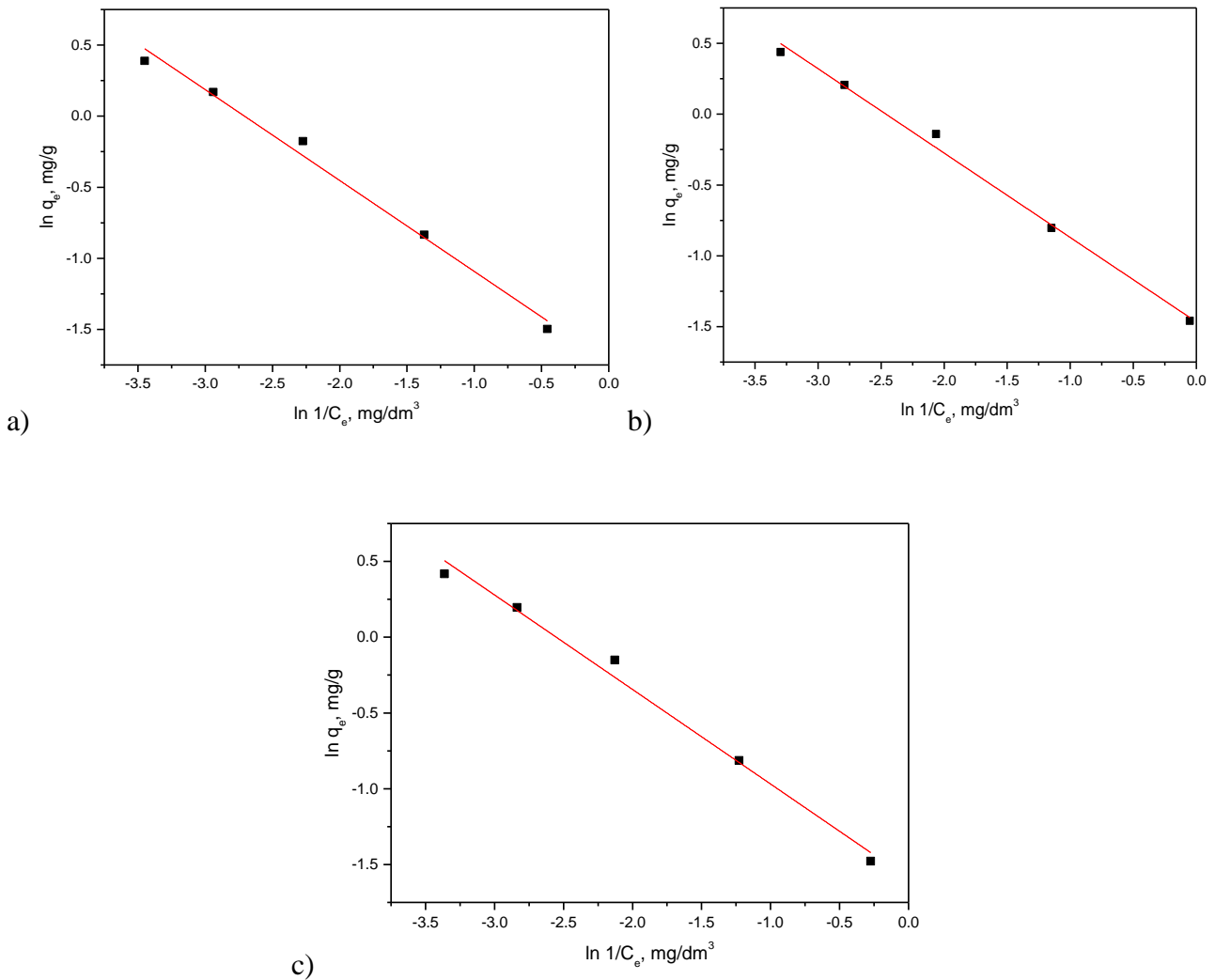
Halsey-ev model može da proceni višeslojnu adsorpciju na relativno velikom rastojanju od površine. Dijagrami sa slika 68-70 predstavljaju *Halsey*-eve izoterme za adsorpciju boje DB85 na adsorbent, za različite količine modifikovanog pepela i različite temperature. Vidljiva je relativno visoka funkcionalnost promenljivih, slično kao kod *Langmuir*-ovog i *Freundlich*-ovog modela. Na osnovu ovih dijagrama određene su *Halsey*-eve konstante, kao i koeficijenti determinacije preko kojih je ocenjena prihvatljivost ovog modela za opisivanje procesa adsorpcije primenjene boje na adsorbent.

Sl. 68 *Halsey*-eve adsorpcione izoterme za sistem boja – adsorbent 2 g

(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C



Sl. 69 Halsey-eve adsorpcione izoterme za sistem boja – adsorbent 4 g
(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C



Sl. 70 Halsey-eve adsorpcione izoterme za sistem boja – adsorbent 6 g

(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C

U konkretnom slučaju, *Halsey* model je pokušao da opiše vezivanje boje DB85 na homogenu podlogu pepela. Model pretpostavlja da je adsorpcija kooperativan fenomen, da sposobnost vezivanja adsorbenta sa jednim delom boje može uticati na vezivanje sa različitim mestima iste molekule.

Halsey-eva izotermna konstanta, K_H , koja se odnosi se na adsorpcioni kapacitet, tab. 22-24, raste sa povećanjem temperature, a opada sa količinom adsorbenta. S druge strane, empirijska konstanta, n_H , koja se odnosi na intenzitet adsorpcije, kaže da je adsorpcija uglavnom intenzivnija na nižim temperaturama kao i pri većim upotrebljenim količinama adsorbenta.

Prema rezultatima iz ovih tabela, primećuje se da ovaj model sasvim solidno opisuje zavisnosti promenljivih, sa malim vrednostima kvadratnih odstupanja i dovoljno visokim brojkama za R^2 (0,95 – 0,99).

Tab. 22 Analitički izrazi *Halsey*-eve izoterme sa konstantama za adsorpciju na 2 g adsorbenta pri različitim temperaturama

Temperatura, °C	Analitički izraz	Konstante		R^2
		K_H	n_H	
20	$\ln(q_e) = -1,783 + 0,762 \times \ln(1/C_e)$	0,096	1,31	0,986
40	$\ln(q_e) = -1,679 + 0,770 \times \ln(1/C_e)$	0,113	1,29	0,991
60	$\ln(q_e) = -1,748 + 0,787 \times \ln(1/C_e)$	0,108	1,27	0,979

Tab. 23 Analitički izrazi *Halsey*-eve izoterme sa konstantama za adsorpciju na 4 g adsorbenta pri različitim temperaturama

Temperatura, °C	Analitički izraz	Konstante		R^2
		K_H	n_H	
20	$\ln(q_e) = -1,651 + 0,631 \times \ln(1/C_e)$	0,073	1,58	0,957
40	$\ln(q_e) = -1,475 + 0,613 \times \ln(1/C_e)$	0,090	1,63	0,963
60	$\ln(q_e) = -1,555 + 0,625 \times \ln(1/C_e)$	0,083	1,60	0,955

Tab. 24 Analitički izrazi *Halsey*-eve izoterme sa konstantama za adsorpciju na 6 g adsorbenta pri različitim temperaturama

Temperatura, °C	Analitički izraz	Konstante		R^2
		K_H	n_H	
20	$\ln(q_e) = -1,731 + 0,639 \times \ln(1/C_e)$	0,067	1,56	0,991
40	$\ln(q_e) = -1,467 + 0,596 \times \ln(1/C_e)$	0,085	1,68	0,994
60	$\ln(q_e) = -1,592 + 0,624 \times \ln(1/C_e)$	0,078	1,60	0,990

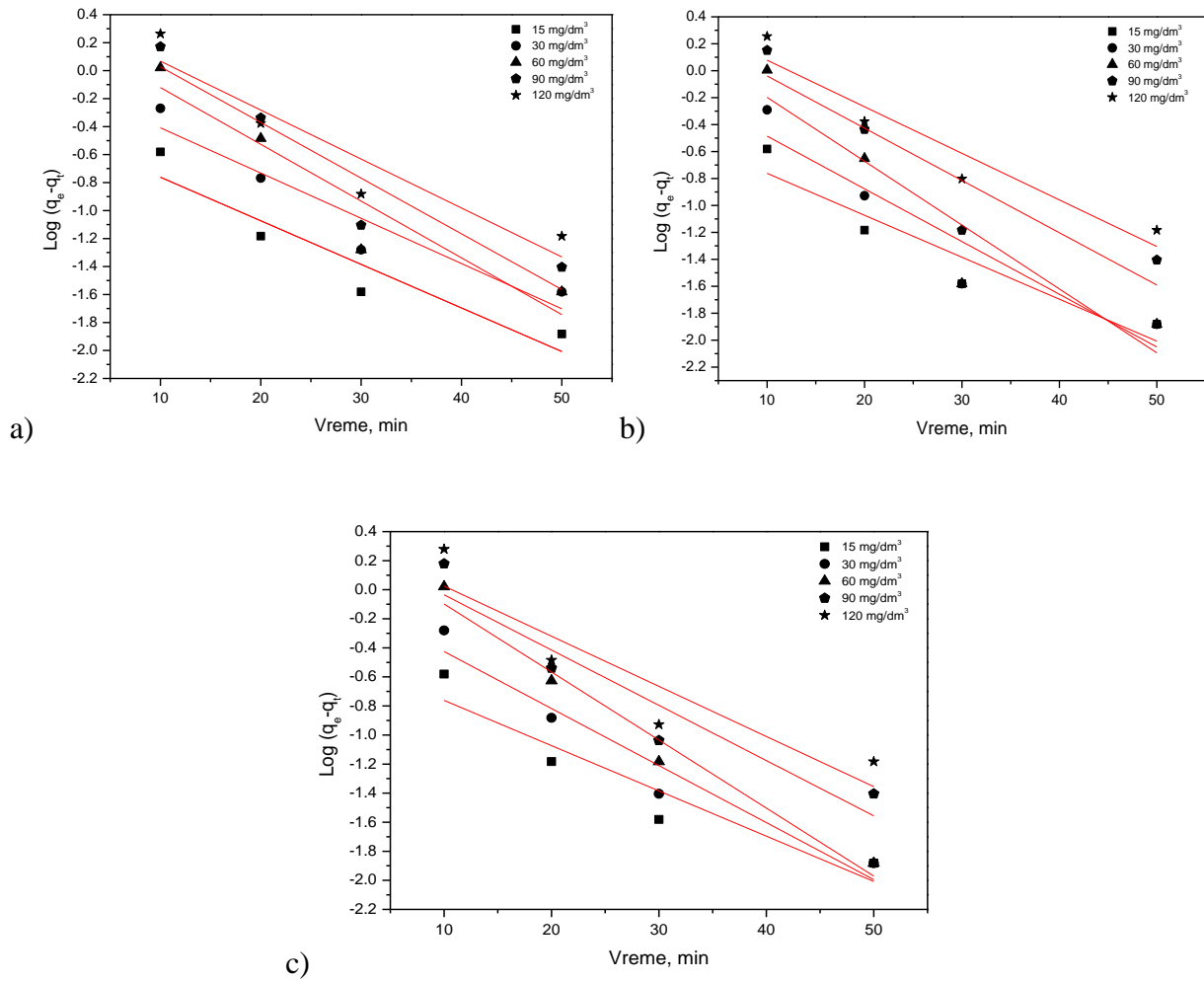
12.7 Kinetički modeli adsorpcije

12.7.1 Model pseudo prvog reda

Na slikama 71-73 prikazani su rezultati istraživanja kinetike sorpcije (model pseudo prvog reda) direktne boje na modificovani pepeo, za različite početne koncentracije boje i različite količine adsorbenta. Model pseudo-prvog reda, prema dijagramima, nije primenljiv za opisivanje toka sorpcije jer postoji veliko rasipanje oko idealne krive, dakle nema funkcionalne prave linije koja pokriva većinu tačaka. Ovaj model uključuje sve faze adsorpcije, kao što su spoljna difuzija, adsorpcija i unutrašnja difuzija u česticama, s obzirom da se radi o pseudo modelu. Budući da se reakcija odigrava u adsorbovanom sloju na površini adsorbenta, njena brzina zavisi od koncentracije reaktanta u sloju na površini adsorbenta.

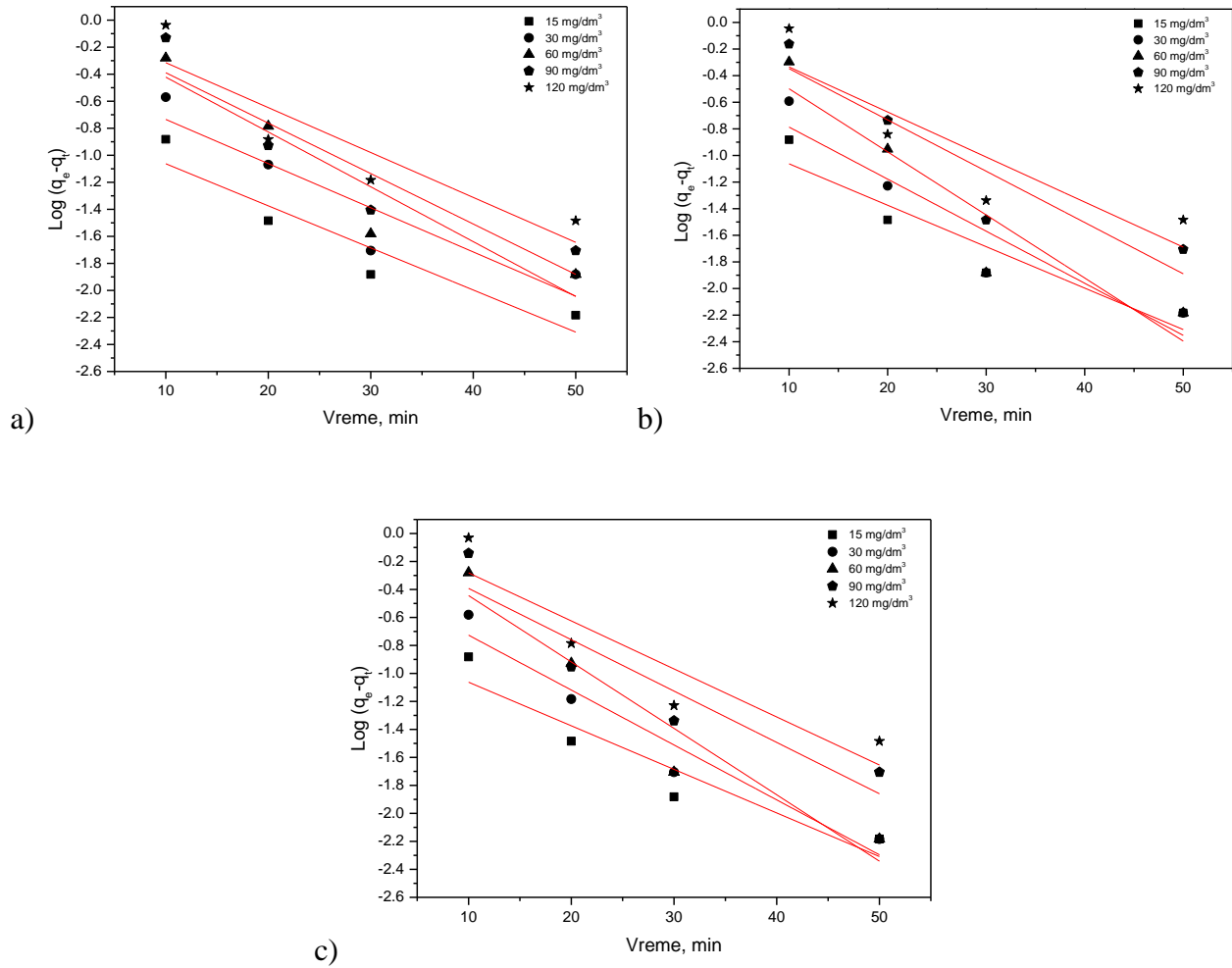
Na osnovu jednačine (11) dijagrami sa slika 71-73 opisuju zavisnosti koje ne pokrivaju dobro tačke, prisutno je veće rasipanje, pa se može konstatovati da se reakcija pseudo prvog reda ne može primeniti za opis kinetike adsorpcije boje DB85 na adsorbent.

Takođe, poređenjem koeficijenata determinacije, tab. 25-27, analitičkih izraza krivih na dijagramima, kao i samim izgledom i rasipanjem tačaka oko idealne krive fitovanja, utvrđeno je da se kinetika adsorpcije boje DB85 na adsorbent, ne može dovoljno značajno opisati modelom pseudo prvog reda.

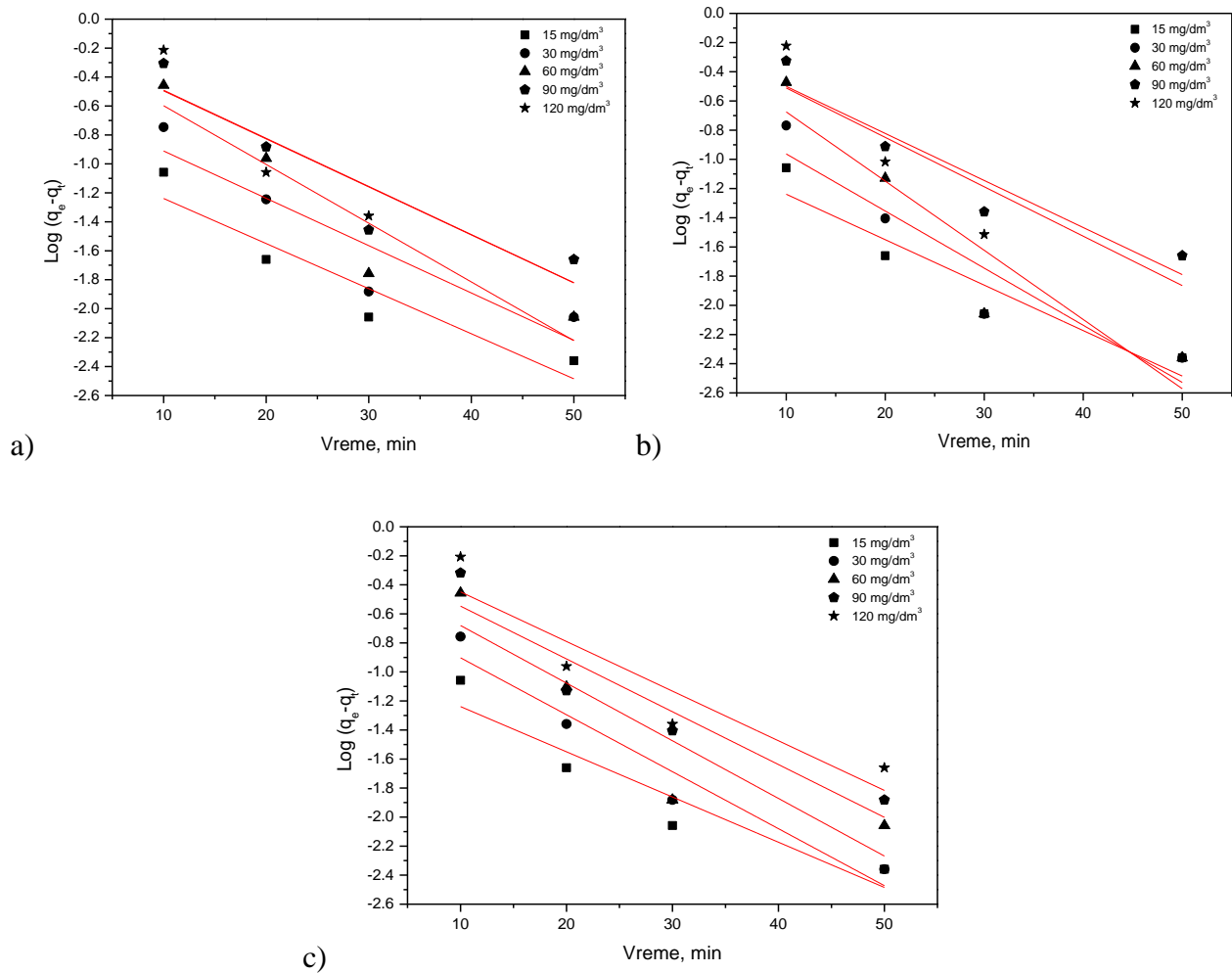


Sl. 71 Kinetika adsorpcije boje (model pseudo prvog reda) na 2 g adsorbenta

(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C



Sl. 72 Kinetika adsorpcije boje (model pseudo prvog reda) na 4 g adsorbenta
(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C



Sl. 73 Kinetika adsorpcije boje (model pseudo prvog reda) na 6 g adsorbenta
(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C

U tabelama 25-27 date su vrednosti kinetičkih parametara procesa adsorpcije direktne boje na adsorbent (ravnotežna konstanta brzine kinetike pseudo-prvog reda) za sve količine adsorbenta, sve početne koncentracije boje, sve temperature, kao i vrednosti za parametar q_e (izračunati - $q_{e,izr}$ i eksperimentalni - $q_{e,exp}$). Kinetički model pseudo prvog reda ima koeficijent determinacije za masu adsorbenta 2 g, $R^2 = 0,83-0,91$; za 4 g, $R^2 = 0,79-0,92$; za 6 g, $R^2 = 0,84-0,98$; čime je postignuta slabija funkcionalnost, kada model ne može biti iskorišćen za dovoljno dobro opisivanje procesa adsorpcije boje na adsorbent. Takođe, razlike između parametara $q_{e,izr}$ i $q_{e,exp}$ se uglavnom značajno razlikuju za ovaj model.

S obzirom na to, pretpostavilo se da će možda nelinearni model bolje odgovoriti opisivanju kinetičkih pojava prilikom adsorpcije (vrednosti SSD).

Nelinearna forma pseudo prvog reda izgleda ovako:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (24)$$

Pregledom rezultata za nelinearni model iz tabela 25-27, došlo se do zaključka da se $q_{t,exp}$ i $q_{t,izr}$ dovoljno dobro poklapaju (veoma slični rezultati), što nije slučaj kod linearnog modela.

SSD potvrđuje validnost nelinearnog modela za kinetiku pseudo prvog reda, njegove vrednosti se kreću u opsegu 0,08 - 0,00009 za sve količine adsorbenta, sve temperature i koncentracije. Što su vrednosti SSD bliže nuli to je bolje tumačenje kinetičkog modela. Takođe, kada je u pitanju konstanta brzine reakcije adsorpcije pseudo I reda, primetno je da se k_1 , za nelinearni model, praktično ne menja u odnosu na variranje početne koncentracije, što je činjenica i očekivana pojava, za razliku od k_1 dobijenog iz linearnog modela, gde postoje veća variranja. Sa povećanjem mase adsorbenta raste konstanta brzine adsorpcije pseudo prvog reda, što je prisutno na svim istraživanim temperaturama, tab. 25-27.

Tab. 25 Kinetički parametri procesa adsorpcije boje na adsorbent
(model pseudo prvog reda, 20°C)

Količina adsorbenta, g	Konc. boje, mg/dm ³	$q_{e,exp}$ mg/g	$q_{e,izr}$ Linearni model, mg/g	$q_{e,izr}$ Nelinearni model, mg/g	k_1 , Linearni model, 1/min	R^2	k_1 , Nelinearni model, 1/min	SSD
2	15	0,51	0,35	0,52	0,072	0,895	0,078	0,003
	30	1,00	0,82	1,02	0,074	0,914	0,072	0,008
	60	1,91	1,93	1,98	0,093	0,895	0,070	0,04
	90	2,73	2,67	2,83	0,092	0,897	0,071	0,08
	120	3,20	2,62	3,32	0,080	0,890	0,071	0,02
4	15	0,31	0,18	0,31	0,071	0,895	0,093	0,0003
	30	0,60	0,39	0,61	0,075	0,859	0,087	0,001
	60	1,17	0,96	1,19	0,093	0,895	0,086	0,005
	90	1,61	0,99	1,65	0,086	0,860	0,090	0,02
	120	1,82	1,04	1,86	0,076	0,829	0,084	0,05
6	15	0,22	0,12	0,22	0,072	0,895	0,099	0,0001
	30	0,43	0,26	0,44	0,075	0,859	0,093	0,0003
	60	0,84	0,64	0,85	0,093	0,895	0,092	0,001
	90	1,18	0,68	1,19	0,076	0,862	0,094	0,004
	120	1,47	0,69	1,49	0,076	0,829	0,098	0,01

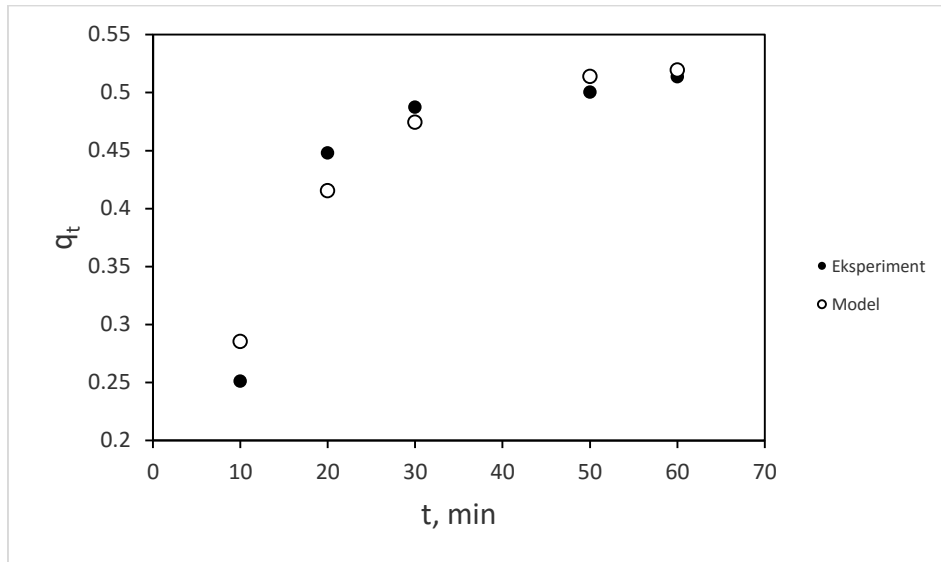
Tab. 26 Kinetički parametri procesa adsorpcije boje na adsorbent
(model pseudo prvog reda, 40°C)

Količina adsorbenta, g	Konc. boje, mg/dm³	$q_{e,exp}$ mg/g	$q_{e,izr}$ Linearni model, mg/g	$q_{e,izr}$ Nelinearni model, mg/g	k_1 Linearni model, 1/min	R^2	k_1 Nelinearni model, 1/min	SSD
2	15	0,54	0,35	0,55	0,071	0,895	0,082	0,002
	30	1,04	0,80	1,06	0,090	0,889	0,082	0,01
	60	2,00	1,89	2,07	0,109	0,877	0,080	0,05
	90	2,89	2,23	2,97	0,089	0,864	0,081	0,07
	120	3,47	2,65	3,55	0,079	0,918	0,078	0,01
4	15	0,32	0,18	0,32	0,072	0,895	0,097	0,0003
	30	0,62	0,40	0,63	0,090	0,889	0,096	0,001
	60	1,22	0,94	1,24	0,109	0,877	0,095	0,006
	90	1,68	1,09	1,70	0,089	0,866	0,094	0,008
	120	1,93	1,01	1,97	0,078	0,794	0,089	0,04
6	15	0,23	0,12	0,23	0,072	0,895	0,103	0,00009
	30	0,45	0,27	0,45	0,090	0,889	0,102	0,0004
	60	0,87	0,63	0,88	0,109	0,877	0,100	0,002
	90	1,23	0,66	1,23	0,074	0,900	0,101	0,002
	120	1,55	0,67	1,56	0,078	0,794	0,103	0,01

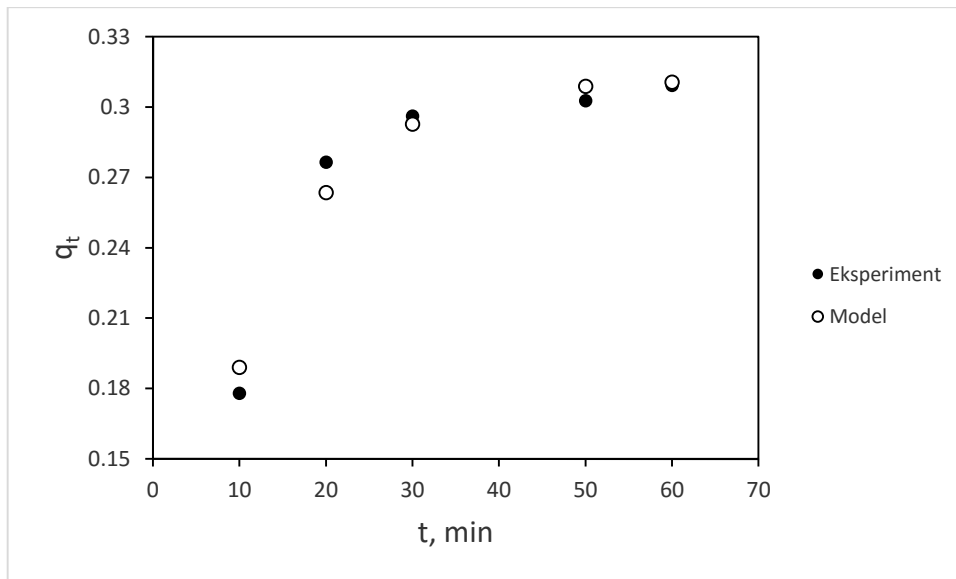
Tab. 27 Kinetički parametri procesa adsorpcije boje na adsorbent
(model pseudo prvog reda, 60°C)

Količina adsorbenta, g	Konc. boje, mg/dm³	$q_{e,exp}$ mg/g	$q_{e,izr}$ Linearni model, mg/g	$q_{e,izr}$ Nelinearni model, mg/g	k_1 Linearni model, 1/min	R^2	k_1 Nelinearni model, 1/min	SSD
2	15	0,53	0,35	0,54	0,072	0,895	0,080	0,002
	30	1,03	0,93	1,05	0,090	0,947	0,077	0,01
	60	2,01	2,34	2,08	0,108	0,976	0,077	0,05
	90	2,92	2,21	3,01	0,088	0,899	0,079	0,01
	120	3,37	2,34	3,49	0,079	0,846	0,075	0,03
4	15	0,32	0,18	0,32	0,072	0,895	0,094	0,0003
	30	0,62	0,46	0,63	0,090	0,947	0,092	0,001
	60	1,20	1,07	1,23	0,109	0,929	0,091	0,008
	90	1,66	0,94	1,69	0,084	0,875	0,094	0,02
	120	1,88	1,15	1,93	0,079	0,847	0,084	0,04
6	15	0,23	0,12	0,23	0,072	0,895	0,101	0,00009
	30	0,44	0,31	0,45	0,090	0,947	0,098	0,0004
	60	0,86	0,52	0,87	0,091	0,841	0,097	0,003
	90	1,21	0,65	1,23	0,084	0,898	0,101	0,008
	120	1,52	0,78	1,54	0,079	0,862	0,098	0,01

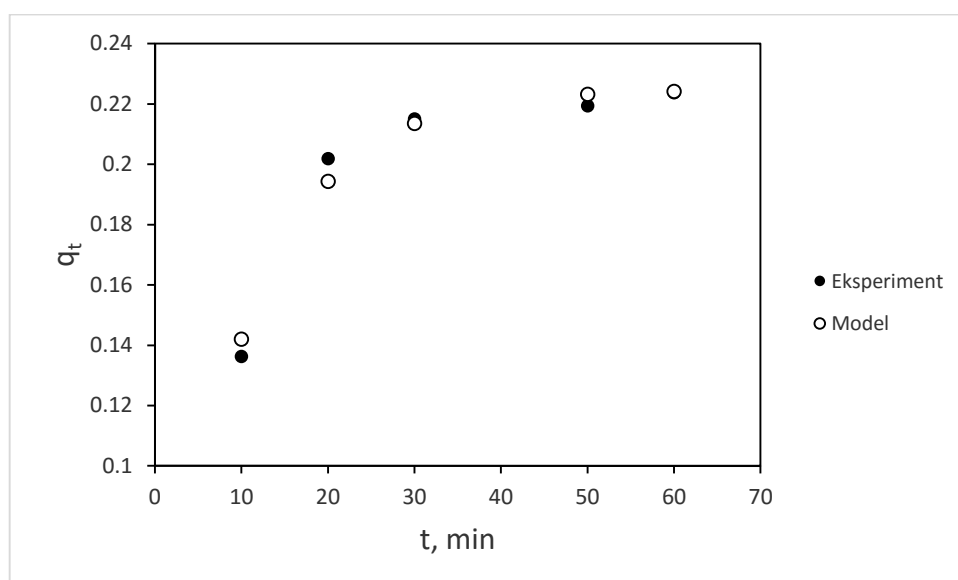
Sa dijagrama na slikama 74-76 jasna su poklapanja izmerenih i modelovanih tačaka – mernih vrednosti količine adsorbovane boje na adsorbentu u odnosu na vreme adsorpcije. Sa trajanjem adsorpcije, brojne vrednosti eksperimenta i modela se skoro poklapaju, kod prikazanih primera na ovim slikama (za 15 mg/dm³, 2, 4 i 6 g adsorbenta i 20°C). Sličan odnos imaju i druge vrste obrada, tj. obrade na ostalim temperaturama i preostalim koncentracijama DB85 boje.



Sl. 74 Kinetika adsorpcije (pseudo prvi red, nelinearni model)
(20°C, 15 mg/dm³, adsorbent 2 g)



Sl. 75 Kinetika adsorpcije (pseudo prvi red, nelinearni model)
(20°C, 15 mg/dm³, adsorbent 4 g)



Sl. 76 Kinetika adsorpcije (pseudo prvi red, nelinearni model)

(20°C, 15 mg/dm³, adsorbent 6 g)

Konkretno vrednosti promenljivih iz eksperimenta i modela (sl. 74-76) kao i statistički pokazatelji, prikazani su tabelama 28-30. Na osnovu rezultata iz ovih tabela se opet potvrđuje da je nelinearni model pseudo prvog reda precizniji u definisanju kinetičkih parametara, vrednosti za $q_{t,mod}$, i $q_{t,exp}$, se uglavnom u potpunosti poklapaju, kvadrat razlike ili odstupanja (devijacija) je minimalan kao i suma kvadrata odstupanja (devijacije). Slične rezultate pokazuju i ostale vrste obrada sa preostalim količinama adsorbenta i koncentracijama adsorbata.

Tab. 28 Modelovane vrednosti q_t (nelinearna forma) sa statističkim pokazateljima(2 g adsorbent, 15 mg/dm³, 60°C)

t , min	$q_{t,exp}$ mg/g	$q_{t,mod}$ mg/g	Kvadrat odstupanja	Suma kvadrata odstupanja
10	0,25	0,28	0,0012	0,002
20	0,45	0,41	0,0011	
30	0,49	0,47	0,0002	
50	0,50	0,51	0,0002	
60	0,51	0,52	$3,40 \cdot 10^{-5}$	

Tab. 29 Modelovane vrednosti q_t (nelinearna forma) sa statističkim pokazateljima
(4 g adsorbent, 15 mg/dm³, 60°C)

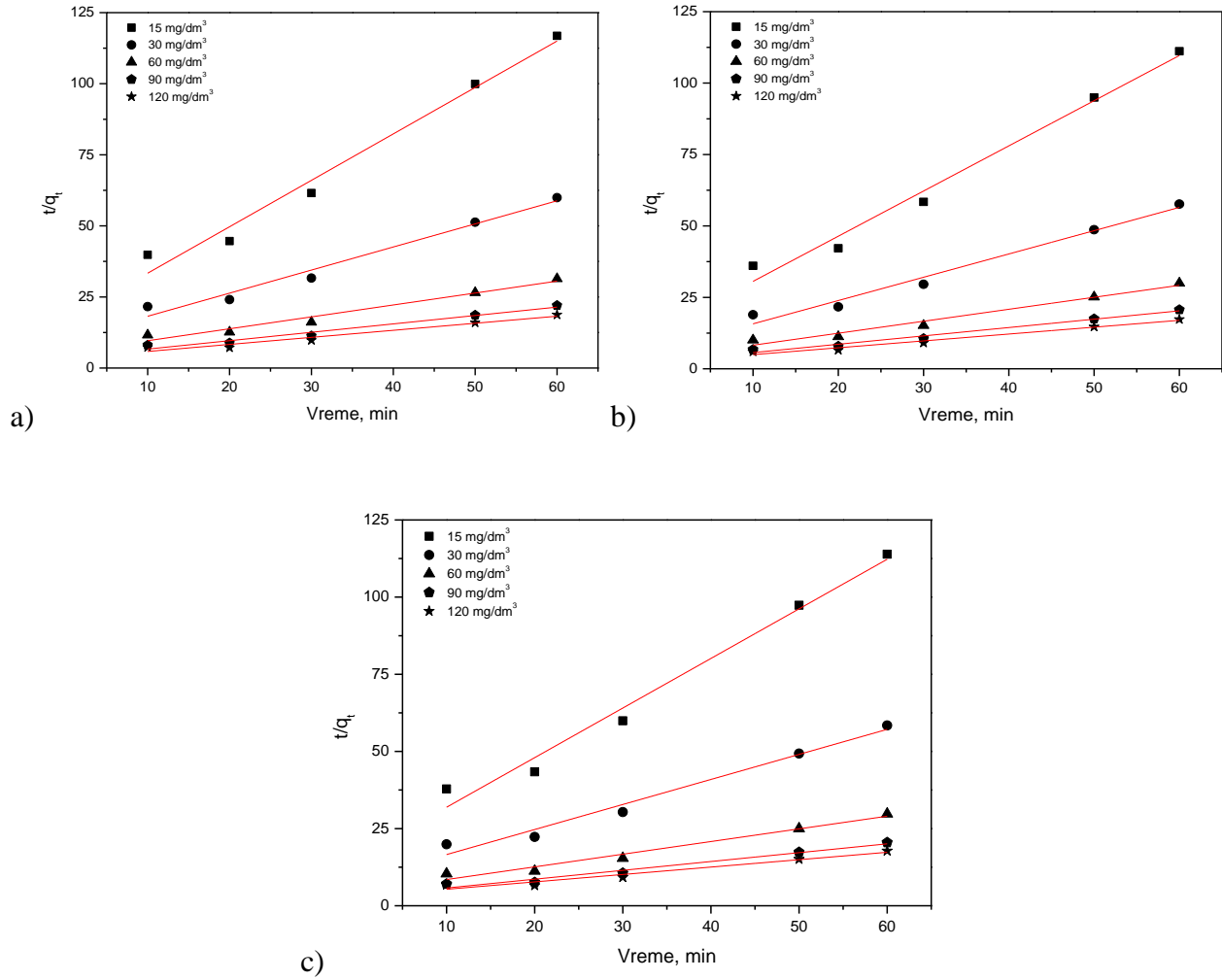
t , min	$q_{t,exp}$ mg/g	$q_{t,mod}$ mg/g	Kvadrat odstupanja	Suma kvadrata odstupanja
10	0,18	0,19	0,0001	0,0003
20	0,28	0,26	0,0002	
30	0,30	0,29	$1,13 \cdot 10^{-5}$	
50	0,30	0,31	$3,79 \cdot 10^{-5}$	
60	0,31	0,31	$1,93 \cdot 10^{-6}$	

Tab. 30 Modelovane vrednosti q_t (nelinearna forma) sa statističkim pokazateljima
(6 g adsorbent, 15 mg/dm³, 60°C)

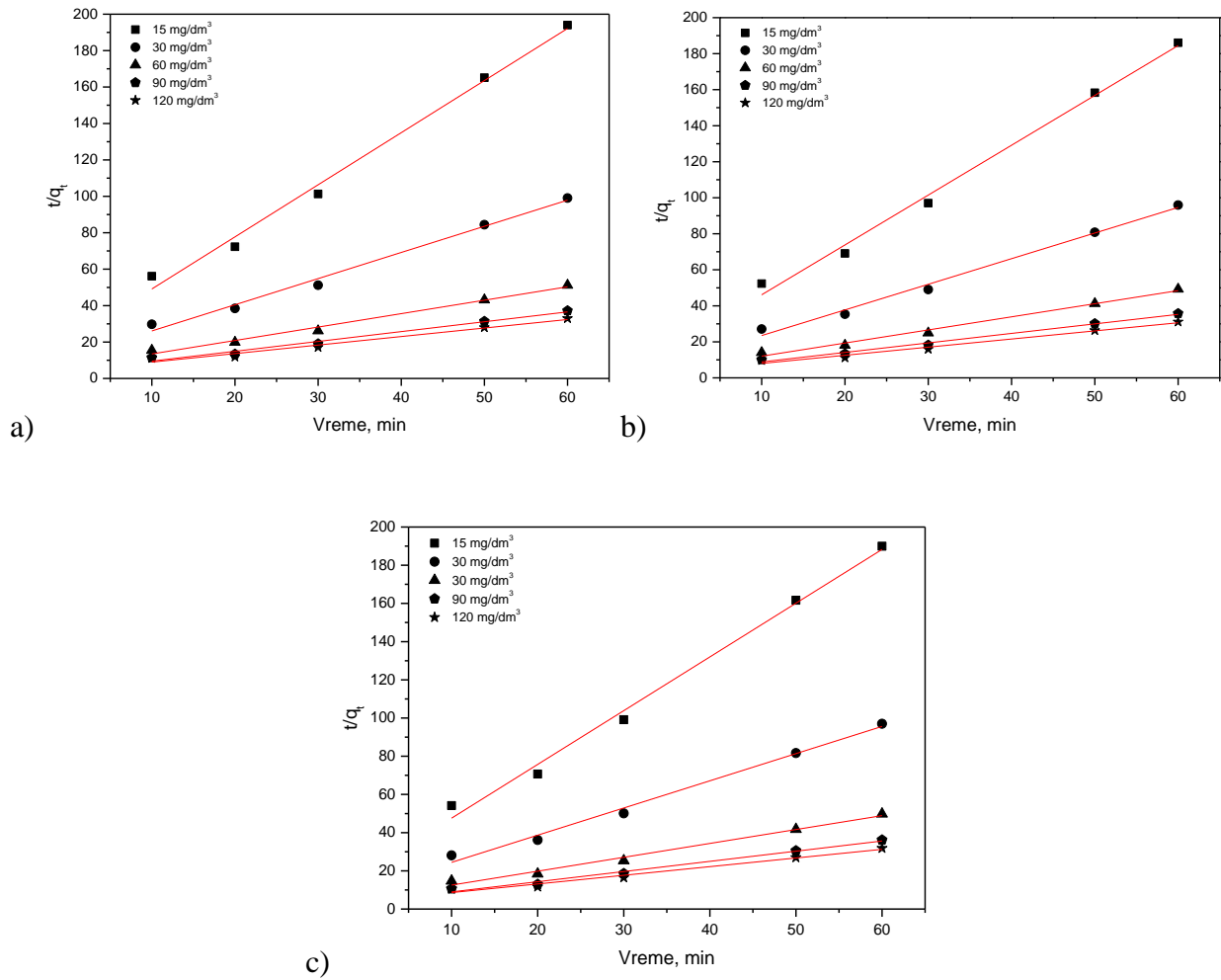
t , min	$q_{t,exp}$ mg/g	$q_{t,mod}$ mg/g	Kvadrat odstupanja	Suma kvadrata odstupanja
10	0,14	0,14	$3,35 \cdot 10^{-5}$	0,0001
20	0,20	0,19	$5,72 \cdot 10^{-5}$	
30	0,21	0,21	$2,12 \cdot 10^{-6}$	
50	0,22	0,22	$1,48 \cdot 10^{-5}$	
60	0,22	0,22	$1,93 \cdot 10^{-7}$	

12.7.2 Model pseudo drugog reda

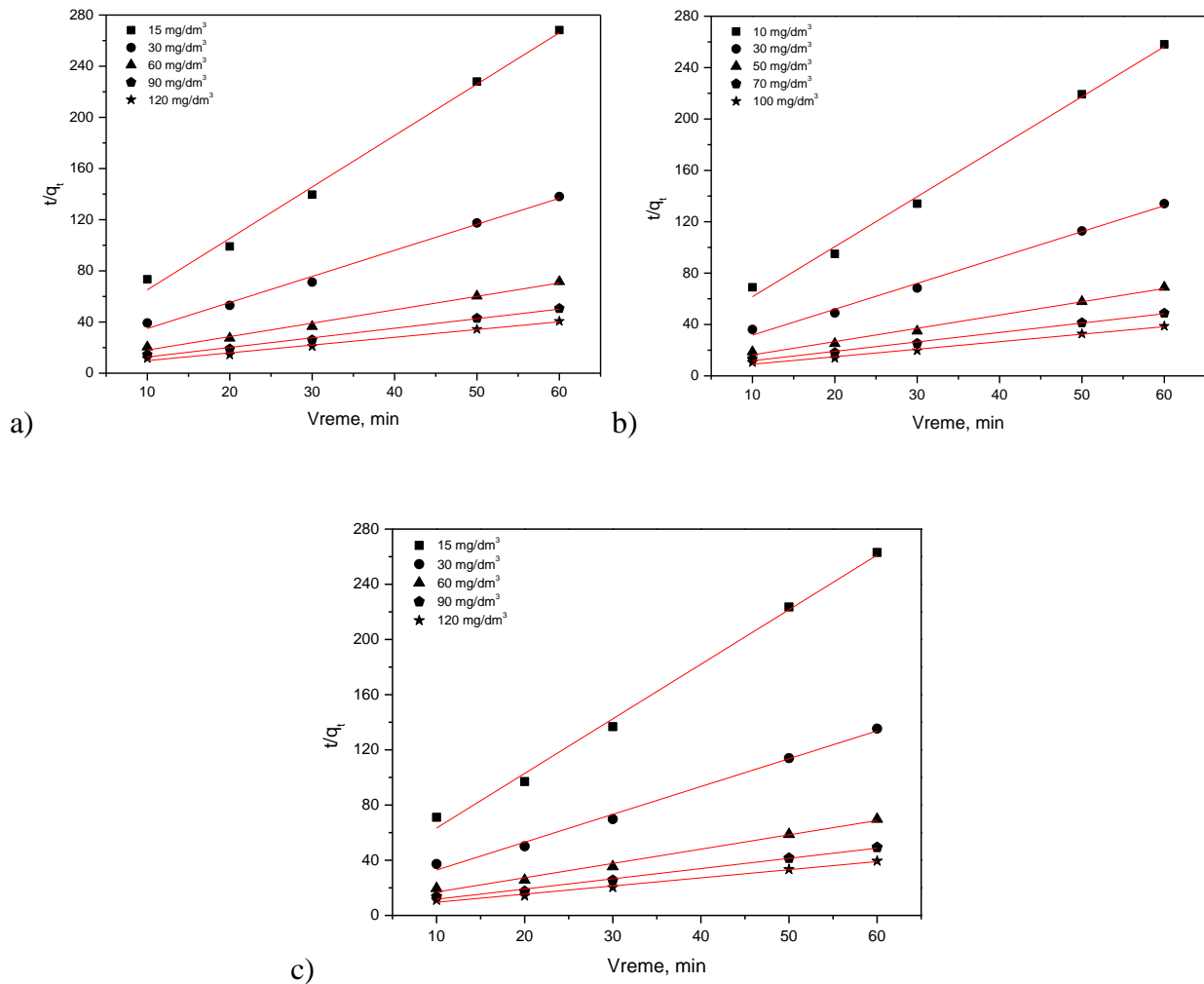
Kinetika adsorpcije prema modelu pseudo drugog reda (sl. 77-79), predstavljena je dijagramima zavisnosti t/q_t od vremena. Fitovanjem podataka na dijagramima dobijene su funkcionalne prave linije za sve početne koncentracije boje po jednoj obradi. Ovaj model uključuje sve faze adsorpcije, kao što su spoljna difuzija, adsorpcija i unutrašnja difuzija u česticama, s obzirom da se radi o pseudo modelu. Poređenjem izgleda krivih sa dijagrama, kao i samim izgledom i rasipanjem tačaka oko idealne krive fitovanja, utvrđeno je da se kinetika adsorpcije boje DB85 na adsorbent, dovoljno dobro opisuje modelom pseudo drugog reda.



Sl. 77 Kinetika adsorpcije boje (model pseudo drugog reda) na 2 g adsorbenta
(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C



Sl. 78 Kinetika adsorpcije boje (model pseudo drugog reda) na 4 g adsorbenta
(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C



Sl. 79 Kinetika adsorpcije boje (model pseudo drugog reda) na 6 g adsorbenta
(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C

U tabelama 31-33 date su vrednosti kinetičkih parametara procesa adsorpcije direktne boje na modifikovani pepeo (ravnotežna konstanta brzine kinetike pseudo drugog reda) za sve količine adsorbenta, sve početne koncentracije boja, sve temperature, kao i vrednosti za parametar q_e (izračunati - $q_{e,izr}$ i eksperimentalni - $q_{e,exp}$). Kinetički model pseudo drugog reda ima u svim slučajevima koeficijent determinacije $R^2 > 0,95$, čime je postignuta visoka funkcionalnost, kada model može biti u potpunosti iskorišćen za opisivanje procesa adsorpcije boje na adsorbent. Takođe, razlike između parametara $q_{e,izr}$ i $q_{e,exp}$ su vrlo male za ovaj model, u nekim slučajevima i ne postoje.

Može se zaključiti da je adsorpcija boje DB85 na adsorbent ima fizičku prirodu, mada u svakom trenutku može biti podržana i hemisorpcijom, s obzirom na rezultate kinetičke analize u zavisnosti od pokrivenosti površine i jačine adsorpcije, kao i podatka da je brzina uspostavljanja ravnoteže bila brza, što karakteriše fizisorpciju ali i aktiviranu hemisorpciju.

Prema rezultatima (tab. 31-33), povećanje početne koncentracije boje dovelo je do smanjenja početne brzine, dok je promena temperature od 20 na 60°C povećala spoljnu difuziju. Očigledno je da, u svim slučajevima, koncentracija boje opada vrlo brzo tokom početne adsorpcije, pre nego što difuzija unutar čestica počne da kontroliše kinetiku adsorpcije. Konstanta brzine pseudo-drugog reda zavisi od početne koncentracije boje u rastvoru i količine pepela. Ova konstanta brzine opada sa povećanjem početne koncentracije obe boje, a raste sa povećanjem količine pepela, što je utvrđeno i za mnoge slične sisteme [109-113]. Skorije objavljena teorijska analiza kinetičkog modela pseudo drugog reda, kaže da kada je početna koncentracija adsorbata niska, proces adsorpcije se pokorava modelu pseudo drugog reda, dok se modeli pseudo-prvog reda mogu primeniti na veće početne koncentracije. U oba slučaja je konstanta brzine modela pseudo drugog reda kompleksna funkcija početne koncentracije adsorbata [114].

Tab. 31 Kinetički parametri procesa adsorpcije boje DB85 na adsorbent
(model pseudo drugog reda, 20°C)

Adsorbent, g	Konc. boje, mg/dm ³	$q_{e,exp}$ mg/g	$q_{e,izr}$ mg/g	k_2 , g/mg·min	R^2
2	15	0,51	0,52	0,157	0,980
	30	1,00	1,02	0,065	0,977
	60	1,91	1,96	0,032	0,969
	90	2,73	2,79	0,023	0,971
	120	3,20	3,29	0,018	0,956
4	15	0,31	0,31	0,399	0,992
	30	0,60	0,61	0,176	0,991
	60	1,17	1,19	0,089	0,989
	90	1,61	1,64	0,071	0,984
	120	1,82	1,85	0,051	0,975
6	15	0,22	0,23	0,646	0,994
	30	0,43	0,44	0,285	0,993
	60	0,84	0,85	0,144	0,992
	90	1,18	1,20	0,108	0,992
	120	1,47	1,49	0,098	0,989

Tab. 32 Kinetički parametri procesa adsorpcije boje DB85 na adsorbent
(model pseudo drugog reda, 40°C)

Adsorbent, g	Konc. boje, mg/dm ³	$q_{e,exp}$ mg/g	$q_{e,izr}$ mg/g	k_2 , g/mg·min	R^2
2	15	0,54	0,55	0,169	0,985
	30	1,04	1,06	0,087	0,981
	60	2,00	2,05	0,043	0,976
	90	2,90	2,95	0,031	0,982
	120	3,47	3,53	0,022	0,977
4	15	0,32	0,33	0,415	0,993
	30	0,62	0,64	0,219	0,991
	60	1,22	1,24	0,111	0,990
	90	1,68	1,70	0,078	0,992
	120	1,93	1,96	0,058	0,983
6	15	0,23	0,23	0,668	0,995
	30	0,45	0,45	0,350	0,994
	60	0,87	0,88	0,178	0,992
	90	1,23	1,24	0,120	0,995
	120	1,55	1,57	0,106	0,992

Tab. 33 Kinetički parametri procesa adsorpcije boje DB85 na adsorbent
(model pseudo drugog reda, 60°C)

Adsorbent, g	Konc. boje, mg/dm ³	$q_{e,exp}$ mg/g	$q_{e,izr}$ mg/g	k_2 , g/mg·min	R^2
2	15	0,53	0,53	0,163	0,983
	30	1,03	1,05	0,078	0,979
	60	2,01	2,07	0,038	0,974
	90	2,92	2,99	0,028	0,974
	120	3,37	3,46	0,019	0,956
4	15	0,31	0,32	0,414	0,993
	30	0,62	0,63	0,200	0,991
	60	1,20	1,23	0,100	0,988
	90	1,66	1,68	0,078	0,987
	120	1,88	1,92	0,050	0,978
6	15	0,23	0,23	0,660	0,995
	30	0,44	0,45	0,319	0,994
	60	0,86	0,87	0,163	0,991
	90	1,21	1,23	0,127	0,992
	120	1,52	1,54	0,095	0,991

12.7.3 Weber&Morris-ov model

Kinetika adsorpcije u sistemu tečno-čvrsto može biti pod kontrolom nekoliko nezavisnih procesa, odnosno faza, kao što su: spoljašnja difuzija preko graničnog sloja oko čestice, difuzioni transport u unutrašnjoj strukturi adsorbenta (intračestična difuzija), hemijska reakcija i dr.. Generalno, prva i poslednja faza su brze, a površinska difuzija i difuzija u unutrašnju strukturu čestica – pora, mogu da kontrolišu faktore ukupnog procesa.

Kod međučestične difuzije, difuzija adsorbata u strukturu adsorbenta je korak koji ograničava brzinu adsorpcije. Pri adsorpciji adsorbata na adsorbent, najpre se javlja masovna difuzija, zatim otpor spoljnom prenosu mase i na kraju unutarčestični otpor prenosu mase. Prema tome, dostignuti stepen adsorpcije je u ravnoteži i pod kontrolom film difuzije ili čestične difuzije, uz činjenicu da između ova dva različita mehanizma ne postoji oštra granica [115].

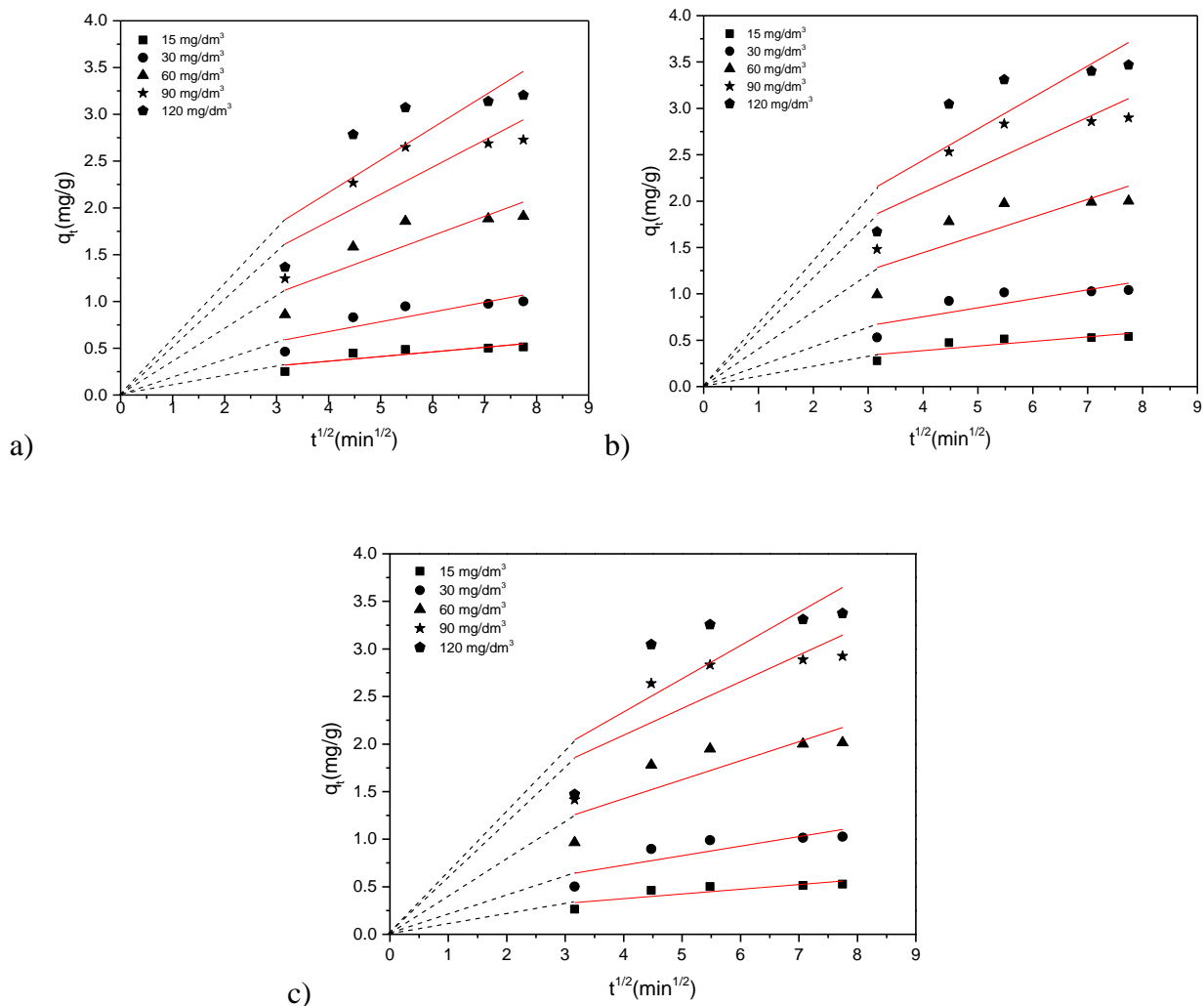
Prilikom upoređivanja eksperimentalnih podataka uočeno je da se količina vezanog adsorbata može izraziti preko kvadratnog korena vremena. Dijagram zavisnosti količine vezanog adsorbata od kvadratnog korena vremena $t^{1/2}$ mogao bi se koristiti za procenu stepena unutarčestične difuzije u linearnom opsegu.

Dijagrami na slikama od 80-82 prikazuju kinetiku adsorpcije boje na adsorbent preko modela unutarčestične (međučestične) difuzije, difuzije unutar čestica ili *Weber&Morris-ovog* modela.

Granični sloj takođe daje uvid u tendenciju jona adsorbata: da li će se adsorbovati na adsorbentu ili će ostati u rastvoru? Do same adsorpcije dolazi zbog slobodne površinske energije koju poseduje adsorbent na svojoj površini. Adsorbent u svojoj blizini privlači jone adsorbata i veže ih za svoju površinu adsorpcionim silama, čime se smanjuje sloboda kretanja adsorbovanih jona u graničnom sloju i sama površinska energija adsorbenta. S obzirom na to da je adsorpcija reverzibilan proces, ravnoteža u graničnom sloju dve faze se postiže tek kada se adsorpcija i desorpcija izjednače. U toku difuzije granični sloj se može posmatrati i kao viskozni otpor difuziji jona iz rastvora na celoj površini graničnog sloja [115].

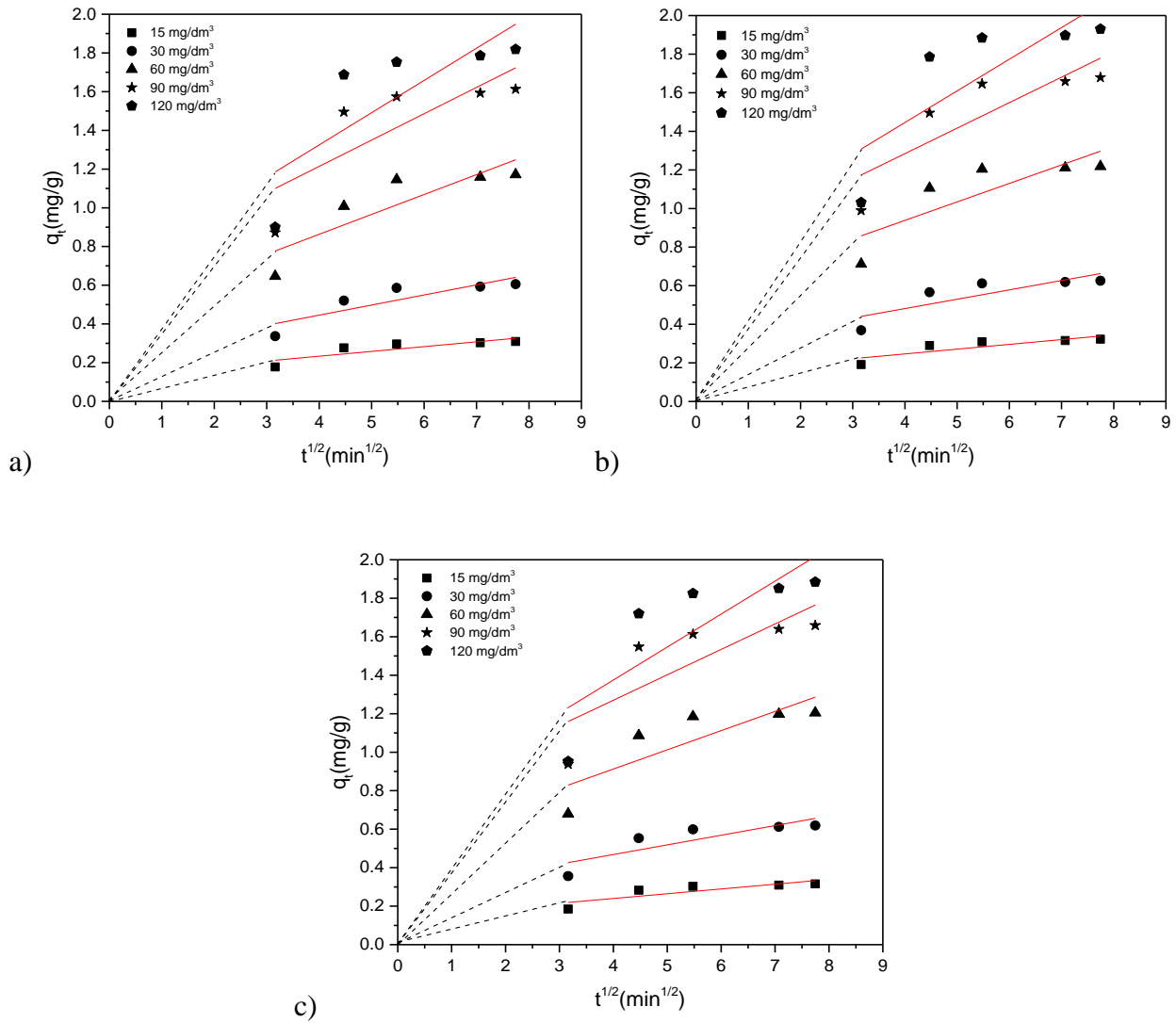
Prema ovom modelu, linearni dijagrami, sl. 80-82, ukazuju na činjenicu da je unutarčestična difuzija delom uključena u proces adsorpcije. S obzirom na to da, prema ovim slikama, linije na dijagramu ne prolaze kroz koordinatni početak, indikativno je da unutarčestična difuzija nije jedini limitirajući korak koji kontroliše adsorpciju. Unutarčestična difuzija u tečno/poroznom čvrstom sistemu može biti kontrolisana difuzijom preko pora i površinskom difuzijom ili se svi pomenuti procesi dešavaju istovremeno. Dakle, sa ovih slika mogu se uočiti dva uzastopna linearna koraka. Prvi segment grafika, sa najvećim nagibom, predstavlja difuziju jona boje DB85 kroz rastvor ka spoljašnjoj površini adsorbenta, odnosno kretanje adsorbata kroz granični difuzni sloj.

Drugi segment opisuje sporu adsorpciju jona boje, pri čemu unutrašnja, međučestična difuzija limitira brzinu procesa i odgovara konačnom uspostavljanju ravnoteže, kada se brzina adsorpcionog procesa značajno smanjuje, zbog sve niže rezidualne koncentracije jona boje u rastvoru. Ova dva različita dela grafika mogu se pripisati razlici stepena transporta mase u početnim i završnim fazama adsorpcije. Posmatrajući krivu fitovanja podataka kao i opseg rasipanja tačaka oko idealne krive, može se konstatovati da ovaj model ne podržava adsorpciju u konkretnom slučaju, tj. unutarčestična difuzija nije jedini korak koji kontroliše adsorpciju već izgleda da dominira difuzija preko pora kao i površinska difuzija.



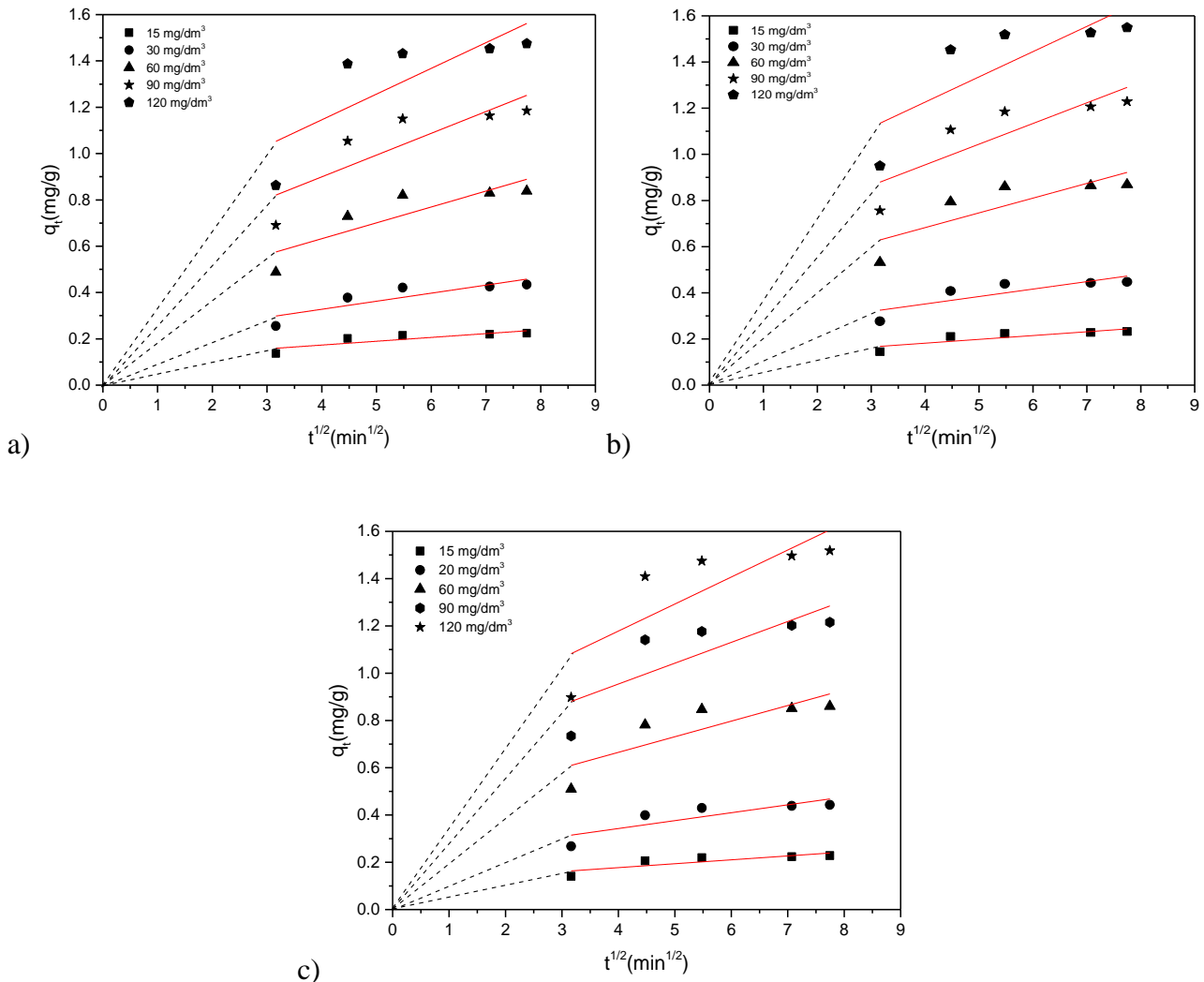
Sl. 80 Kinetika adsorpcije boje (model difuzije unutar čestica) na 2 g adsorbenta

(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C



Sl. 81 Kinetika adsorpcije boje (model difuzije unutar čestica) na 4 g adsorbenta

(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C



Sl. 82 Kinetika adsorpcije boje (model difuzije unutar čestica) na 6 g adsorbenta

(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C

U tabelama 34-36 dati su podaci vezani za analitički izraz krive, za model difuzije unutar čestica, sa koeficijentima koji bliže opisuju proces. Na osnovu vrednosti koeficijenta determinacije koji govore o uspešnosti procesa (0,64 - 0,77), može se konstatovati da se radi o neuspešnom modelovanju. Konstanta brzine unutarčestične difuzije boje DB85 unutar pora adsorbenta, k_i , ima uglavnom ujednačene vrednosti. Debljina graničnog sloja se smanjuje sa povećanjem količine adsorbenta, što se očekivalo jer sada veći broj čestica konkuriše istoj količini molekula boje zbog čega je granični sloj manji.

Sudeći prema regresionim koeficijentima, kinetički podaci ovog modela nemaju dovoljno dobro slaganje sa jednačinama koje ih opisuju. Proba sa nelinearnim modelovanjem nije dala rezultat jer se forme ili analitički izrazi linearnog i nelinearnog modela poklapaju, pa su i rezultati identični uz neznatna variranja.

Tab. 34 Analitički izrazi modela difuzije unutar čestica sa konstantama na 20°C

Adsorbent, g	Konc. boje, mg/dm ³	Analitički izraz	Konstante		R ²
			C _i (mg/g)	k _i (mg/g·min ^{1/2})	
2	15	$q_t = 0,164 + 0,049 \times t^{1/2}$	0,16	0,049	0,728
	30	$q_t = 0,261 + 0,104 \times t^{1/2}$	0,26	0,104	0,769
	60	$q_t = 0,471 + 0,205 \times t^{1/2}$	0,47	0,205	0,749
	90	$q_t = 0,697 + 0,290 \times t^{1/2}$	0,70	0,290	0,749
	120	$q_t = 0,783 + 0,345 \times t^{1/2}$	0,78	0,345	0,705
4	15	$q_t = 0,134 + 0,024 \times t^{1/2}$	0,13	0,025	0,728
	30	$q_t = 0,237 + 0,067 \times t^{1/2}$	0,24	0,052	0,757
	60	$q_t = 0,452 + 0,103 \times t^{1/2}$	0,45	0,103	0,749
	90	$q_t = 0,670 + 0,136 \times t^{1/2}$	0,67	0,136	0,652
	120	$q_t = 0,659 + 0,166 \times t^{1/2}$	0,66	0,166	0,644
6	15	$q_t = 0,107 + 0,016 \times t^{1/2}$	0,11	0,016	0,728
	30	$q_t = 0,188 + 0,035 \times t^{1/2}$	0,19	0,034	0,757
	60	$q_t = 0,358 + 0,068 \times t^{1/2}$	0,36	0,068	0,749
	90	$q_t = 0,523 + 0,094 \times t^{1/2}$	0,52	0,094	0,726
	120	$q_t = 0,702 + 0,111 \times t^{1/2}$	0,70	0,111	0,644

Tab. 35 Analitički izrazi modela difuzije unutar čestica sa konstantama na 40°C

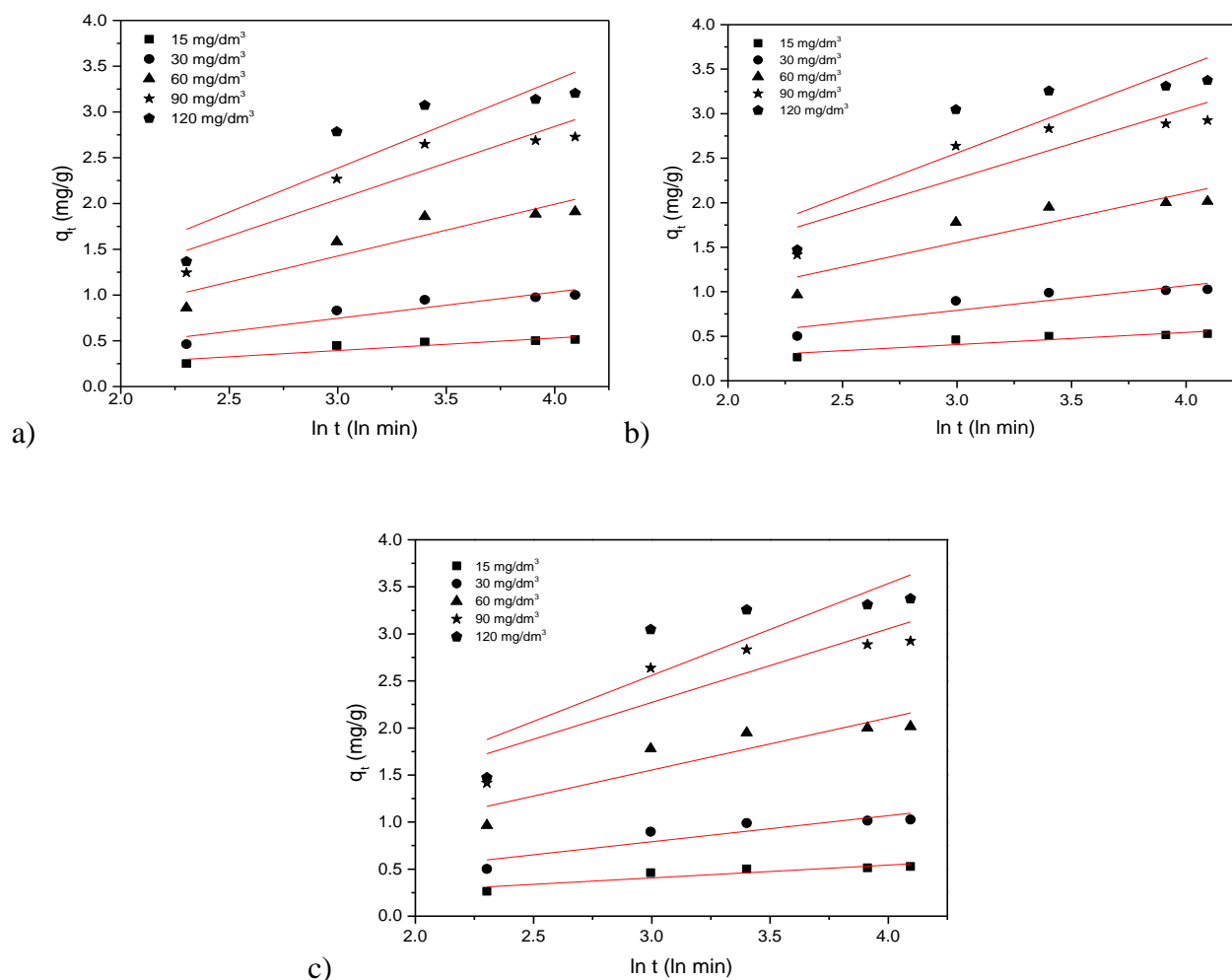
Adsorbent, g	Konc. boje, mg/dm ³	Analitički izraz	Konstante		R ²
			C _i (mg/g)	k _i (mg/g min ^{1/2})	
2	15	$q_t = 0,190 + 0,049 \times t^{1/2}$	0,19	0,049	0,728
	30	$q_t = 0,366 + 0,097 \times t^{1/2}$	0,36	0,096	0,701
	60	$q_t = 0,678 + 0,191 \times t^{1/2}$	0,68	0,191	0,687
	90	$q_t = 1,007 + 0,271 \times t^{1/2}$	1,01	0,271	0,716
	120	$q_t = 1,085 + 0,339 \times t^{1/2}$	1,08	0,339	0,716
4	15	$q_t = 0,147 + 0,025 \times t^{1/2}$	0,15	0,025	0,728
	30	$q_t = 0,288 + 0,048 \times t^{1/2}$	0,29	0,048	0,701
	60	$q_t = 0,555 + 0,096 \times t^{1/2}$	0,55	0,096	0,687
	90	$q_t = 0,756 + 0,132 \times t^{1/2}$	0,77	0,132	0,721
	120	$q_t = 0,789 + 0,164 \times t^{1/2}$	0,79	0,164	0,649
6	15	$q_t = 0,116 + 0,016 \times t^{1/2}$	0,11	0,016	0,728
	30	$q_t = 0,222 + 0,032 \times t^{1/2}$	0,22	0,032	0,701
	60	$q_t = 0,427 + 0,064 \times t^{1/2}$	0,43	0,064	0,687
	90	$q_t = 0,596 + 0,089 \times t^{1/2}$	0,59	0,089	0,732
	120	$q_t = 0,789 + 0,109 \times t^{1/2}$	0,79	0,109	0,649

Tab. 36 Analitički izrazi modela difuzije unutar čestica sa konstantama na 60°C

Adsorbent, g	Konc. boje, mg/dm ³	Analitički izraz	Konstante		R ²
			C _i (mg/g)	k _i (mg/g·min ^{1/2})	
2	15	$q_t = 0,177 + 0,049 \times t^{1/2}$	0,18	0,049	0,728
	30	$q_t = 0,326 + 0,100 \times t^{1/2}$	0,33	0,100	0,725
	60	$q_t = 0,627 + 0,199 \times t^{1/2}$	0,63	0,199	0,706
	90	$q_t = 0,970 + 0,281 \times t^{1/2}$	0,97	0,281	0,678
	120	$q_t = 0,939 + 0,349 \times t^{1/2}$	0,94	0,349	0,662
4	15	$q_t = 0,141 + 0,025 \times t^{1/2}$	0,14	0,025	0,728
	30	$q_t = 0,268 + 0,050 \times t^{1/2}$	0,27	0,050	0,725
	60	$q_t = 0,513 + 0,099 \times t^{1/2}$	0,51	0,099	0,695
	90	$q_t = 0,741 + 0,132 \times t^{1/2}$	0,74	0,132	0,653
	120	$q_t = 0,689 + 0,171 \times t^{1/2}$	0,69	0,171	0,665
6	15	$q_t = 0,111 + 0,016 \times t^{1/2}$	0,11	0,016	0,728
	30	$q_t = 0,209 + 0,033 \times t^{1/2}$	0,21	0,033	0,725
	60	$q_t = 0,400 + 0,066 \times t^{1/2}$	0,40	0,066	0,691
	90	$q_t = 0,601 + 0,088 \times t^{1/2}$	0,60	0,088	0,660
	120	$q_t = 0,721 + 0,114 \times t^{1/2}$	0,72	0,114	0,668

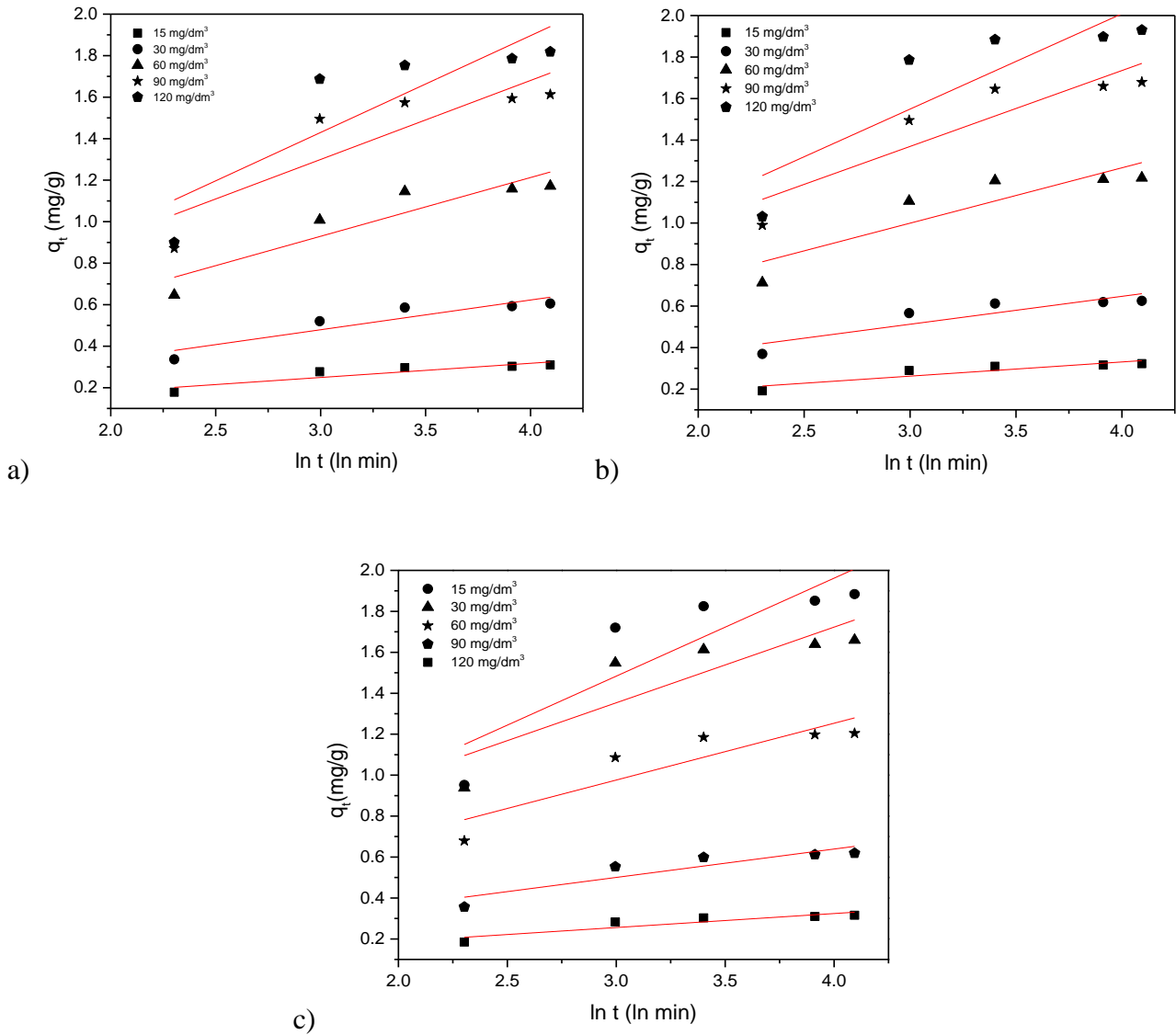
12.7.4 Elovich-ev model

Elovich-ev model za brzinu adsorpcije boje na adsorbent predstavljen je dijagramima na slikama 83-85. Primetno je lošije slaganje eksperimentalnih i protumačenih vrednosti, fitovana linearna kriva slabije povezuje podatke koji imaju veće rasipanja oko idealne prave. Kako raste početna koncentracija to se nagib krivih povećava, tj. promena ili brzina adsorpcije se intenzivira.

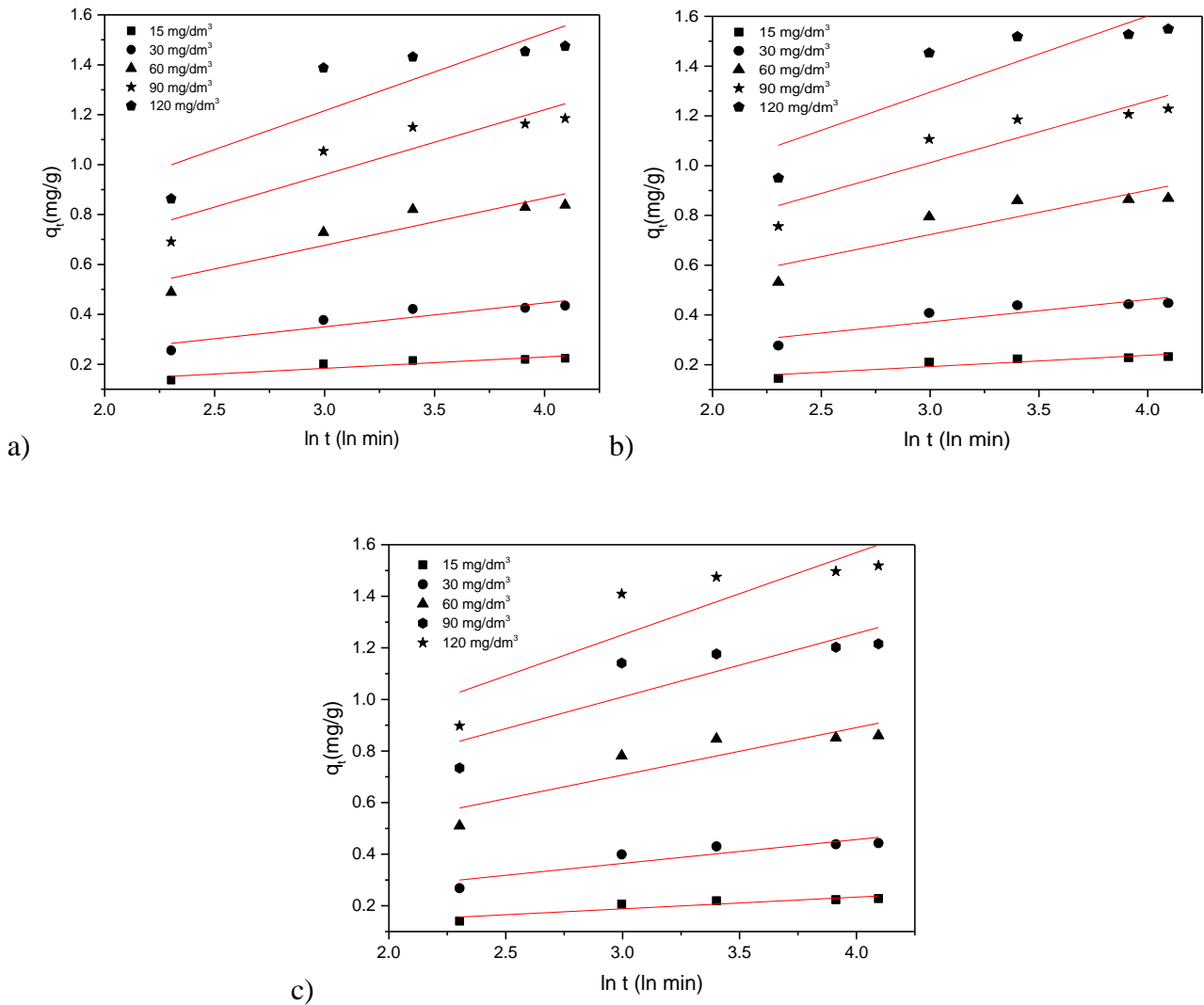


Sl. 83 Kinetika adsorpcije boje (Elovich-ev model) na 2 g adsorbenta

(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C



Sl. 84 Kinetika adsorpcije boje (*Elovich*-ev model) model na 4 g adsorbenta
(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C

Sl. 85 Kinetika adsorpcije boje (*Elovich*-ev model) na 6 g adsorbenta

(a) 20°C (b) 40°C (c) 60°C

Tabele 37-39 prikazuju analitičke jednačine sa konstantama modela *Elovich*-a, koji opisuje kinetiku adsorpcije DB85 boje na adsorbent. Konstanta α predstavlja početnu brzinu adsorpcije i njegova vrednost raste sa povećanjem koncentracije boje. Povećanjem količine adsorbenta, α pokazuje blagi rast, dok temperatura nema neki izraženiji uticaj. Konstanta β se odnosi na obim površinske pokrivenosti, opada sa koncentracijom boje a raste sa povećanjem količine adsorbenta, dok temperatura takođe nema značajniji uticaj. Koeficijent determinacije se kreće između 0,75 i 0,87, što je relativno visoka cifra ali ipak nedovoljna za potvrđivanje adekvatnosti i prihvatanje ovog modela.

Tab. 37 Analitički izrazi Elovich-evog modela sa konstantama na 20°C

Adsorbent, g	Konc. boje, mg/dm ³	Jednačina	Konstante		R ²
			β (g/mg)	α (mg/g·min)	
2	15	$q_t = -0,016 + 0,137 \times \ln(t)$	7,32	0,12	0,831
	30	$q_t = -0,113 + 0,286 \times \ln(t)$	3,49	0,19	0,866
	60	$q_t = -0,272 + 0,566 \times \ln(t)$	1,77	0,35	0,850
	90	$q_t = -0,351 + 0,798 \times \ln(t)$	1,25	0,51	0,850
	120	$q_t = -0,489 + 0,959 \times \ln(t)$	1,04	0,57	0,812
4	15	$q_t = 0,044 + 0,068 \times \ln(t)$	14,64	0,13	0,831
	30	$q_t = 0,049 + 0,143 \times \ln(t)$	6,98	0,20	0,856
	60	$q_t = 0,080 + 0,283 \times \ln(t)$	3,53	0,37	0,850
	90	$q_t = 0,158 + 0,381 \times \ln(t)$	2,63	0,57	0,764
	120	$q_t = 0,031 + 0,466 \times \ln(t)$	2,14	0,50	0,755
6	15	$q_t = 0,047 + 0,045 \times \ln(t)$	21,95	0,13	0,831
	30	$q_t = 0,063 + 0,095 \times \ln(t)$	10,46	0,18	0,856
	60	$q_t = 0,110 + 0,189 \times \ln(t)$	5,29	0,34	0,850
	90	$q_t = 0,180 + 0,260 \times \ln(t)$	3,85	0,52	0,831
	120	$q_t = 0,283 + 0,311 \times \ln(t)$	3,21	0,77	0,755

Tab. 38 Analitički izrazi Elovich-evog modela sa konstantama na 40°C

Adsorbent, g	Konc. boje, mg/dm ³	Jednačina	Konstante		R ²
			β (g/mg)	α (mg/g·min)	
2	15	$q_t = -0,003 + 0,137 \times \ln(t)$	7,32	0,13	0,831
	30	$q_t = -0,041 + 0,277 \times \ln(t)$	3,61	0,24	0,829
	60	$q_t = -0,109 + 0,554 \times \ln(t)$	1,80	0,45	0,814
	90	$q_t = -0,076 + 0,783 \times \ln(t)$	1,28	0,71	0,788
	120	$q_t = -0,370 + 0,976 \times \ln(t)$	1,02	0,67	0,774
4	15	$q_t = 0,057 + 0,068 \times \ln(t)$	14,64	0,16	0,831
	30	$q_t = 0,109 + 0,134 \times \ln(t)$	7,44	0,30	0,809
	60	$q_t = 0,199 + 0,267 \times \ln(t)$	3,75	0,56	0,797
	90	$q_t = 0,272 + 0,366 \times \ln(t)$	2,73	0,77	0,827
	120	$q_t = 0,171 + 0,459 \times \ln(t)$	2,18	0,67	0,761
6	15	$q_t = 0,055 + 0,045 \times \ln(t)$	21,95	0,15	0,831
	30	$q_t = 0,103 + 0,089 \times \ln(t)$	11,15	0,28	0,809
	60	$q_t = 0,189 + 0,177 \times \ln(t)$	5,62	0,51	0,797
	90	$q_t = 0,270 + 0,247 \times \ln(t)$	4,04	0,74	0,835
	120	$q_t = 0,377 + 0,306 \times \ln(t)$	3,26	1,05	0,761

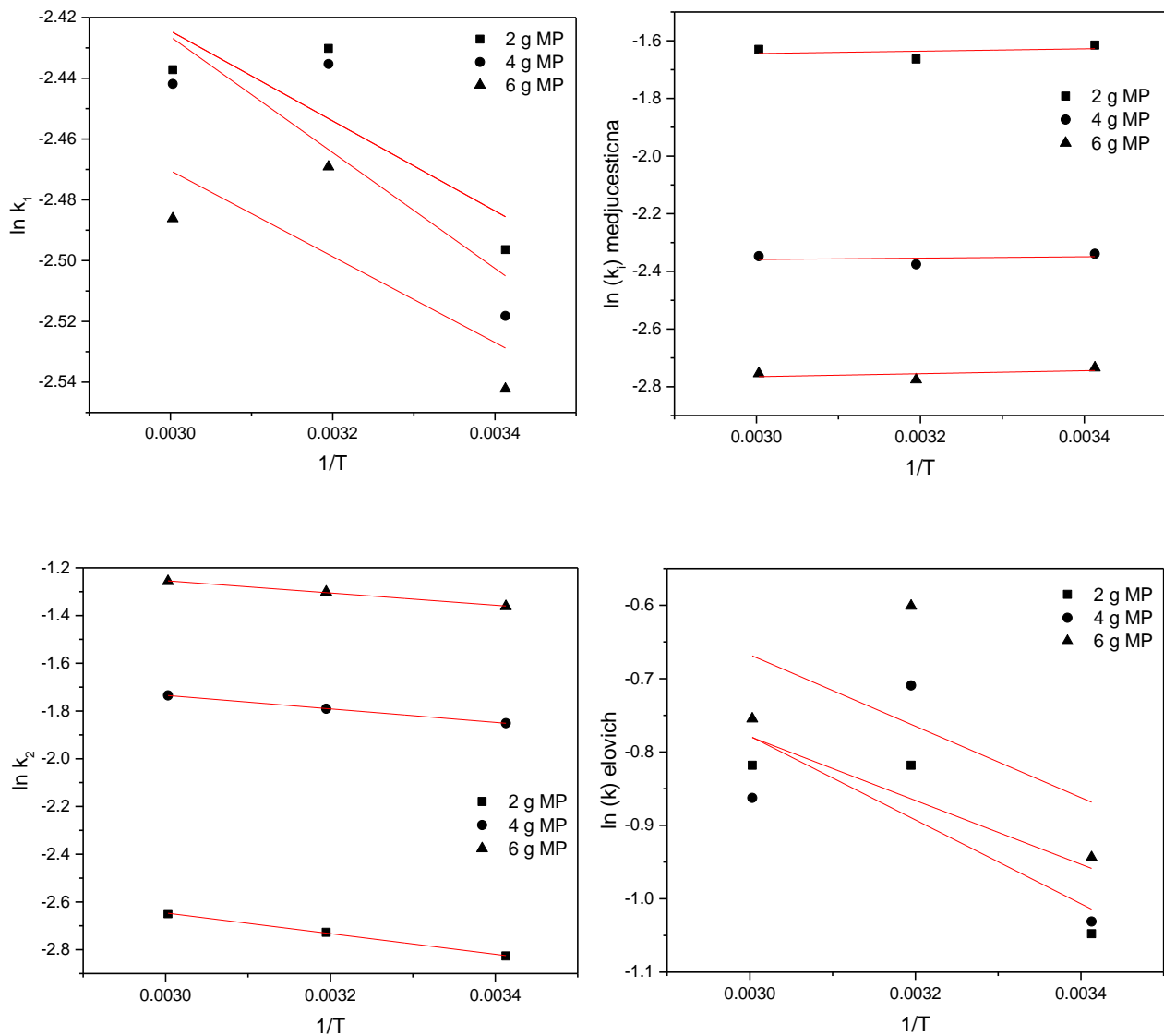
Tab. 39 Analitički izrazi Elovich-evog modela sa konstantama na 60°C

Adsorbent, g	Konc. boje, mg/dm ³	Jednačina	Konstante		R ²
			β (g/mg)	α (mg/g min)	
2	15	$q_t = -0,003 + 0,137 \times \ln(t)$	7,32	0,13	0,831
	30	$q_t = -0,040 + 0,277 \times \ln(t)$	3,61	0,24	0,829
	60	$q_t = -0,109 + 0,554 \times \ln(t)$	1,80	0,45	0,814
	90	$q_t = -0,076 + 0,783 \times \ln(t)$	1,28	0,71	0,788
	120	$q_t = -0,370 + 0,976 \times \ln(t)$	1,02	0,67	0,774
4	15	$q_t = 0,051 + 0,068 \times \ln(t)$	14,64	0,14	0,831
	30	$q_t = 0,085 + 0,139 \times \ln(t)$	7,21	0,25	0,829
	60	$q_t = 0,144 + 0,277 \times \ln(t)$	3,60	0,47	0,804
	90	$q_t = 0,244 + 0,370 \times \ln(t)$	2,70	0,72	0,764
	120	$q_t = 0,048 + 0,478 \times \ln(t)$	2,09	0,53	0,776
6	15	$q_t = 0,051 + 0,045 \times \ln(t)$	21,95	0,14	0,831
	30	$q_t = 0,087 + 0,092 \times \ln(t)$	10,82	0,24	0,829
	60	$q_t = 0,156 + 0,184 \times \ln(t)$	5,44	0,43	0,801
	90	$q_t = 0,271 + 0,246 \times \ln(t)$	4,06	0,74	0,770
	120	$q_t = 0,294 + 0,319 \times \ln(t)$	3,14	0,80	0,779

12.8 Termodinamički modeli adsorpcije

Temperatura ima dva glavna uticaja na adsorpciju, povećanjem temperature povećava se brzina difuzije molekula boje kroz spoljašnji granični sloj prema internim porama čestica adsorbenta, a onda menja ravnotežni kapacitet adsorpcije za određeni sistem adsorbent-adsorbat [69].

Zavisnost konstante brzine adsorpcije od temperature daje korisne informacije o energiji aktivacije adsorpcije. Na slici 86 prikazana je zavisnost različitih konstanti brzine od temperature ($\ln(k) : 1/T$), na osnovu koje je određena energija aktivacije iz nagiba krivih, za različite količine adsorbenta i različite temperature. Pregledom ovih dijagrama primećuje se da konstanta brzine pseudo drugog reda (k_2) najbolje opisuje zavisnost, tj. krive fitovanja dobro pokrivaju tačke merenja.



Sl. 86 Dijagram zavisnosti $\ln(k)$ od $1/T$ kod različitih modela za određivanje E_a

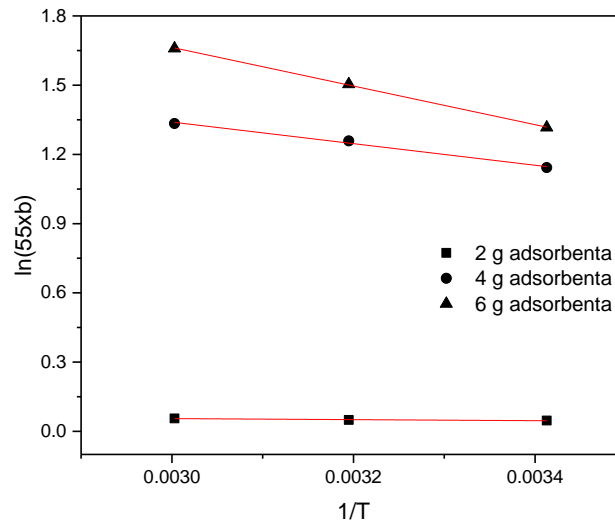
Tabela 40 prikazuje analitičke izraze koji povezuju konstantu brzine reakcije pseudo drugog reda i temperaturu, na osnovu kojih je izračunat predeksponencijalni faktor i energija aktivacije. Primetno je da je koeficijent determinacije sa vrlo visokim vrednostima, što znači da su pomenuti analitički izrazi odgovarajući, tj. da odlično opisuju pomenute zavisnosti.

Tab. 40 Analitički izrazi termodinamičkih parametara za različite količine adsorbenta

Količina adsorbenta, g	Analitički izraz	A	E_A , kJ/mol	R^2
2	$\ln k_2 = -0,48 + 256,47/T$	0,61	2,13	0,997
4	$\ln k_2 = -0,88 + 283,41/T$	0,41	2,36	0,999
6	$\ln k_2 = -1,35 + 432,28/T$	0,26	3,59	0,998

Brojčane vrednosti energije aktivacije su pokazale da je proces adsorpcije boje DB85 na adsorbent endoterman, tj. pozitivna vrednost E_a sugeriše da je porast temperature favorizovao adsorpciju boje. Male vrednosti E_a (2,13-3,59 kJ/mol) znače da su reakcije brze ili da pojedini, strukturno različiti delovi adsorbenta mogu uzeti ulogu katalizatora, snižavajući energiju aktivacije hemijske reakcije. Sa druge strane, niža E_a može da ukaže na činjenicu da se povećanje brzine reakcije ostvaruje na osnovu: olakšanog prenosa elektrona, premeštanju u povoljniji položaj u sistemu glomazni molekula boje - pepeo, bolje međusobne orijentacije itd. [116, 117]. Pozitivnija E_a znači da je više energije potrebno da se pokrene reakcija, dok negativne vrednosti E_a ukazuju da je adsorpcija spontana i laka.

Jednačina (17) je iskorišćena za određivanje termodinamičkih parametara. Na osnovu ove jednačine, a prema dijagramu zavisnosti $\ln(55 \times b) : 1/T$ sa slike 87, određeni su osnovni termodinamički parametri, entalpije i entropije procesa adsorpcije boje na adsorbentu, na osnovu kojih je zatim određena promena *Gibbs*-ove slobodne energije. Krive dobro fituju, pokrivaju merne pozicije, $R^2 > 0,99$, tako da su stvoreni preduslovi da se na osnovu nagiba i odsečka sa ordinata mogu dobiti validne vrednosti osnovnih termodinamičkih parametara.



Sl. 87 Dijagram zavisnosti $\ln(55xb)$ od $1/T$ za adsorpciju boje DB85 na različite količine adsorbenta

Diskretne vrednosti determinisanih termodinamičkih parametara, entropije, entalpije i slobodne energije za boju DB85, sve količine adsorbenta i sve primenjene temperature, date su u tabeli 41.

Pozitivna vrednost ΔS (1,02 do 34,7 J/mol·K) pokazuje povećanu slučajnost na granici čvrsto – rastvor, tokom procesa adsorpcije. Prema rezultatima, promena entropije raste sa povećanjem količine adsorbenta. Preorijentacija ili restrukturiranje vode oko molekula boje je veoma nekorisno što se entropije tiče, pošto to remeti postojeću strukturu vode i nameće novu i uređeniju strukturu molekula obližnje vode. Oslobođena energija za vreme adsorpcionog procesa kompenzuje entropijski gubitak adsorbovanih molekula, a jače sile oslobađaju višak energije [59].

Kako je entropija veličina stanja koja se može posmatrati kao mera za „vezanu” energiju nekog zatvorenog materijalnog sistema, tj. za energiju koja se, nasuprot „slobodnoj”, više ne može pretvoriti u rad, pozitivne promene entropije odgovaraju povećanju stepena slobode adsorbovanih boja, tj. ukazuju na to da raste nesređen sistem na međupovršini čvrsto - rastvor tokom adsorpcije boje na adsorbent [118]. Entropija adsorpcije može se menjati tokom popunjavanja monosloja u dva pravca. U početku, usled povećanja uređenosti adsorbovanih molekula, entropija se smanjuje. Kada se dostigne izvesna pokrivenost površine, povećana pokretljivost čestica vezanih na slabijim centrima može dovesti do povećanja entropije [119]. Kako je u svim slučajevima $\Delta S > 0$, onda se potvrđuje da se radi o spontanim procesima.

Tab. 41 Termodinamički parametri adsorpcije boje DB85 na adsorbent

Adsorbent, 2 g				
ΔS , J/mol·K	ΔH , kJ/mol	ΔG , kJ/mol		
		20°C	40°C	60°C
1,02	0,19	-0,11	-0,14	-0,10
Adsorbent, 4 g				
ΔS , J/mol·K	ΔH , kJ/mol	ΔG , kJ/mol		
		20°C	40°C	60°C
22,8	3,9	-2,8	-3,2	-3,1
Adsorbent, 6 g				
ΔS , J/mol·K	ΔH , kJ/mol	ΔG , kJ/mol		
		20°C	40°C	60°C
34,7	6,9	-3,2	-4,0	-3,7

Pozitivne vrednosti u promeni entalpije (između 0,19 i 6,9 kJ/mol), ukazuju na endotermnu prirodu adsorpcionih interakcija primenjene boje i adsorbenta i stabilan energetski proces. Sa povećanjem koncentracije adsorbenta proporcionalno raste ΔH . Brojčane vrednosti parametra ΔH sugerišu da bi adsorpcija mogla da bude uglavnom fizička, s obzirom na niže vrednosti. Fizičarbovane čestice zadržavaju svoj hemijski identitet, tj. početnu hemijsku strukturu i desorpcijom se mogu vratiti u svoje početno stanje u rastvoru. Fizička adsorpcija je najčešće reverzibilan proces.

Takođe je poznato da je oslobođena energija za vreme adsorpcije raznolika pri merenju u opsegu energija koje potiču od adsorpcije preko različitih sila, npr. *Van der Waals*-ove veze 4-10 kJ/mol, hidrofobne veze 5 kJ/mol, vodonične veze 2-40 kJ/mol, koordinativne veze oko 40 kJ/mol, dipolne veze 2-29 kJ/mol, hemijske veze oko 60 kJ/mol. U konkretnom slučaju promena entalpija, prilikom adsorpcije boje na pepelu, nagoveštava da adsorpcioni reakcioni sistem uključuje uglavnom *van der Waals*-ove veze, hidrofobne interakcije i, u manjoj meri vodonične veze i dipolne sile, s obzirom da ove interakcije nose manje količine energije.

Slobodna energija opada sa povećanjem koncentracije adsorbata i povišenjem temperature. Negativne vrednosti ΔG ukazuju na opravdanost i spontanost prirode procesa, tj. na favorizujuću prirodu adsorpcije boje na 20, 40 i 60°C, sa visokim potencijalom. Ukupna promena slobodne energije, tokom procesa adsorpcije, bila je negativna za eksperimentalni opseg temperatura, što odgovara spontanom procesu adsorpcije boje na adsorbent. Dakle, ovim se potvrđuje izvodljivost procesa i spontana priroda adsorpcije na primenjenim temperaturama, sa dobrim stepenom afiniteta molekula boje za površinu adsorbenta kroz fizisorpciju.

13. Tehno-ekonomski aspekti industrijskog bojenja tekstila i zbrinjavanje otpadne vode

Organizovanje i funkcionisanje proizvodnje zasniva se na trošenju njenih osnovnih inputa. U pitanju su predmeti rada, sredstva za rad i radna snaga. Rezultati tog trošenja su proizvodi, određenih upotrebnih kvaliteta kojim se podmiruju potrebe društva.

Troškovi predstavljaju složenu i dosta kompleksnu ekonomsku kategoriju. Smatraju se jednim od najvitalnijih i najdinamičnijih segmentom poslovne ekonomije. Nema poslovanja bez ulaganja, a time i trošenja elemenata procesa rada.

Tokom poslovanja, privredna društva su prinuđena da stalno prate i sagledavaju nastale troškove, te da preduzimaju odgovarajuće mere za njihovo smanjenje. Poslovna aktivnost ne može se zamisliti bez rada, koji se ispoljava u trošenju radne snage, zatim trošenju sredstava za rad u obliku zgrada, mašina i alata, raznog inventara, trošenju predmeta rada u obliku sirovina i pomoćnog materijala, energije, itd..

Svaka delatnost privređivanja ima određene osobenosti koje se odražavaju, pored ostalog i na troškove poslovanja, što je slučaj i sa tekstilnom industrijom koja je veoma kompleksna. U takvim okolnostima troškovi poprimaju poseban karakter i odraz su uslova i specifičnosti samog procesa rada.

Procesi izrade tekstila su povezani sa potrošnjom velikih količina čiste vode. Tokom različitih procesa oslobađa se znatna količina zagađene vode. Prosečna potrošnja vode u tekstilnoj industriji iznosi 100-200 L/kg proizvoda. U odnosu na godišnju proizvodnju od 40 miliona tona tekstilnih vlakana, procenjuje se da količina nastale otpadne vode može dostići 4-8 biliona kubnih metara godišnje.

Pošto je otpadna voda štetna za okolinu i ljude, postoje strogi zahtevi u pogledu ispuštanja otpadnih voda. Međutim, usled razlike u sirovinama, proizvodima, bojama, tehnologiji i opremi, standardi za ispuštanje otpadne vode imaju suviše stavki. Oni su razvijeni na nacionalnim nivoima za zaštitu okoline prema lokalnim uslovima i zahtevima ekološke zaštite koji nisu fiksni.

13.1 Analiza troškova bojenja tekstila na industrijskim aparatima

Kod bojenja na aparatima, uzimaju se obzir dva karakteristična aparata kojima se obično boji pamuk: *Jet* (Džet) i *Jigger* (Džiger) aparat.

Za obračun troškova boje za bojenje pamuka na ovim aparatima za bojenje neophodno je uzeti u obzir sledeće podatke:

- koncentracija boje pri bojenju je 2 do 5 % u odnosu na masu pamuka (usvaja se 3 % boje).
- cena boje se kreće 4 do 10 EUR/kg, zavisno od nijanse i vrste boje (usvaja se 6 EUR/kg).

13.1.1 Troškovi bojenja tekstila na *Jet* aparatu

Jet aparat u jednoj smeni oboji 200 kg pamuka:

- $3\%/100 \times 200 \text{ kg} = 6 \text{ kg boje/smerna}$.
- $6 \text{ kg boje/smerna} \times 6 \text{ EUR/kg} = 36 \text{ EUR/smerna} \times 2 \text{ smene} = \mathbf{72 \text{ EUR dnevno, trošak za boju za bojenje pamuka na } Jet \text{ aparatu.}}$
- $72 \text{ EUR/dan} \times 22 \text{ dana} = 1584 \text{ EUR/mesec} \times 12 \text{ meseci} = \mathbf{19008 \text{ EUR/godina trošak za boju za bojenje pamuka na } Jet \text{ aparatu.}}$

Tabela 42 predstavlja troškove za nabavku boje neophodne za bojenje pamuka na *Jet* aparatu.

Tab. 42 Troškovi za nabavku boje za bojenje pamuka na *Jet* aparatu

Ključni parametri	Vremenski period			
	Po smeni (8 h)	Za dan (dve smene)	Za mesec dana (22 dana)	Za godinu dana
Količina boje neophodne za bojenje pamuka	6 kg	12 kg	264 kg	3168 kg
Trošak za nabavku boje	36 EUR	72 EUR	1584 EUR	19008 EUR

Ako se vezuje (iscrpljenje boje) u proseku 80 % boje, onda 20 % zaostaje u rastvoru - otpadna voda:

- $20\%/100 \times 6 \text{ kg boje/smerna} = 1,2 \text{ kg boje/smerna}$ odlazi u kanalizaciju sa otpadnom vodom.
- $1,2 \text{ kg boje/smerna} \times 6 \text{ EUR/kg} = 7,2 \text{ EUR/smerna} \times 2 \text{ smene} = 14,4 \text{ EUR/dan}$, trošak za boju koja se ne iskorišćava, već odlazi u kanalizaciju.
- $14,4 \text{ EUR/dan} \times 22 = 316,8 \approx 317 \text{ EUR/mesec}$, trošak za boju koja se ne koristi, već odlazi u kanalizaciju.
- $317 \text{ EUR/mesec} \times 12 \text{ meseci} = \mathbf{3804 \text{ EUR/godina}}$, trošak za boju koja se ne koristi, već odlazi u kanalizaciju, posle bojenja na *Jet* aparatu.

Tabela 43 govori o troškovima za boju koja predstavlja gubitak prilikom bojenja na *Jet* aparatu.

Tab. 43 Troškovi za boju koja se ne iskorišćava (gubitak) prilikom bojenja na *Jet* aparatu

Ključni parametri	Vremenski period			
	Po smeni (8 h)	Za dan (dve smene)	Za mesec dana (22 dana)	Za godinu dana
Količina boje koja odlazi u kanalizaciju	1,2 kg	2,4 kg	52,8 kg	633,6 kg
Trošak za boju koja odlazi u kanalizaciju	7,2 EUR	14,4 EUR	317 EUR	3804 EUR

13.1.2 Troškovi bojenja tekstila na *Jigger* aparatu

Jigger aparat u jednoj smeni oboji 600 kg pamuka:

- $3\%/100 \times 600 \text{ kg} = 18 \text{ kg boje/smerna}$.
- $18 \text{ kg boje} \times 6 \text{ EUR/kg} = 108 \text{ EUR/smerna} \times 2 \text{ smene} = \mathbf{216 \text{ EUR dnevno}}$, trošak za boju za bojenje pamuka na *Jigger* aparatu.
- $216 \text{ EUR/dan} \times 22 \text{ dana} = 4752 \text{ EUR/mesec} \times 12 \text{ meseci} = \mathbf{57024 \text{ EUR/godina}}$ trošak za boju za bojenje pamuka na *Jigger* aparatu.

Tabela 44 daje podatke o troškovima za nabavku boje neophodne za bojenje pamuka na *Jigger* aparatu.

Tab. 44 Troškovi za nabavku boje za bojenje pamuka na *Jigger* aparatu

Ključni parametri	Vremenski period			
	Po smeni (8 h)	Za dan (dve smene)	Za mesec dana (22 dana)	Za godinu dana
Količina boje neophodne za bojenje pamuka	18 kg	36 kg	792 kg	9504 kg
Trošak za nabavku boje	108 EUR	216 EUR	4752 EUR	57024 EUR

Ako se vezuje (iscrpljenje boje) u proseku 80 % boje, onda 20 % zaostaje u rastvoru - otpadna voda:

- $20\%/100 \times 18 \text{ kg boje/smerna} = 3,6 \text{ kg boje/smerna}$ odlazi u kanalizaciju sa otpadnom vodom.
- $3,6 \text{ kg boje/smerna} \times 6 \text{ EUR/kg} = 21,6 \text{ EUR/smerna} \times 2 \text{ smene} = 43,2 \text{ EUR/dan}$, trošak za boju koja se ne iskorišćava, već odlazi u kanalizaciju.
- $43,2 \text{ EUR/dan} \times 22 = 950,4 \approx 950 \text{ EUR/mesec}$, trošak za boju koja se ne koristi, već odlazi u kanalizaciju.
- $950 \text{ EUR/mesec} \times 12 \text{ meseci} = \mathbf{11400 \text{ EUR/godina}}$, trošak za boju koja se ne koristi, već odlazi u kanalizaciju, posle bojenja na *Jigger* aparatu.

Tabela 45 obelodanjuje podatke o troškovima za boju koja se ne iskorišćava (gubitak) prilikom bojenja na *Jigger* aparatu.

Tab. 45 Troškovi za boju koja se ne iskorišćava (gubitak) prilikom bojenja na *Jigger* aparatu

Ključni parametri	Vremenski period			
	Po smeni (8 h)	Za dan (dve smene)	Za mesec dana (22 dana)	Za godinu dana
Količina boje koja odlazi u kanalizaciju	3,6 kg	7,2 kg	158,4 kg	1900,8 kg
Trošak za boju koja odlazi u kanalizaciju	21,6 EUR	43,2 EUR	950 EUR	11400 EUR

13.2 Analiza otpada sa industrijskih aparata za bojenje i analiza troškova prečišćavanja

13.2.1 Otpadna voda sa *Jet* aparata i troškovi prečišćavanja

Količina otpadne vode koja se stvara pri bojenju pamuka na jednom *Jet* aparatu pri radu u dve smene, može se sumirati kroz:

- *Jet* aparat oboji 200 kg pamuka u jednoj smeni (8 h) oslobađajući 2 t rastvora (otpadna obojena voda posle bojenja) pri razmeri banje 1 : 10.
- 2 t/smena × 2 smene = 4 t otpadna voda/dan, od bojenja na *Jet* aparatu.
- 4 t × 22 dana = **88 t otpadna voda/mesec**, od bojenja na *Jet* aparatu.
- 88 t × 12 meseci = **1056 t otpadna voda/godina**, od bojenja na *Jet* aparatu.

S obzirom da se 1.000 t otpadne vode iz fabrike može da sadrži između 100-120 kg boje a da, iz konkretnog istraživanja, za adsorpciju 1 kg boje treba oko 60 kg pepela, lako se izračunava količina modifikovanog pepela neophodna za prečišćavanje:

- $1 : 60 = 120 : x \Rightarrow x = 7200 \text{ kg} = 7,2 \text{ tona pepela/godina}$, neophodno za prečišćavanje obojene otpadne vode sa *Jet* aparata sakupljene u toku 1 godine

Jedna termoelektrana prosečne snage 210 MW, koja sagoreva ugalj od oko 2.000 tona/dan, sa prosečnim udelom od približno 13 - 18 % pepela, ostavlja 260 do 360 tona pepela/dan (prosečno 310 t pepela/dan). Od toga se oko 70 – 80 % izdvaja kao leteća prašina u elektrofiltru a ostatak čini pepeo iz kotla (šljaka).

Posle proračuna dobija se:

- $310 \text{ t pepela/dan} \times 30 \times 12 = 111600 \text{ t pepela/god.}$
- $111600 \text{ t pepela/god} \times 75 \% / 100 = 83700 \text{ t letećeg pepela/god.}$
- $83700 \text{ t letećeg pepela/god} : 7,2 \text{ t pepela/godina} = 11625 \text{ komada } \textit{Jet} \text{ aparata}$ može da se zbrine (tj. otpadna voda koju produkuju u toku 1 godine), sa godišnjom količinom otpadnog letećeg pepela jedne termoelektrane prosečne snage.

Trošak za pripremu pepela i samo prečišćavanje otpadne vode sa *Jet* aparata za 1 godinu iznosi:

- oko 150 EUR treba za pripremu 1 tone pepela i prečišćavanje obojene otpadne vode (spadaju troškovi hemikalija za modifikaciju, vreme, energija, rad i sl., bez ulaganja u opremu).
- za prečišćavanje otpadne vode sa *Jet* aparata sakupljene u toku 1 godine neophodno je:

$$150 \times 7,2 = 1080 \text{ EUR}$$

ili

$$1080 \text{ EUR}/1056 \text{ t} = 1,02 \approx 1 \text{ EUR/t} = 1 \text{ EUR/m}^3 \text{ otpadne vode sa } \textit{Jet} \text{ aparata}$$

Sumarno, tabela 46 predstavlja podatke vezane za upravljanje efluentom posle bojenja pamučnog tekstila na *Jet* aparatu.

Tab. 46 Količina otpadne vode posle bojenja na *Jet* aparatu za određeni vremenski period i trošak za prečišćavanje

Ključni parametri	Vremenski period			
	Po smeni (8 h)	Za dan (dve smene)	Za mesec dana (22 dana)	Za godinu dana
Količina otpadne vode posle bojenja pamuka	2 t	4 t	88 t	1.056 t
Trošak za prečišćavanje otpadne vode modifikovanim pepelom	2,05 EUR	4,1 EUR	90 EUR	1080 EUR ili 1 EUR/m³

13.2.2 Otpadna voda sa *Jigger* aparata i troškovi prečišćavanja

Kada se radi o *Jigger* aparatu, proračunom se dolazi do količine otpadne vode koja se stvara pri bojenju pamuka za mesec dana, odnosno za 1 godinu pri radu u dve smene:

- *Jigger* aparat oboji 600 kg pamuka u jednoj smeni trošeći 3 t rastvora (otpadna obojena voda posle bojenja) pri razmeri banje 1 : 5.
- 3 t/smena × 2 smene = 6 t otpadna voda/dan, od bojenja na *Jigger* aparatu.
- 6 t × 22 dana = **132 t otpadna voda/mesec**, od bojenja na *Jigger* aparatu.
- 132 t × 12 meseci = **1584 t otpadna voda/godina**, od bojenja na *Jigger* aparatu.

S obzirom na to da 1500 t otpadne vode iz fabrike mogu da sadrže između 150-180 kg boje, a da iz konkretnog istraživanja, za adsorpciju 1 kg boje treba oko 60 kg pepela, izračunava se količina modifikovanog pepela neophodnog za prečišćavanje:

- $1 : 60 = 180 : x \Rightarrow x = 10800 \text{ kg} \approx 11 \text{ tona pepela/godina}$ neophodno za prečišćavanje obojene otpadne vode sa *Jigger* aparata sakupljene u toku 1 godine.
- $83700 \text{ t letećeg pepela/god} : 11 \text{ t pepela/godina} = 7609 \text{ komada } Jigger \text{ aparata}$ može da se zbrine (tj. otpadna voda koju produkuju u toku 1 godine), sa godišnjom količinom otpadnog letećeg pepela jedne termolektrane prosečne snage.

Trošak za pripremu pepela i samo prečišćavanje otpadne vode sa *Jigger* aparata za 1 godinu iznosi:

- za pečišćavanje otpadne vode sa *Jigger* aparata sakupljene u toku 1 godine neophodno je:

$$150 \times 11 = 1650 \text{ EUR}$$

ili

$$1650 \text{ EUR}/1584 \text{ t} = 1,04 \approx 1 \text{ EUR/t} = 1 \text{ EUR/m}^3 \text{ otpadne vode sa } Jigger \text{ aparata}$$

Tabela 47 predstavlja podatke vezane za upravljanje efluentom posle bojenja pamučnog tekstila na *Jigger* aparatu.

Tab. 47 Količina otpadne vode posle bojenja na *Jigger* aparatu za određeni vremenski period i trošak za prečišćavanje

Ključni parametri	Vremenski period			
	Po smeni (8 h)	Za dan (dve smene)	Za mesec dana (22 dana)	Za godinu dana
Količina otpadne vode posle bojenja pamuka	3 t	6 t	132 t	1584 t
Trošak za prečišćavanje otpadne vode modifikovanim pepelom	3,125 EUR	6,25 EUR	137,5 EUR	1650 EUR ili 1 EUR/m³

Naravno, u konkretnom istraživanju nisu uzeti u obzir tzv. investicioni troškovi postrojenja za obradu – prečišćavanje, gde spadaju: konstrukcioni, mašinski, električni i drugi troškovi.

Konstrukcioni troškovi obuhvataju iskopavanje, betoniranje armiranim betonom, zgrade, iznajmljivanje kopača i dizalice, troškovi električne energije i radne snage. Troškovi zemljišta mogu biti isključeni iz obračuna zbog korišćenja sopstvene lokacije. Mašinski i električni troškovi su drugi glavni i važni troškovi investicije za postrojenje za obradu. Mašinski troškovi su određeni sabiranjem troškova za nabavku mašinske opreme (gruba i fina sita, pumpe, dozirne pumpe, mešači, skladište hemikalija i cisterne za skladiranje, duvaljke, difuzeri, skidači pene u tankovima, itd.), transport materijala i mašinski rad. Električni troškovi sadrže automatiku, instaliranje kablova, senzori (protok, pH, regulatori nivoa itd.) i rad električara. Na kraju, drugi troškovi obuhvataju cenu inženjerskog projekta, porezi i takse, profit i opšti troškovi.

Radi poređenja, treba pogledati troškove ostalih postupaka prečišćavanja otpadnih voda, tab. 48.

Tab. 48 Prosečni operativni troškovi značajnijih procesa prečišćavanja [118]

Tip procesa	Operativni trošak (EUR/m³)
Ozonacija	4,05 - 5,15
UV/H ₂ O ₂	1,06 - 4,26
UV/O ₃	6,18 - 8,48
UV/O ₃ /H ₂ O ₂	6,24 - 11,05

13.3 Upravljanje otpadnom vodom iz industrije tekstila

Izlivanje nerazblaženog ili netretiranog otpada iz industrije tekstila u vodene tokove, može biti veoma opasno po živi svet u njima. Danas je, u tekstilnoj industriji, u centru pažnje zaštita životne sredine, što dovodi do donošenja novih zakonskih odredbi i normi, kao i strogih kriterijuma, koji definišu načine i postupke prerade i ispuštanja efluenta u okolinu. Zakonom su predviđene mere zaštite voda, koje treba da obezbede sprečavanje ili ograničavanje unošenja u vode opasnih, otpadnih i drugih štetnih materija, praćenje i istraživanje kvaliteta površinskih i podzemnih voda, kao i kvaliteta otpadnih voda i njihovo prečišćavanje kako bi se sačuvala flora i fauna vodenih eko-sistema.

Kako bi se izvršio tretman otpadnih voda, koje se stvaraju u tekstilnoj industriji, potrebne su velike finansijske investicije za projekte procesne tehnologije i uređaje za prečišćavanje otpadnih voda. To su dugoročni zahvati, čiji je cilj zaštita i očuvanje životne sredine. Većina preduzeće iz oblasti tekstilne industrije ne poseduje sistem za prečišćavanje otpadnih voda. Industrijske otpadne vode ispuštaju uglavnom u kanalizacionu mrežu naselja, a pojedini industrijski pogoni otpadne vode direktno ispuštaju u vodotok što znatno ugrožava kvalitet njenih voda.

13.3.1 Komparativna analiza ekonomske opravdanosti različitih procesa prečišćavanja otpadnih voda

Izgradnja postrojenja za prečišćavanje otpadnih industrijskih voda, košta između 1 i 10 miliona EUR. Tekuće održavanje takve opreme mesečno iznosi oko 3.000 EUR (podaci su relativni i prosečni, jer zavise od mnogo konkretnih parametara, koji se ne mogu uzeti egzaktno u obzir pri ovom obračunu).

Odnosno:

- $5000000 \text{ EUR} + 3000 \text{ EUR} \times 12 = 5036000 \text{ EUR}$, za prvu godinu rada postrojenja.
- $3000 \text{ EUR} \times 12 = \mathbf{36000 \text{ EUR/godina}}$, za svaku sledeću godinu rada postrojenja.

Trošak u konkretnom slučaju istraživanja sa modifikovanim pepelom, za rešavanje otpada sa dva pomenuta aparata za bojenje (jedna osrednja fabrika), u toku jedne godine iznosi:

- $1080 + 1650 \text{ EUR} = \mathbf{2730 \text{ EUR/godina}}$

Ukoliko se prečišćavanje prepusti gradu (ako za to postoji mogućnost), odnosno komunalnom preduzeću, onda bi cena bila 1,5 – 2,5 EUR/m³ (prosek 2 EUR). Podatak na godišnjem nivou prosečno iznosi između 5000 do 8000 EUR po fabrici, u zavisnosti od kapaciteta.

Konkretnije, u slučaju ovog istraživanja:

- *Jet* aparat ispusta 2 t ili 2 m³ dok *Jigger* ispusta 3 t ili 3 m³ otpadne vode po smeni.
- $2 \text{ m}^3 + 3 \text{ m}^3 = 5 \text{ m}^3/\text{smena} \times 2 \text{ smene} = 10 \text{ m}^3/\text{dan} \times 22 \text{ dana} = 220 \text{ m}^3/\text{mesec}$
- $220 \text{ m}^3/\text{mesec} \times 12 = 2640 \text{ m}^3/\text{godina} \times 2 \text{ EUR}/\text{m}^3 = \mathbf{5280 \text{ EUR/godina}}$

Svakako da je izlivanje nerazblaženog ili netretiranog otpada iz tekstilne industrije u vodene tokove opasno po živi svet. Zakonske odredbe i norme, kao i strogi kriterijumi koji su propisani Zakonom o zaštiti životne sredine, diktiraju proceduru prečišćavanja, koja će se sprovoditi u svim granama industrije, pa i u tekstilnoj.

Kako bi se izvršio tretman otpadnih voda, koje se stvaraju u tekstilnoj industriji, potrebne su velike finansijske investicije za projekte procesne tehnologije i uređaje za prečišćavanje otpadnih voda.

To su dugoročni zahvati, čiji je cilj zaštita i očuvanje životne sredine. Veći broj preduzeća iz oblasti tekstilne industrije ne poseduje sistem za prečišćavanje otpadnih voda. Industrijske otpadne vode ispuštaju se uglavnom u kanalizacionu mrežu naselja, a pojedini industrijski pogoni otpadne vode direktno ispuštaju u vodotokove, čime znatno ugrožavaju kvalitet vode.

Očigledno je da prihvatanje otpadnih voda iz različitih industrija najjednostavnije organizovati na nivou grada, tj. oblasti gde se nalaze zagađivači, s obzirom na to da je najisplativije. Ako to nije izvodljivo, onda se primena modifikovanog pepela iz toplana ili termoelektrana može nametnuti kao model koji je ekonomičan i povoljan jer kvantitativno, kvalitativno i ekonomski zadovoljavajuće eliminiše tečni otpad (otpadna obojena voda).

13.4 Zbrinjavanje adsorbenta posle adsorpcije otpadne boje u postupku prečišćavanja

Prezentovani rezultati potvrđuju da se otpadna voda nastala posle bojenja tekstila može relativno lako zbrinuti modifikovanim adsorbentom – pepelom. Postavlja se pitanje, šta posle toga, tj. šta učiniti sa pepelom punim boje. Prvo što se nameće jeste proces desorpcije koji se lako realizuje i iznosi u proseku u konkretnom slučaju 70 – 80 %. Naravno, posle desorpcije se adsorbent može ponovo upotrebiti kao i desorbovana boja u vodenom rastvoru. Ovakav kružni ciklus bi mogao da opstane 3-4 puta, a onda bi rešavanje čvrstog otpada bio jedini izbor. Naredni primeri bi mogli biti inspiracija za skladištenje ili korišćenje otpadnog pepela sa adsorbovanom bojom.

U 15 zemalja Evropske unije, 18 miliona tona pepela godišnje iskoristi se u industriji. Oko trećine se koristi u proizvodnji betona, nešto manje od toga u proizvodnji cementa, a oko 23 % u gradnji puteva. Zbog toga problem pepela u Evropi faktički ni ne postoji jer se javlja ogromna tražnja za njim. Takođe, ne isplati se ni odlagati pepeo na deponije, jer taksa za odlaganje materijala, na primer u Engleskoj, iznosi 40 funti po toni sa tendencijom povećanja do 59 funti po toni materijala [120-122].

U Srbiji ima problema sa sličnim načinom rešavanja problema sa pepelima, ali je dobro što se Zakon o upravljanju otpadom iz 2009. godine usaglašava sa evropskim direktivama. Elektroprivreda republike Srbije (EPS) pokušava da promeni priču o deponijama pepela promovisanjem njegove upotrebe u građevini. Na primer, EPS besplatno daje leteći pepeo za velike infrastrukturne radove koje obavljaju državne institucije. Iako se u Srbiji leteći pepeo praktično ne koristi u građevinarstvu, Srbija ima iskustvo i tradiciju u tome. Još 1980-ih u Kosjeriću je probno pravljen cement od pepela, a fabrika Potisje Kanjiža proizvodi ciglu 100 odsto od pepela [121].

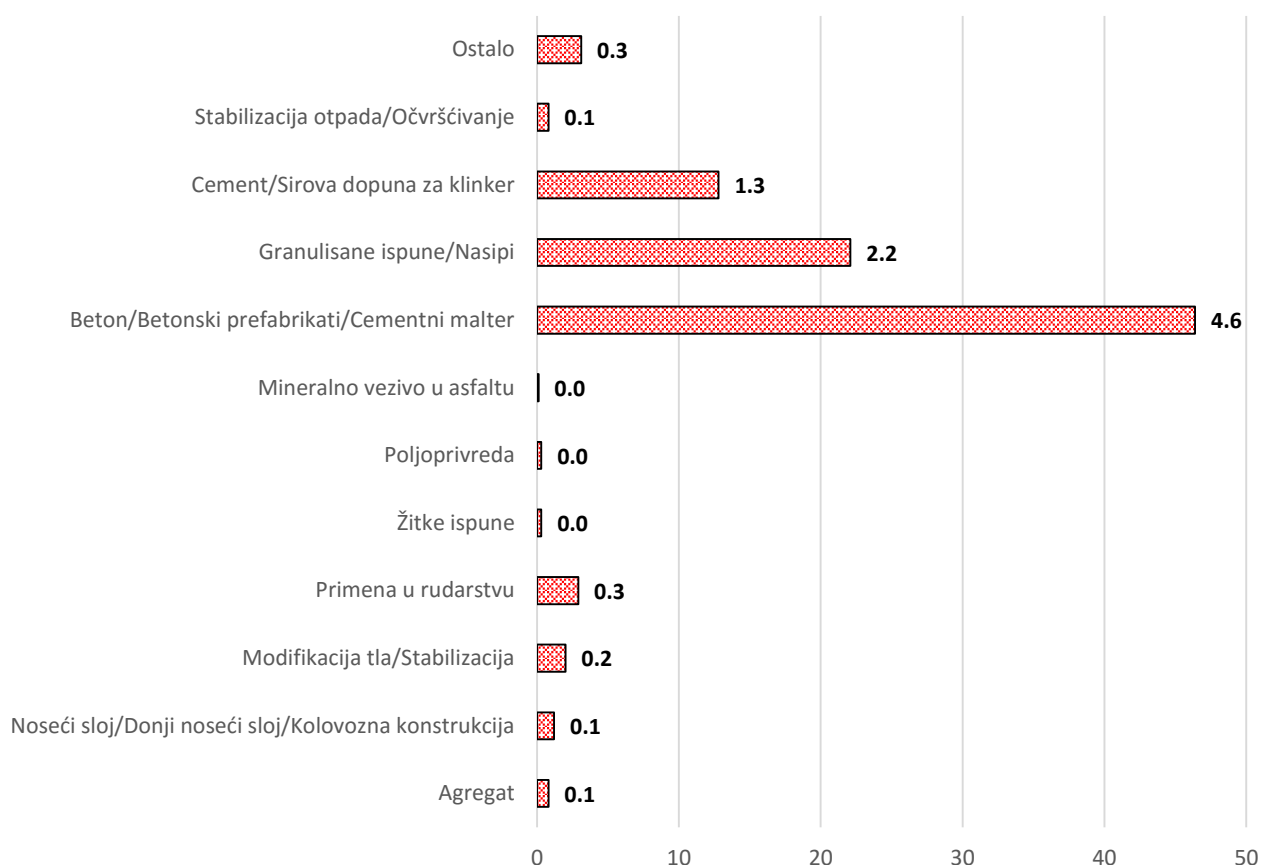
Prema studijama i podacima Instituta za puteve i češke firme Geotehnika, rađenim za Javno preduzeće „Putevi Srbije“, gradnja jednog kilometra puta u punom profilu, upotrebom pepela umesto prirodnih materijala, i u zavisnosti od uslova gradnje na trasi (visina nasipa), jeftinija je za 30 do 80 % (ili prosečno 50 %). Korišćenjem pepela, za ista investiciona sredstva, umesto jednog - dobijaju se dva kilometra autoputa. Inače, leteći pepeo u putogradnji koristi se u vezanim mešavinama kao osnova puta, podloga i prekrivka pri izgradnji [121].

Nakon nedavnih poplava, još jednom je potvrđena opasnost od vode i klizišta. U Srbiji postoje klizišta na oko 1.300 lokacija. Upotrebom pepela, kao osnovnog materijala, moguće je napraviti vrlo uspešnu sanaciju mnogih klizišta, primenom jeftinog i efikasnog rešenja. U svetu su poznata i široko primenjena iskustva u izgradnji odbrambenih nasipa od poplava, korišćenjem pepela.

Dalje, leteći pepeo, mlevena granulirana visokopećna šljaka, mikrosilika i prirodni pucolani, kao što su pečeni škriljac, pečena glina ili metakaolin (aktivirani pucolani) su materijali koji, u kombinaciji sa portland ili mešanim cementom, doprinose čvrstoći betona usled hidraulične ili pucolanske aktivnosti ili obe.

Takođe, leteći pepeo, kao kvalitetan alumosilikatni materijal može se upotrebiti za pravljenje tzv. geopolimernih kompozita, lakih agregata, keramike, kao punilac u asfaltnim mešavinama i bitumenskim masama, za rehabilitaciju površina degradiranih rudarskim aktivnostima, stabilizaciju i dehidraciju industrijskih muljeva od prečišćavanja otpadnih voda, za podloge i prekrivke za sanitarne deponije komunalnog i drugog otpada, za zaptivanje kontaminiranog zemljišta, dodavanje zemljištu kao đubrivo, za proizvodnju veštačkog zeolita, aktivnog uglja, ispunjavanje infrastrukturnih rovova i sl., slika 88.

Posebno se ističe primena letećeg pepela u putnoj industriji i niskogradnji. U ovoj oblasti su najviše odmakle industrijski najrazvijenije zemlje, Velika Britanija, SAD, Francuska, Holandija, Poljska, Češka... Leteći pepeo u osnovi puta, Staffordshire, Velika Britanija (Debeli sloj osnove puta se sastoji od 7 % cementa i 93 % letećeg pepela), leteći pepeo u osnovi puta, RN 47 u Lens La-Basse, Francuska, Rehabilitacija puta US 278, SAD. Mnoge značajne građevine su napravljene uz veliko učešće letećeg pepela, “Castor“ i “Pollux“ Tornjevi u Francuskoj (Tornjevi su izgrađeni na betonskoj ploči, koja sadrži 180 kg cementa i 120 kg letećeg pepela/m³), “Picasso“ toranj u Madridu, visok 171 m, veliki most “East Bridge“ između ostrva u Danskoj, “Puylaurent” jedna od najvećih lučnih brana u Francuskoj (količina pepela upotrebljena u celoj građevini iznosi 10.000 tona), brana “Planatovyssi” u Grčkoj, rashladni toranj termoelektrane 950 MW u Niederaussem, Nemačka, silosi za skladištenje letećeg pepela termoelektrana “Genk-Langerlo“, Belgija, skladište nafte, British Petrol Harding Gravity Base Structure, Engleska, “Burdž Kalifa“, Dubaji (Najviša zgrada na svetu 830 m), međunarodni rečni terminal “Norfolk” u SAD-u, brana “Siergrist”, Pensilvanija, SAD [123].



Sl. 88 Standardna primena elektrofilterskog pepela u SAD (u %) [123]

Primena pepela u Republici Srbiji, u građevinske svrhe koristi "samo" 2,7 % od ukupno 6 miliona tona, koliko se godišnje proizvede u našoj zemlji. Upotrebljava se samo u industriji cementa, a trenutno se ni jedna deonica puta ne gradi, iako bi njegovo korišćenje moglo doprineti uštedama u izgradnji donjih slojeva puta za oko 30 do 80 %. Rađeno je nekoliko probnih deonica (sedamdesetih i osamdesetih godina) na putevima u Obrenovacu, na trasi puta Lazarevac-Ibarski put, ulice na Banovom brdu; saobraćajnice u krugu Rudarskog instituta u Beogradu, na putevima u okolini pepelišta u TE "Kostolac" u Kostolcu. U 2007 godini JP "Putevi Srbije" finansirali su istraživačko-razvojni projekat "Elektrofilterski pepeo i šljaka iz termoelektrana Srbije kao putnograđevinski materijal". Istraživanja su izvršena u saradnji sa firmom "Geotehnika" iz Praga, Republika Češka po evropskim standardima [124].

Kao zaključak, neophodno je reći da bi se u Republici Srbiji, elektrofilterski pepeo i šljaka upotrebljavali u većim količinama u građevinarstvu, putogradnji i kao sirovina za proizvodnju građevinskog materijala, potrebno je obezbediti odgovarajuću zakonsku regulativu i standarde usaglašene sa propisima EU o korišćenju sekundarnih energetske proizvoda (elektrofilterskog pepela, šljake i jalovine) iz termoelektrana, metalurških i rudarskih postrojenja.

14. Parametri kvaliteta otpadnih voda i recikliranje

Poslednjih godina, iz ekoloških razloga, načinjeni su pozitivni koraci kod realizacije procesa bojenja i štampanja tekstila. Mnogi postupci, koji su se ranije masovno primenjivali, zabranjeni su ili se danas samo ograničeno izvode i primenjuju. Zabranjena je upotreba nekih pomoćnih sredstava i boja, a istovremeno se razvijaju novi tipovi boja s povoljnijim ekološkim svojstvima. Poseban problem su boje koje sadrže jone teških metala ili se primenjuju soli teških metala u naknadnim obradama posle bojenja [125-127].

Pri utvrđivanju stepena zagađenosti otpadnih voda, posebna pažnja se posvećuje ukupnom sadržaju organskih materija, pre svega onih, koje se brzo mikrobiološki razgrađuju.

U tabeli 49 prikazani su rezultati koji definišu sadržaj organskih materija u vodi pre i posle obezbojavanja, tj. adsorpcije na modifikovani pepeo. Primećuje se da parametri HPK i BPK₅ značajno gube svoje početne vrednosti vezane za obojenu otpadnu vodu i da se posle obrade snižavaju 4,4 do 16 puta, respektivno. Dakle, adsorpcija boje DB85 na modifikovani pepeo bila je uspešna i u ovom pogledu. Ove vrednosti posle tretiranja, dovoljne su da se voda može bezbedno ispustiti ili vratiti u proizvodnju kao reciklirana (HPK 78,9 < maks. 100; BPK₅ 24,7 < maks. 25) [125-127].

Prečišćavanje je izvedeno prema modelima I - III, koji su detaljno opisani u narednom delu teksta, a odnose se na predloge za industrijsko prečišćavanje obojenih otpadnih voda tekstilne industrije. U konkretnom slučaju, ovi modeli su osmišljeni na osnovu realizovanih laboratorijskih proba na laboratorijskim uređajima, te predstavljaju njihove verne kopije. Rezultati iz tabele 49 potiču od analiza izvedenih laboratorijskih proba prečišćavanja. Takođe, treba istaći da je izvršena i provera kvaliteta prečišćene vode posle bojenja reaktivnim bojama, crvena i plava, kao i posle bojenja direktnom crvenom, i utvrđeno je da se postižu slični rezultati, tj. brojne vrednosti relevantnih parametara dozvoljavaju ponovnu upotrebu i ovih voda u industriji tekstila. Njihovi rezultati nisu prikazani zbog opterećenja teksta podacima sličnog karaktera.

Treba napomenuti da su dobijeni rezultati, HPK i BPK, proizvod kombinacije hemijskih i biohemijskih reakcija. Oni nemaju strog i nedvosmislen karakter koji nastaje, npr. iz jednog jasno definisanog hemijskog procesa. Ipak, rezultati pružaju indicaciju iz koje se može proceniti kvalitet vode. Na istraživanju može da utiče prisustvo raznih supstanci koje su toksične za mikroorganizme, npr. bakterije, toksični metali ili slobodni hlor, koji inhibiraju biohemijsku oksidaciju. Prisustvo algi ili mikroorganizama, koji izazivaju nitrifikaciju, može da proizvede izuzetno visoke vrednosti.

Dobijeni rezultati su u skladu sa navodima Sl. glasnik RS br. 67/11, 48/12, tj. „Uredbe o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje“ gde su predstavljeni podaci za otpadnu vodu čije zagađenje prvenstveno potiče od komercijalnog i industrijskog tretmana i prerade tekstilnih materijala i niti/prediva kao i od obrade tekstila, tab 50.

Tab. 49 Rezultati istraživanja HPK i BPK₅ otpadne vode u režimu dekolorizacije

Uslovi adsorpcije	Parametar istraživanja	Otpadna voda posle tretiranja mg O ₂ /dm ³			Sirova otpadna obojena voda mg O ₂ /dm ³
		*Model I	*Model II	*Model III	
2 g adsorbent, 20°C, 60 min	HPK	138,9	120,8	105,2	388,3
	BPK ₅	28,1	22,1	20,3	280,0
	pH	7,9	7,8	7,5	9,8
4 g adsorbent, 20°C, 60 min	HPK	125,5	100,6	90,5	388,3
	BPK ₅	24,0	20,0	18,1	280,0
	pH	7,6	7,4	7,3	9,8
6 g adsorbent, 20°C, 60 min	HPK	123,7	98,4	88,6	388,3
	BPK ₅	23,5	19,5	17,3	280,0
	pH	7,5	7,4	7,2	9,8

* - Modeli su detaljno obrazloženi u tekstu koji sledi.

Tab. 50 Granične vrednosti emisije otpadnih voda iz postrojenja i pogona za preradu i proizvodnju tekstila na mestu ispuštanja u površinske vode^(I)

Parametar	Jedinica mere	Granična vrednost emisije ^(II)
Temperatura	°C	30
pH	-	6,5 - 9
Biohemijska potrošnja kiseonika (BPK ₅)	mg O ₂ /dm ³	30
Hemijska potrošnja kiseonika (HPK)	mg O ₂ /dm ³	200

^(I) Ove granične vrednosti emisije se ne primenjuju na otpadnu vodu:

1) od ispiranja sirove vune, 2) iz oblasti fotografske prerade i galvanizacije (kao što je proizvodnja štamparskih šablona i cilindara za utiskivanje), 3) iz hemijskog suvog čišćenja tekstila gde se koriste rastvarači sa halogenovanim ugljovodonicima, 4) iz postrojenja za tretman procesnih voda i iz posrednih sistema za hlađenje.

^(II) Vrednosti se odnose na 2-časovni uzorak.

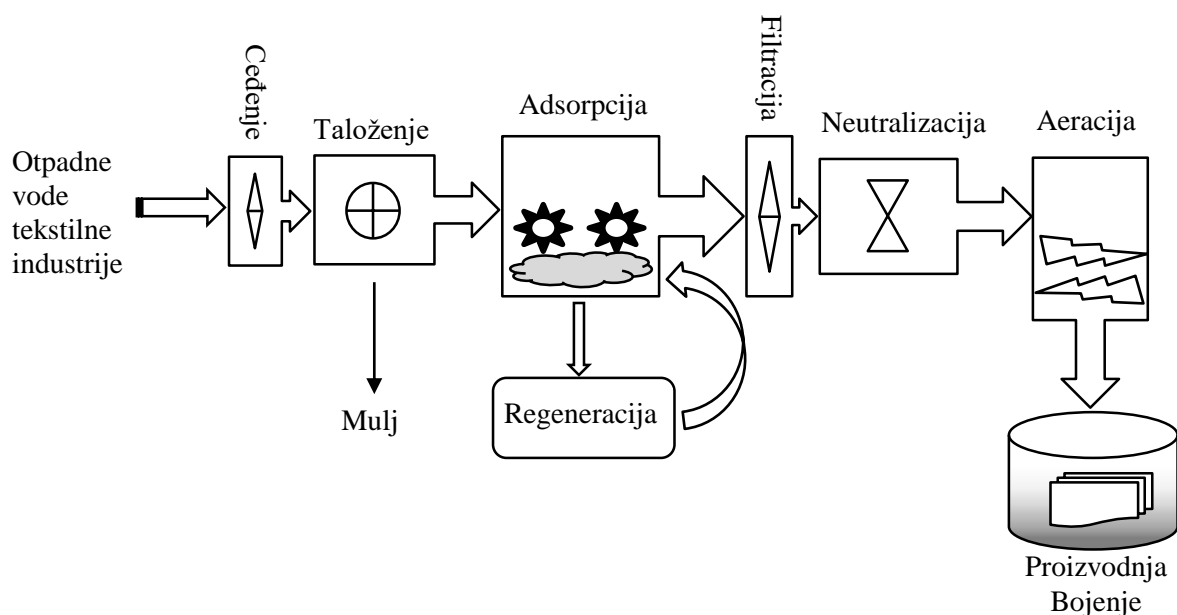
U novije vreme, zbog nedostatka vode, treba razmotriti regeneraciju otpadne vode. Ponovna upotreba prečišćene vode posle adsorpcije boje na modifikovanom pepelu, može da bude izvodljiva, uz nekoliko navoda koji su bitni kod odlučivanja. Odabrane boje, direktna i reaktivna se masovno koriste zbog svojih efekata koje proizvode na tekstilu (čista i sjajna nijansa, jasan ton, briljantnost obojenja i sl.), ali s njima uvek ima problema, sa ekološkog stanovišta.

Kod prečišćavanja vode za ponovno korišćenje u tehnološkim procesima oplemenjivanja tekstila treba voditi računa o sugerisanim vrednostima kvaliteta vode koji će osigurati kvalitetan proces oplemenjivanja. Prečišćena voda iz ovog istraživanja, je vizuelno bezbojna, bez mirisa, pH je oko 7,5, tvrdoća je ispod 6°DH, HPK i BPS su ispod 100 (50) mg O₂/dm³, lebdeće materije vizuelno nisu prisutne, što su parametri koji je kvalifikuju za ponovnu upotrebu. Dakle, na osnovu ovoga ponovna upotreba ovakve vode bi se mogla izvesti u procesu bojenja pamučnog tekstila, odakle je i potekla. Na primer, standardi za zagađivače vode u Nemačkoj (za ispustanje u vodotokove) imaju gornje granice za HPK i BPK od 160 i 25 mg O₂/dm³, respektivno [127].

Ovo je u skladu sa činjenicama da kod izbora metode prečišćavanja treba voditi računa o zahtevanom kvalitetu vode i ekonomskoj opravdanosti koja je najčešće kritičan faktor u industrijskoj primeni. Zbog toga se za ponovno korišćenje vode u tehnološkim procesima oplemenjivanja tekstila daje prednost fizičko-hemijskim metodama, pored kojih adsorpcija zauzima značajno mesto. U prilog ide i informacija da osim efikasnosti i ekonomske opravdanosti kod izbora metode treba paziti da ne dođe do dodatnog opterećenja vode razgradljivim produktima hemikalija koje su trebale biti uklonjene ili sredstvima korišćenim za prečišćavanje. Zbog toga se pri biranju metode prečišćavanja, a posebno kod obezbojavanja otpadnih voda, prednost daje fizičnim postupcima, što opet potvrđuje adsorpciju kao metodu izbora.

Predložene šeme modela za prečišćavanje, koji bi mogli da zažive u industriji, izgledali bi kao na slikama 89 do 91.

Predložena tehnologije prečišćenja, sl. 89, predviđa primenu nekoliko postupaka, tu je prvo ceđenje, pa taloženje, sledi adsorpcija, filtracija, na kraju neutralizacija sa završnom aeracijom. Otpadna voda, koja sadrži boju, dolazi prvo u deo u kome se odigrava ceđenje, gde se se postiže uklanjanje čvrstih nečistoća koje mogu izazvati probleme u radu pojedinih delova opreme, negativno uticati na efikasnost tretmana koji slede ili otežati njihovu primenu. Za ceđenje se najčešće upotrebljavaju rešetke i sita. Efikasnost operacije ceđenja zavisi od veličine otvora na rešetki, obično, finom ceđenju prethodi grubo, odnosno srednje ceđenje, u cilju zaštite.



Sl. 89 Šematski prikaz modela I - industrijsko prečišćavanje obojene otpadne vode modifikovanim pepelom

Taloženje, se koriste za uklanjanje sitnih suspendovanih čestica iz otpadne vode. Za svaku vodu mora se eksperimentalno odrediti brzina taloženja suspendovanih čestica. Usled dejstva gravitacije, čvrste čestice sa većom gustinom od tečnosti talože se na dnu uređaja. Otpadne vode treba dovesti u stanje mirovanja ili male brzine proticanja, da bi moglo doći do taloženja. Mulj se sa dna taložnika uklanja na razne načine (periodično ili kontinualno).

Adsorpcija se vrši u uređaju opremljenim rotacionim delom za mešanje koji je neophodan da homogenizuje i ubrza adsorpciju boje za pepeo. Rotacioni kontaktor se sastoji od niza poluzatvorenih i otvorenih zahvatnih diskova koji su učvršćeni na horizontalnoj osovinu. Diskovi su napravljeni od lakih materijala, kao što je tvrda plastika, aluminijum, itd.. Obojena otpadna voda pada na poluzatvorene zahvatne diskove, okreće osovinu a otvoreni diskovi (lopatice) vrše mešanje smeše otpadna voda + modifikovani leteći pepeo. U slučaju potrebe, okretanje može da se pomogne električnom strujom.

Takođe, umesto predloženog rotacionog dela može se upotrebiti ultrazvučna energija za mešanje, homogenizaciju i pospešivanje adsorpcije. Pored toga, ultrazvučna tehnologija može da razgradi hemijske zagađivače, naročito teško razgradljive organske zagađivače u vodi - boje. Usled intenzivnih ultrazvučnih oscilacija deo organske materije u otpadnoj vodi se pretvara u male organske molekule razaranjem hemijskih veza. Adsorpcijske čestice mogu da se vremenom regenerišu i opet uvedu u sistem. Adsorpcijske izoterme određuju efekat i krajnju koncentraciju koja se može postići u zadatim uslovima.

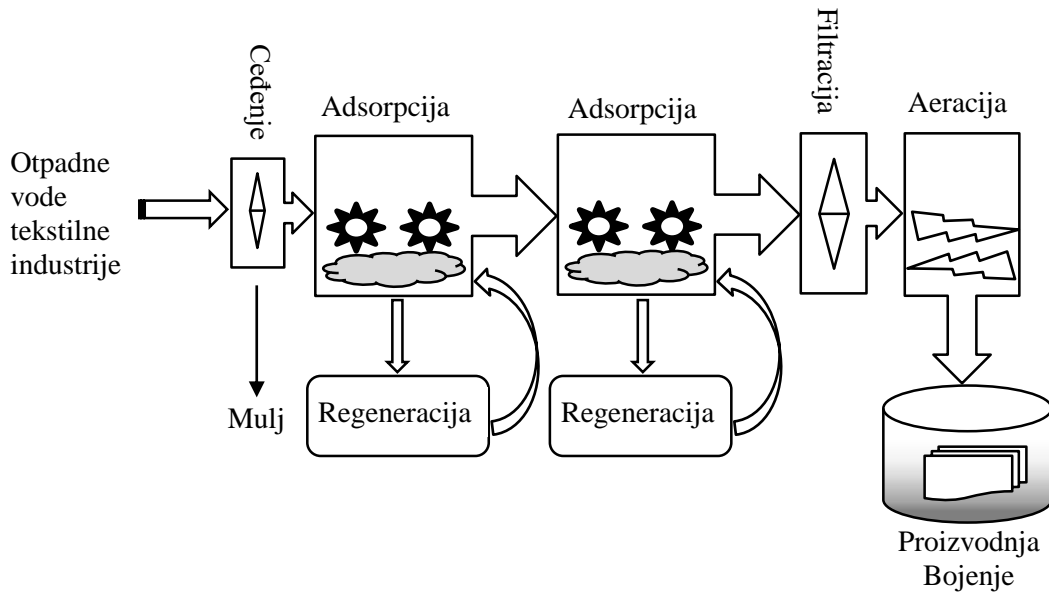
U nastavku sledi filtracija kojom se izdvajaju zaostale suspendovane čestice iz prethodne faze. Javlja se kao međufaza prečišćavanja, ili se primenjuje posle drugih metoda mehaničkog prečišćavanja. Predlaže se površinska filtracija koja se odvija kroz membrane načinjene od različitih filter medija. Takođe, može da bude upotrebljena i dubinska filtracija, koja se obično realizuje primenom peščanih filtera, kojim se uklanjaju npr. i teški metali.

Većina otpadnih voda ne zadovoljava dozvoljene vrednosti pH, pa se zbog toga mora neutralisati, tj. pH vrednost se mora dovesti u opseg 6-8. Kisele otpadne vode mogu da se neutrališu alkalnim sredstvima: krečom (Ca(OH)_2), krečnjakom (CaCO_3), amonijakom, natrijum hidroksidom, natrijum karbonatom. Neutralizacija se vrši dodavanjem alkalnih materija u otpadnu vodu, ili filtracijom otpadne vode kroz usitnjene karbonatne materije, npr. krečnjak. Kako se ovde radi o alkalnim otpadnim vodama, neutralizacija se izvodi kiselim sredstvima: sumpornom kiselinom, hlorovodoničnom kiselinom, CO_2 i sličnim materijama.

Na kraju se šema završava postupkom aeracije vode gde dolazi do rastvaranja kiseonika iz vazduha u vodi i odstranjivanja rastvorenih gasovitih materija iz vode, koje nisu prisutne u vazduhu. Da bi se dobila što veća površina kontakta vode i vazduha i da bi voda u svim slojevima dobila istu količinu vazduha, preporučuje se da se aeracija izvede raspršivanjem otpadne vode u sitne kapljice, a može se primeniti i uvođenje vazduha u vodu u vidu sitnih mehurića.

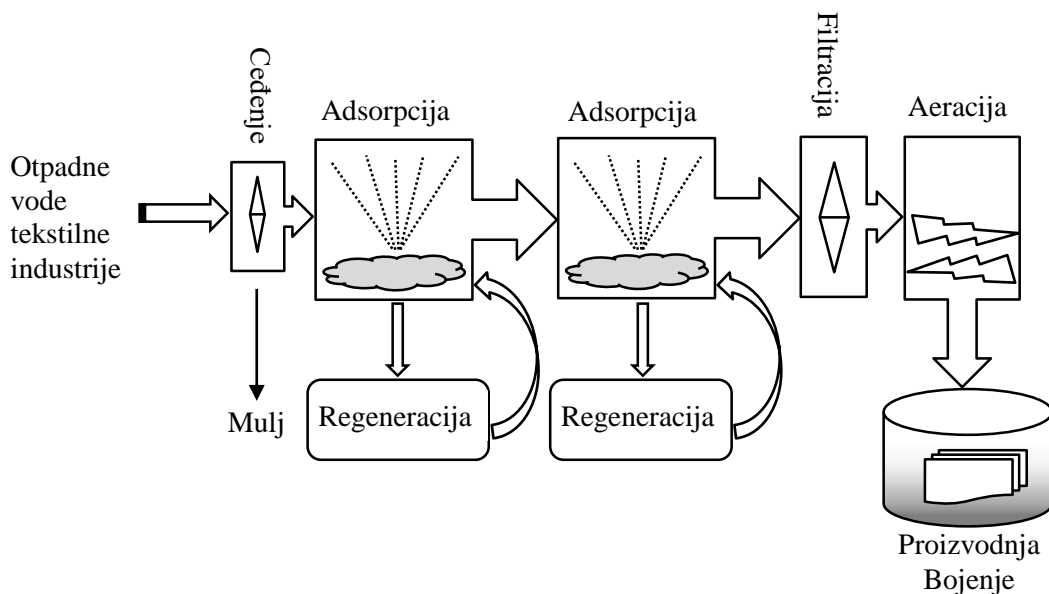
Krajnji proizvodi gotovo svih procesa prečišćavanja otpadnih voda su, s jedne strane, prečišćena voda, koja se može dalje koristiti u druge procese ili u druge svrhe, ili slati u recipijente (prijemnike): vodotokove, jezera, mora, a s druge, mulj, koji ide na dalju obradu i krajnje odlagalište. Mulj se obično sastoji od nečistoća koje su se nataložile prilikom pojedinih postupaka, a dalje postupanje sa organskim muljevima može da obuhvati npr. vrenje, sagorevanje, pošto se prethodno osuše ili izlaganje oksidaciji kiseonikom na povišenoj temperaturi i pritisku, a zatim deponovanje.

Slika 90, predstavlja izmenjenu šemu prečišćavanja (model II), nema postupka taloženja i neutralizacije, ali zato je tu još jedna adsorpcija, kao dodatak. Dakle, kada se duplira postupak adsorpcije, nema potrebe za taloženjem ili neutralizacijom. Ostatak postupaka i procedura identični su modelu I.



Sl. 90 Šematski prikaz modela II - industrijsko prečišćavanje obojene otpadne vode modifikovanim pepelom

Šematski prikaz modela III, sl. 91, prikazuje postupke prečišćavanja adsorpcijom uz primenu ultrazvuka u reaktorima sa obojenom vodom i modifikovanim pepelom. Radi se o primeni dodatnog izvora energije koji može da pospeši proces adsorpcije bez primene mehaničke energije mešanja. Dakle, ostaje sve identično šemi II izuzev što je umesto mehaničkog mešanja u reaktorima primenjen ultrazvuk, 200 kHz.



Sl. 91 Šematski prikaz modela III - industrijsko prečišćavanje obojene otpadne vode modifikovanim pepelom

Potreba za reciklažom tekstilnog efluenta, koja je predložena ovim istraživanjima, nalazi svoje uporište, u prvom redu, u ekonomskim razlozima (veliki gubici sirovina, troškovi upravljanja efluentom, a kao posledica skuplji proizvod), zatim u potrebi za vodom (stalni rast potrošnje vode, kao i cena nabavke, prerade i upotrebe vode) i, na kraju, u zakonskoj regulativi (ograničenja sastava i količine ispusta efluenta). U konkretnom slučaju, primenom različitih tehnika i postupaka (mehaničkih, fizičkih i hemijskih metoda), propuštajući efluent kroz nekoliko nivoa, moguće je dobiti dovoljno čistu vodu (vodu željenih karakteristika) za ponovnu upotrebu u tekstilnoj fabrici za bojenje tekstila.

Sa recikliranom vodom dobijenom posle prečišćavanja u laboratorijskim razmerima, izvedeni su eksperimenti bojenja pamučnih tkanina. Uočene su male razlike u boji obojenih uzoraka u odnosu na uzorke obojene u regularnim uslovima – svežom vodom.

Iz ovih se eksperimenata može zaključiti da je ponovna upotreba vode prečišćene prema predloženim modelima I do III moguća, uz opciju da je neophodno njeno dodatno omekšavanje i eventualna korekcija receptura za bojenje u svetlijim nijansama.

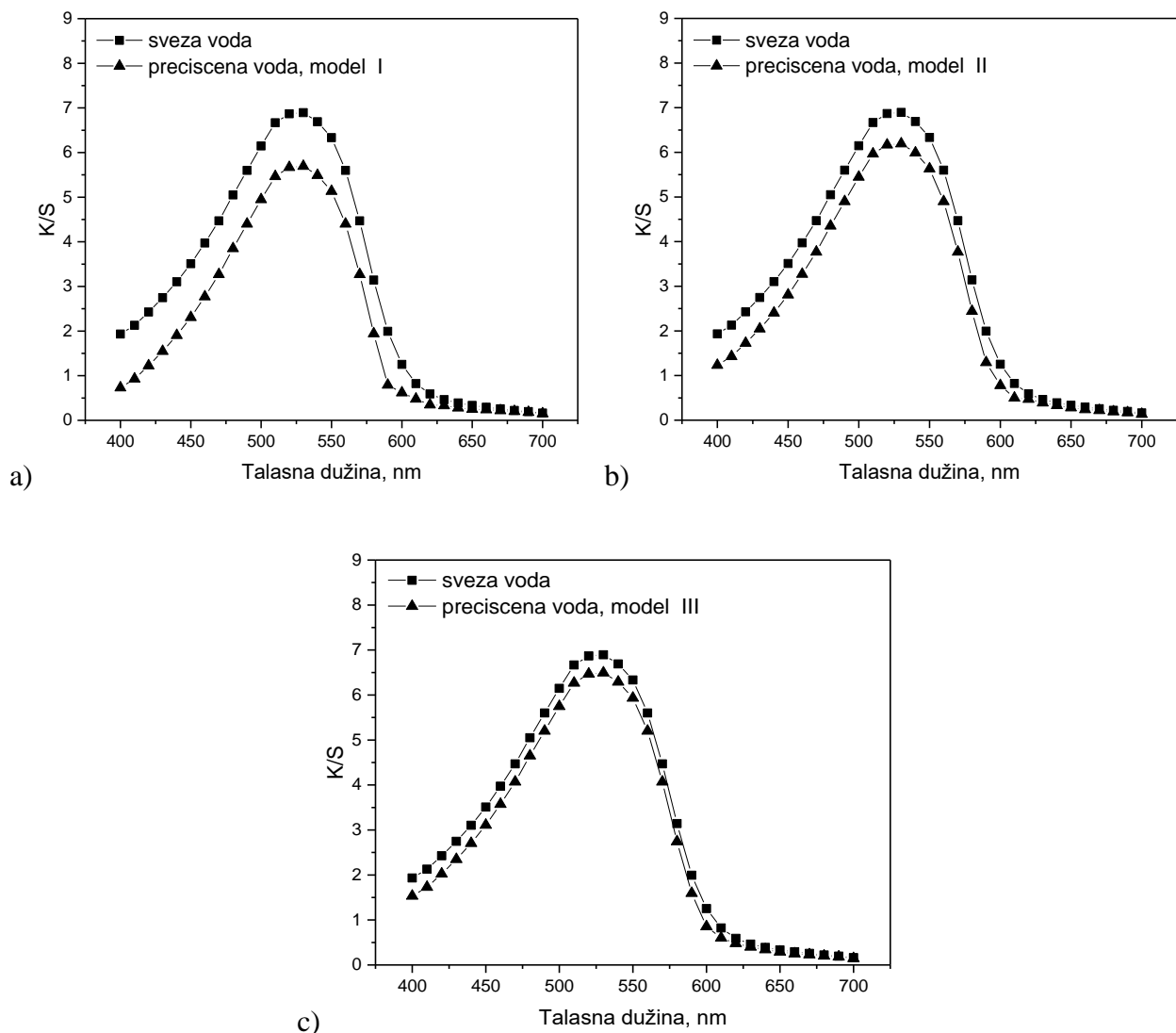
Predloženi postupak je prikladna i robusna tehnologija za prečišćavanje otpadnih voda koje sadrže boje iz industrije tekstilnog oplemenjivanja. Može se upotrebiti direktno za otpadne vode tekstilne industrije, ali i kao faza "poliranja". Moguće je postići visok stepen obezbojenja i odstranjivanja drugih nečistoća, zbog čega se prečišćena voda može opet upotrebiti u procesima pranja i ispiranja.

Kada je u pitanju bojivost tekstila, tj. vizualni doživljaj površine, rezultati refleksione spektroskopije mogu dati određena tumačenja i objašnjenja na osnovu zavisnosti refleksije i/ili parametra K/S od talasne dužine u vidljivoj oblasti svetlosti za obojeni tekstil upotrebom regenerisane vode. Po pravilu, tekstilni uzorak koji ima najviše vrednosti refleksije, pokazuje najmanje vrednosti za parametar K/S, što govori o njegovoj svetlijoj nijansi u odnosu na uzorak koji ima manje vrednosti refleksije i veće vrednosti K/S, za jednu istu boju.

Sa dijagrama K/S prema talasna dužina, sl. 92-94, za pamučnu tkaninu, može se videti da se, po pravilu, bojenjem tekstila uz pomoć rekuperisane (ponovno upotrebijene prečišćene vode) vode, dobijaju nijanse obojenja koje su skoro identične obojenjima koja potiču od klasičnog bojenja (u prisustvu nove, sveže vode). Dakle, standardnim, klasičnim bojenjem, postignuta je veća koncentracija boje na tekstilnom supstratu pa je na spektralnim dijagramima, kriva od uobičajenog bojenja iznad krivih koje definišu bojenje u prisustvu rekuperisane vode prema modelima I, II i III.

Površina iznad krive u relaciji K/S : Talasna dužina, predstavlja reflektovanu svetlosnu energiju, a površina ispod krive apsorbirani deo svetlosne energije. Prema ovim dijagramima, npr. sa slike 92, maksimalna apsorpcija zračenja obojenih uzoraka dešava se na talasnim dužinama od 525 nm, što odgovara plavo-zelenoj boji svetlosti (komplementarna boja), dok maksimalna refleksija u opsegu 650 - 675 nm svedoči o crvenoj reflektovanoj boji svetlosti (boja koja se vidi - boja uzorka).

Ovo važi za sve dijagrame sa slike 92, tj. pod a), b) i c). Prisutne razlike u intenzitetu krivih odnose se na rastojanje između spektralnih krivih za klasično bojenje i bojenje sa prečišćenom vodom. Kriva sa klasičnog bojenje tekstila je uvek iznad krivih posle prečišćavanja po modelima I, II ili III, što znači da je više boje vezano za vlakno posle klasičnog bojenja, tj. veća je tzv. jačina obojenja.



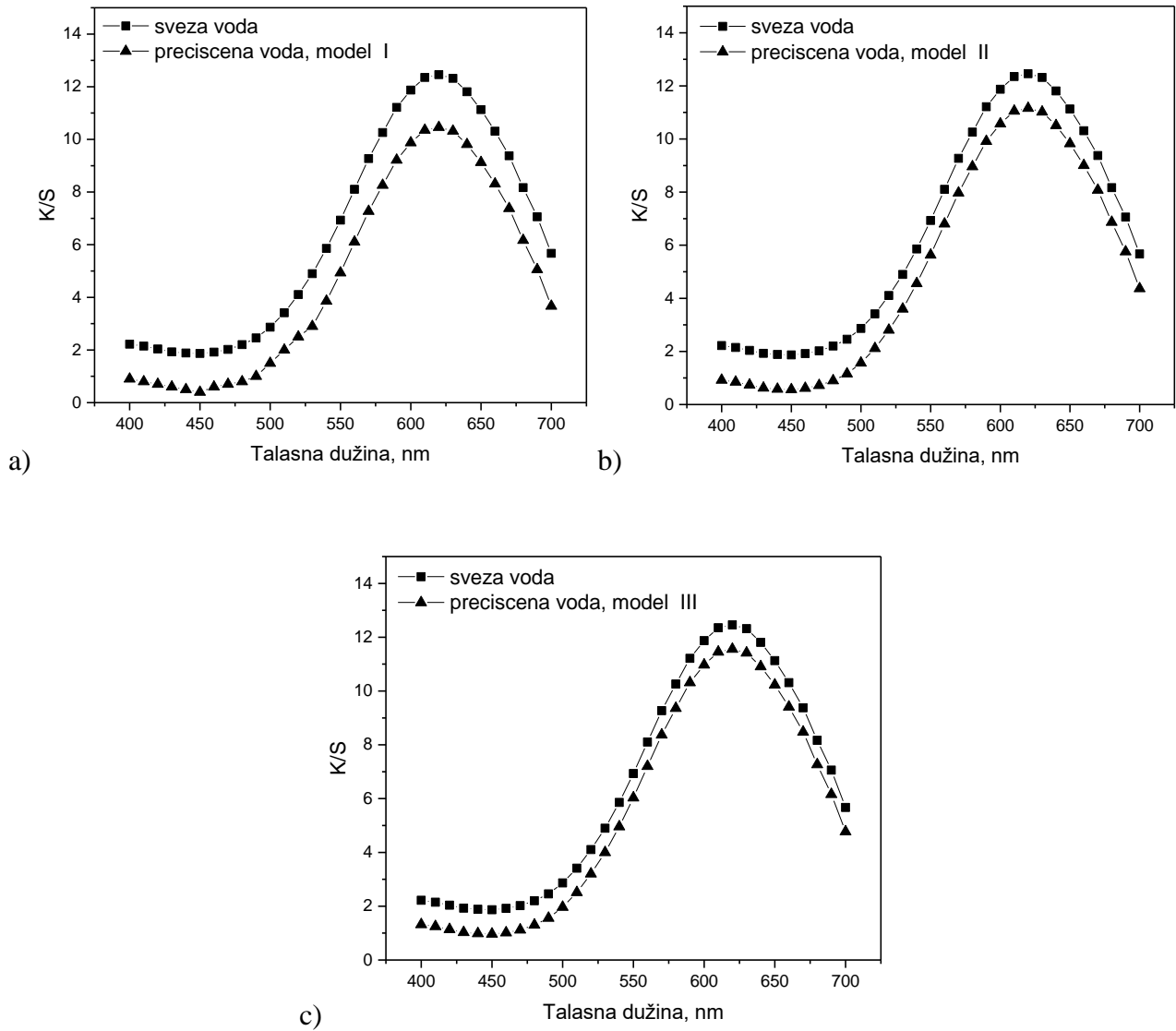
Sl. 92 Jačina obojenja pamučne tkanine obojene direktnom crvenom bojom u rastvorima sa svežom i recikliranom vodom (a) model I (b) model II (c) model III

Zaključuje se da se više boje adsorbuje, veže i ostaje na tekstilu posle bojenja svežom vodom u odnosu na prečišćenu i ponovno upotrebljenu. Slični oblici krivih sa dijagrama slike 92 potvrđuju da se radi o istom obojenju, tj. istoj nijansi na tekstilu. Najpribližniji rezultat, tj. obojenje na tekstilu vrlo slično onom koje se postiže standardnim bojenjem pokazuje bojenje posle prečišćavanja prema modelu III. Razlike u obojenjima tekstila su minimalne i prihvatljive, tj. nalaze se u granicama dozvoljenog odstupanja.

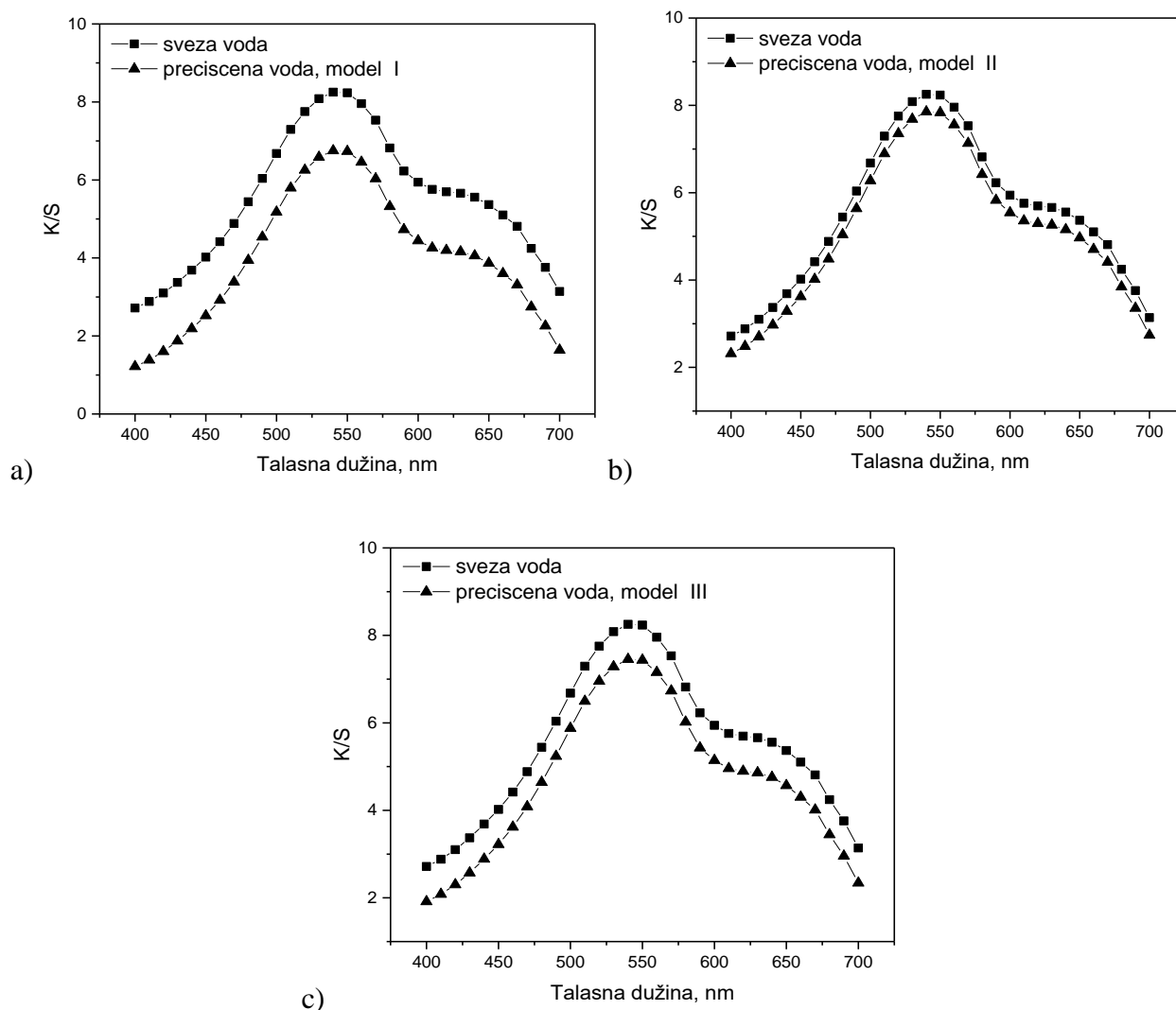
Slično je i sa rezultatima bojenja tekstila plavom bojom, prikazanim na sl. 93, gde se takođe vide izvesne razlike u obojenjima. I ovde se maksimumi apsorpcije (sa dijagrama K/S) javljaju na talasnim dužinama koje govore o plavoj nijansi obojenosti pamučnog tekstila. Naime, najveća apsorpcija je na talasnoj dužini od oko 625 nm, dok je najveća refleksija na oko 450 nm. Reflektovana boja, koja sa tekstila dolazi do naših očiju, je plava i to u opsegu zračenja na oko 450 nm, dok njena komplementarna boja – žuta do narandžasta, apsorbuje na oko 625 nm. I ovde je bojenje sa prečišćenom vodom prema šemi III donelo najbolji rezultat, tj. obojenje tekstila je u tom slučaju najpribližnije obojenju posle klasičnog bojenja.

Kada se radi o bojenju tekstila mešavinom direktne boja plave i direktne crvene, primećuje se vrlo sličan rezultat što se registruje preko slike 94, tj. dijagramima pod a), b) i c). Obojenje tekstila posle bojenja je ljubičasta, to je svetlost koja se reflektuje i koju vidimo kao ljubičastu na talasnoj dužini od oko 400 nm. Spektar boje svetlosti koja se apsorbuje (komplementarna boja) tom prilikom je žuto-zelena i ona ima svoj maksimum na talasnoj dužini 550-560 nm. Odnosno, sa slike 94, maksimum krive apsorpcije je na talasnoj dužini 550-560 nm (žuto-zelena), dok minimum govori o refleksiji i to je sa ove slike na talasnoj dužini od 400 nm - ljubičasta.

Preme rezultatima, najboljim se pokazala primena reciklirane vode posle adsorpcije prema modelu II. Za razliku od prethodnih slučajeva, kod bojenja mešavinom boja, primena ultrazvuka nije dala najbolji rezultat u bojenju pamučnog tekstila, pobeđu je odnelo mehaničko mešanje. Ovo se povezuje sa mogućom pojavom problema prilikom adsorpcije molekula dve ili više različitih boja u unutrašnjost i spoljašnjost čestica pepela pod dejstvom ultrazvuka, zbog uspostavljanja jačih interakcija i agregiranja, eventualno pojave dodatnih hidrofobnih interakcija između molekula različitih boja, odnosno njihovih funkcionalnih grupa zbog ultrazvučnih interakcija i sl..



Sl. 93 Jačina obojenja pamučne tkanine obojene direktnom plavom bojom u rastvorima sa svežom i recikliranom vodom (a) model I (b) model II (c) model III



Sl. 94 Jačina obojenja pamučne tkanine obojene mešavinom direktne crvene i direktne plave boje u rastvorima sa svežom i recikliranom vodom (a) model I (b) model II (c) model III

U procesima tekstilne tehnologije, obojenje identičnih tekstilnih supstrata istim bojama, može dovesti do značajnih i neprihvatljivih razlika u obojenju, koje, u konkretnom slučaju, proizilaze od ponovno upotrebene prečišćene vode u procesu bojenja. U tom smislu se utvrđuju granice tolerancije prihvatljivosti, uzimajući u obzir ukupne razlike u obojenju, ΔE^* , dobijene na temelju poređenja odabranih uzoraka sa utvrđenim standardom, ali i razlike pojedinačnih parametara obojenja, Δa^* , Δb^* , ΔL^* , ΔC^* , ΔH^* istraživane u CIEL*^a*^b* prostoru boje.

Granice tolerancije [128], utvrđuju se u odnosu na vrstu i traženi kvalitet proizvoda. Tako npr. dogovorene granice odstupanja za tekstil su: $\Delta L^* = 0 - 1,2$; $\Delta H^* = 0 - 0,5$; $\Delta C^* = 0 - 0,8$; $\Delta E^* = 0 - 1,0$ [128]. Međutim, za određene boje na koje ljudsko oko nije dovoljno osetljivo (npr. žuta), dogovorene su sledeće granice tolerancije: $\Delta L^* = 1,2 - 2,0$; $\Delta H^* = 0,5 - 0,8$; $\Delta C^* = 0,8 - 1,5$; $\Delta E^* = 1,0 - 2,0$.

Da bi se bliže ilustrovao opseg promena u postignutim nijansama, u tabelama 51-54 prikazane su vrednosti promene parametara CIEL*^a*^b* sistema za različita obojenja supstrata. Kao što se može videti iz podataka, svaka promena uslova bojenja dovodi do znatnog pomaka dubine nijanse i tona. Radi se o različitim komponentama obojenja - svetlina, ton, zasićenost i sl., za različite obrade i neobrađeni uzorak. U svim slučajevima postoje razlike u tzv. delta vrednostima parametara CIEL*^a*^b* sistema, koja se može ili ne može prihvatiti, zavisno od kriterijuma.

Promene u Δ vrednostima parametara CIEL*^a*^b* sistema su očekivane, tim pre što je referentni uzorak neobojena tkanina. Tabela 51, predstavlja rezultate dobijene posle bojenja tekstila na klasičan način, primenom sveže vode, dok tabele 52-54 donose rezultate posle bojenja pamuka primenom ponovno korišćene vodom posle prečišćavanja adsorpcijom na modifikovani pepeo.

Negativna razlika u svetlini ($-\Delta L$) u svim slučajevima, znači da je obojeni uzorak tamniji od referentnog (neobojeni) što je i očekivano, takođe, $+\Delta C$ znači da obojeni uzorak tekstila ima briljantniji ton. Δa^* , ili razlika na crveno-zelenoj koordinati, ima (+) vrednosti što znači više crvenog, a manje zelenog dok vrednosti sa (-) predznakom govore o manje crvenog a više zelenog tona obojenja. Vrednosti Δb^* , ili razlika na plavo-žutoj koordinati sa (-) predznakom, potvrđuju da nijansa ima manje žutog, više plavog tona u koordinatnom sistemu prostornog prikaza boje. ΔH^* , ili razlika u nijansi boje, ima negativnu vrednost, pa za plavi ton (obojeni tekstil) ovo znači da ima više zelenog u nijansi obojenja.

Različite vrednosti koje označavaju razliku u obojenju, $\Delta E_{KL} = 68,89$ (osvetljenje D65 10 Deg), za standardno bojenje je najveće a predstavlja razliku obojenog i neobojenog pamučnog uzorka. Drugi najbolji rezultat postiže se kod upotrebe ponovno korišćene vode iz šeme III (ultrazvučna adsorpcija) iznosi $\Delta E_{III} = 67,85$ (osvetljenje D65 10 Deg), takođe predstavlja razliku u obojenju neobojenog i obojenog tekstilnog uzorka. Ako se uzme razlika u promeni stepena obojenja, $\Delta E_{KL} - \Delta E_{III}$, tj. $68,89 - 67,85$, dolazi se do brojke 1,04, što spada u granicama dozvoljenog odstupanja, kada je u pitanju ovaj parametar.

Takođe, ako se analizira razlika u svetlini ΔL (osvetljenje D65 10 Deg) za dva pomenuta slučaja, $\Delta L_{KL} - \Delta L_{III}$, tj. $(-63,89) - (-62,91) = -0,98$, dobijeni rezultat je opet u granicama dozvoljenog odstupanja. Kod ΔC i ΔH (osvetljenje D65 10 Deg), situacija je sledeća: $\Delta C_{KL} - \Delta C_{III}$, tj. $21,61 - 21,31 = 0,3$; ili $\Delta H_{KL} - \Delta H_{III}$, tj. $(-14,04) - (-13,89) = -0,15$, što je opet u okviru granica dozvoljenog odstupanja za prihvatanje u komercijalne svrhe. Dakle, voda posle prečišćavanja prema modelu III je apsolutno indikovana za ponovnu upotrebu, tj. recikliranje. Vode iz modela I i II imaju rezultate vrlo bliske rezultatima modela III.

Kada se radi o bojenju crvenom i mešavinom cvena + plava, postignuti su slični rezultati, tj. kod crvene boje voda iz prečišćavanja po modelu III je apsolutno prihvatljiva kao i voda kod mešavine boja iz prečišćavanja po modelu II.

Kod obojenja koja potiču od reaktivnih boja, crvene i plave kao i njihove mešavine, dobijeni su slični rezultati koji prate direktne boje, tj. potvrđuju činjenicu da je model III najprihvatljiviji za najuspešnije prečišćavanje i ponovnu upotrebu reciklirane vode.

Tab. 51 Razlike u obojenju tkanine bojene direktnom plavom bojom (klasičan način) i nebojene tkanine

Vrsta osvetljenja	ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔC	ΔH
65 10 Deg	68,89	-63,89	-1,84	-25,70	21,61	-14,04
A 10 Deg	73,51	-66,66	-9,37	-29,53	26,03,0	-16,81
F2 10 Deg	72,82	-66,35	-0,73	-30,00	25,99	-15,00

Tab. 52 Razlike u obojenju tkanine bojene direktnom plavom bojom (ponovna upotreba vode - model I) i nebojene tkanine

Vrsta osvetljenja	ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔC	ΔH
65 10 Deg	63,39	-61,08	8,99	-14,40	13,64	-10,09
A 10 Deg	62,74	-61,17	5,03	-13,05	10,06	-9,72
F2 10 Deg	63,75	-61,44	6,82	-15,59	13,47	-10,39

Tab. 53 Razlike u obojenju tkanine bojene direktnom plavom bojom (ponovna upotreba vode - model II) i nebojene tkanine

Vrsta osvetljenja	ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔC	ΔH
65 10 Deg	65,12	-60,18	-0,22	-24,90	20,78	-13,71
A 10 Deg	68,89	-62,57	-7,71	-27,78	23,90	-16,12
F2 10 Deg	68,54	-62,21	0,26	-28,78	24,79	-14,63

Tab. 54 Razlike u obojenju tkanine direktnom plavom bojom (ponovna upotreba vode - model III) i nebojene tkanine

Vrsta osvetljenja	ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔC	ΔH
65 10 Deg	67,85	-62,91	-0,52	-25,43	21,31	-13,89
A 10 Deg	71,92	-65,45	8,33	-28,63	24,88	-16,44
F2 10 Deg	71,45	-65,08	0,10	-29,49	25,49	-14,83

ZAKLJUČAK

Danas je otpadna voda iz bojenja tekstila jedan od najvažnijih izvora zagađenja okoline sa karakterističnim visokim nivoom obojenosti, složenim sastavom, znatnim količinama, širokom rasprostranjenošću i teškom razgradnjom. Zbog opasnosti od otpadnih voda iz bojenja, mnoge zemlje su donele stroge standarde, ali izgleda da ni danas ne postoji uniformni standard.

Sa poboljšanjem propisa ekološke zaštite i porasta svesti o zaštiti okoline, zagađenje iz pogona za bojenje i štampanje izazvalo je mnogo pažnje a obrada otpadne vode iz bojenja je dospela u centar interesovanja. Prevencija i obrada otpadnih voda iz bojenja su komplementarni. Mogu da se koriste kako preventivne mere tako i razne metode kontrole otpada ili ponovna upotreba obrađene vode. To ne samo da će smanjiti potrošnju vode već će takođe efikasno smanjiti zagađenja od otpadnih voda iz štampanja i bojenja i postići održivi razvoj društva.

Konkretno istraživanje je pokazalo da primena adsorptivne metode može naći mesto u obradi obojenih otpadnih voda iz pamučne tekstilne industrije uz minimiziranje zagađivača. Ideja je bila pronaći adekvatan proces obrade radi zadovoljavajućeg recikliranja i ponovne upotrebe tekstilne otpadne vode.

Na osnovu dobijenih rezultata, može se reći da je modifikovani pepeo efikasan adsorbent za uklanjanje određenih boja iz vodenih rastvora, sa opravdanom tendencijom primene i u industrijskim uslovima.

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata može se zaključiti:

1. Optimizacija bojenja pamuka direktnom DB85 bojom, pokazala je uštedu u količini elektrolita, egalizatora i temperaturi bojenja.
2. Optimizacija bojenja pamuka direktnom DR79 bojom, imala je uštedu u količini elektrolita, egalizatora i antipenušavca kao i u temperaturi bojenja.
3. Optimizacija bojenja pamuka mešavinom direktnih boja DB85 + DR79, dala je uštedu u količini elektrolita, egalizatora, antipenušavca i temperaturi bojenja.
4. Optimizacija bojenja pamuka reaktivnom RB222 bojom, uslovlila je uštedu u količini elektrolita, alkalije, antipenušavca, egalizatora i temperaturi bojenja.
5. Optimizacija bojenja pamuka reaktivnom RR194 bojom, pokazala je uštedu u količini elektrolita, alkalije, antipenušavca, egalizatora i vremenu bojenja.

6. Optimizacija bojenja pamuka mešavinom reaktivnih boja RB222 + RR194, proizvela je uštedu u količini elektrolita, antipenušavca, egalizatora i vremenu bojenja.
7. Modifikacija nativnog letećeg pepela bila je uspešna u cilju dobijanja strukture podobnije za zadržavanje molekula boja fizičkim i/ili hemijskim interakcijama, tj radi postizanja zadovoljavajuće adsorpcijske moći.
8. Primenom rendgenske difraktometrije praha izvršena je fazna analiza adsorbenta, u analiziranom uzorku dominantnu fazu predstavlja kalcijum karbonat, a osim njega pronađeni su i grafit, kvarc i ugljenik.
9. Korišćeni modifikovani pepeo je relativno fino rasuti materijal sa heterogenim poroznim česticama, razuđenog oblika i forme, generalno, ispod 10 μm veličine. U unutrašnjosti većih čestica prisutne su izražene pukotine, šupljine i kanali koji predstavljaju osnovu mikroporoznosti materijala.
10. Prikazan FTIR spektar modifikovanog pepela ima karakteristične pikove koji definišu strukturu, tj. funkcionalne grupe korišćenog adsorbenta.
11. Veće razlike u adsorpciji boje, u funkciji pH rastvora, potvrđuju da je ovaj parametar od bitnijeg značaja za adsorpciju primenjenih boja. U konkretnom slučaju maksimum adsorpcije se javlja pri pH 2 – 3, za rastvor DB85, tj. u jako kiseljoj sredini.
12. Boja se brže adsorbuje na početku, a onda sporije do uspostavljanja ravnotežne koncentracije od 60 min, posle čega nema značajnijih promena u zaostaloj koncentraciji boje u rastvoru. Primetno je da se u svim slučajevima, sa trajanjem procesa adsorpcije, smanjuje koncentracija boje u rastvoru, posmatrano u odnosu na masu modifikovanog pepela, što je očekivano i to nešto intenzivnije kod viših početnih koncentracija boja.
13. Procenat uklonjene boje je smanjen sa povećanjem početne koncentracije boja u rastvoru, što se objašnjava činjenicom da stepen adsorpcije opada sa porastom početne koncentracije boje.
14. Količina adsorbovane boje, po jedinici mase modifikovanog pepela, povećava se sa dužinom trajanja procesa adsorpcije. Viša temperatura donosi nešto bolje rezultate u svim slučajevima ali generalno uticaj temperature na adsorpciju nije značajan, jer se radi o neznatnim promenama, što je posebno izraženo kod najmanje i najveće količine adsorbenta.
15. Povećanjem početne koncentracije boje, smanjuje se iscrpljenje boje u svim slučajevima, iako se stvarni iznos boje, adsorbovane po jedinici mase modifikovanog pepela, povećava sa povećanjem početne koncentracije. Smanjenje iscrpljenja boje sa povećanjem početne koncentracije je prividno, jer povećanje početne koncentracije boje uslovljava da ona više zaostaje u porama modifikovanog pepela, u poređenju sa nižim vrednostima početnih koncentracija.
16. Veća količina adsorbenta više veže boje za sebe, dok temperatura, pri tome, ne igra veću ulogu.

17. *Langmuir*-ova jednačina, tj. model obezbeđuje vrlo dobar opis eksperimentalnih podataka ($R^2 = 0,98 - 0,99$). Maksimalna količina adsorbata koja može da se veže za adsorbent kao i slobodna energija adsorpcije delom rastu sa povišenjem temperature i količine modifikovanog pepela. Parametar R_L potvrđuje da je *Langmuir*-ova izoterma pogodna ($0 < R_L < 1$). Sa porastom temperature adsorpcije ova konstanta uglavnom opada, sa količinom adsorbenta, vrednosti R_L proporcionalno opadaju.
18. *Freundlich*-ova jednačina dokazuje da ovaj model može da obezbedi dovoljan opis eksperimentalnih podataka, tek za nijansu slabije od *Langmuir*-ovog modela. Koeficijent determinacije se u svim slučajevima kretao u granicama od 0,96 - 0,99. *Freundlich*-ova konstanta K_F ukazuju na slabije upijanje direktne boje i manji adsorpcioni kapacitet primenjenog adsorbenta, posebno na nižim temperaturama. Vrednosti K_F rastu sa porastom temperature i povećanjem količine adsorbenta. Druga *Freundlich*-ova konstanta, n , pokazuju da se boja dobro adsorbuje pri svim istraživanim uslovima, a najbolje pri većim količinama adsorbenta. Parametar n raste sa porastom količine adsorbenta i povišenjem temperature.
19. *Jovanovic*-ev model donosi rezultate sa dosta slabijom funkcionalnošću promenljivih, ($R^2 = 0,69 - 0,83$), mnogo nižom nego kod *Langmuir*-ovog i *Freundlich*-ovog modela. Na osnovu toga, može se zaključiti da ima bočnih interakcija u monosloju koji pokriva površinu adsorbenta, kao i da pored mehaničkih kontakata između adsorbovanih i desorbovanih molekula ima i hemijskih interakcija.
20. “*trial-and-error*” nelinearna metoda regresije *Jovanovic*-evog modela upotrebljena za opis adsorpcije, dala je odlične rezultate, tj. nelinearni model odlično prati eksperiment i valjano opisuje adsorpciju boje na modifikovani pepeo.
21. *Halsey*-ev model daje relativno visoku funkcionalnost promenljivih, slično kao kod *Langmuir*-ovog i *Freundlich*-ovog modela, $R^2 = 0,96 - 0,99$. *Halsey*-eva izotermna konstanta, K_H (adsorpcioni kapacitet) raste sa temperaturom a opada sa količinom adsorbenta. S druge strane, empirijska konstanta, n_H (intenzitet adsorpcije) kaže da je adsorpcija uglavnom intenzivnija na nižim temperaturama kao i pri većim upotrebljenim količinama adsorbenta.
22. Kinetički model pseudo prvog reda nije primenljiv za opisivanje toka adsorpcije jer postoji značajno rasipanje oko idealne krive. Nelinearni model pseudo prvog reda je postigao bolje rezultate, $q_{t,exp}$ i $q_{t,izr}$ se dovoljno dobro poklapaju (veoma slični rezultati) što nije slučaj kod linearnog modela.
23. Kinetika adsorpcije boje na adsorbent se dovoljno dobro opisuje modelom pseudo-drugog reda, $R^2 = 0,96 - 0,99$, razlike između parametara $q_{e,izr}$ i $q_{e,exp}$ su vrlo male, u nekim slučajevima i ne postoje.

24. Kinetika adsorpcije boje na adsorbent preko *Weber&Morris-ovog* modela, potvrđuje činjenicu da je ovaj model delom uključen u proces adsorpcije. Model ne podržava adsorpciju u konkretnom slučaju, tj. unutarčestična difuzija nije jedini korak koji kontroliše adsorpciju već izgleda da dominira difuzija preko pora kao i površinska difuzija.
25. *Elovich-ov* model neadekvatno opisuje eksperimentalne podatke u poređenju sa ostalim modelima, $R^2 = 0,76 - 0,87$.
26. Pozitivne vrednosti u promeni entalpije (0,19 - 6,9 kJ/mol), ukazuju na endotermnu prirodu adsorpcionih interakcija primenjene boje i adsorbenta i stabilan energetski proces. Sa povećanjem koncentracije adsorbenta proporcionalno raste ΔH . Brojčane vrednosti parametra ΔH sugerišu da bi adsorpcija mogla da bude uglavnom fizička, s obzirom na manje vrednosti. U konkretnom slučaju promena entalpija, prilikom adsorpcije boje na pepelu, nagoveštava da adsorpcioni reakcioni sistem uključuje uglavnom *van der Waals-ove* veze, hidrofobne interakcije i, u manjoj meri, dipolne sile, s obzirom da ove interakcije nose manje količine energije. Pozitivna vrednost ΔS (1,02 - 34,7 J/mol·K) dokazuje povećanu slučajnost na interfejsu čvrsto – rastvor, tokom procesa adsorpcije. Prema rezultatima, promena entropije raste sa povećanjem količine adsorbenta. Negativne vrednosti slobodne energije, ΔG , ukazuju na opravdanost i spontanost prirode procesa, tj. na favorizujuću prirodu adsorpcije boje na 20, 40 i 60°C, sa visokim potencijalom. Energija aktivacije svojim vrednostima između 2,13 i 3,59 kJ/mol, pretpostavlja da su reakcije brze ili da pojedini, strukturno različiti delovi adsorbenta mogu uzeti ulogu katalizatora, snižavajući energiju aktivacije hemijske reakcije. Sa druge strane, niža E_a može da ukaže i na činjenicu da se povećanje brzine reakcije ostvaruje na osnovu: olakšanog prenosa elektrona, premeštanju u povoljniji položaj u sistemu glomazni molekul boje - pepeo, bolje međusobne orijentacije itd..
27. Rezultati koji definišu sadržaj organskih materija u vodi pre i posle obezbojavanja, značajno gube svoje početne vrednosti vezane za obojenu otpadnu vodu, tj. posle obrade adsorpcije snižavaju se 4,4 do 16 puta. Ove vrednosti, posle tretiranja, dovoljne su da se efluent može bezbedno ispustiti u okolinu ili vratiti u proizvodnju kao recikliran ($HPK\ 88,6 < 200$; $BPK_5\ 17,3 < 30$).
28. Predloženi modeli prečišćavanja, I, II i III, mogli bi da zažive u praksi, u zavisnosti od konkretne situacije. Model I predviđa, ceđenje, taloženje, adsorpcija, filtracija, neutralizacija sa završnom aeracijom. Model II ne predviđa postupke taloženje i neutralizaciju, ali zato ima još jednu adsorpciju kao dodatak. Model III obuhvata postupak adsorpcije uz primenu ultrazvuka u reaktorima sa obojenim otpadom i modifikovanim

pepelom, ostaje sve identično modelu II izuzev što je umesto mehaničkog mešanja u reaktorima primenjen ultrazvuk, 200 kHz.

29. Ponovna upotreba vode prečišćene prema predloženim modelima I-III je moguća na osnovu postignutih rezultata. Prema vrednostima K/S, posle bojenja pamučne tkanine, konstatuje se da se, bojenjem tekstila uz pomoć reciklirane (ponovno upotrebljene prečišćene vode) vode dobijaju nijanse obojenja koje su skoro identične obojenjima od klasičnog bojenja (u prisustvu nove, sveže vode).
30. Svi zaključci koji su predstavljeni za direktnu DB85, u potpunosti važe i za ostale korišene boje: direktnu DR79, kao i reaktivne RB222 i RR194, čiji rezultati nisu prikazani zbog opterećenja teksta podacima istog ili sličnog karaktera.
31. Analiza efikasnosti primene modifikovanog pepela u prečišćavanju obojenih otpadnih voda tekstilne industrije, potvrdila je argumente isplativosti. Nesumnjivo da je prihvatanje otpadnih voda iz različitih industrija najjednostavnije organizovati na nivou grada, tj. oblasti gde se nalaze zagađivači, s obzirom da je to najisplativije. Ako to nije izvodljivo, onda se primena modifikovanog pepela iz toplana ili termoeletrana može nametnuti kao model koji je ekonomičan i povoljan jer zadovoljavajuće eliminiše tečni otpad (otpadna obojena voda).

Činjenica je da jeftini adsorbenti, u budućnosti, mogu da ponude višestruke koristi u komercijalne svrhe. Na osnovu konkretnog istraživanja, adsorbent na bazi modifikovanog pepela, iz otpada, pokazao je dobru sposobnost za uklanjanje određenih vrsta direktnih i reaktivnih boja. Naravno da postoje izvesna ograničenja i problemi. Naime, uprkos objavljenim radovima o jeftinim adsorbentima, za sada ima malo informacija koje sadrže potpunu studiju o njima. Promenljiva hemijska priroda efluenta, u različitom vremenskom periodu, može još i da pojača problem uklanjanja boje specifičnim adsorbentima. Za projektovanje sistema adsorpcije neophodno je razumeti proces mehanizma adsorpcije, kako bi se postigla optimizacija samog procesa. Takođe je važno razumeti adsorpcioni mehanizam za efikasnu aktivaciju i regeneraciju adsorbenata.

Postignuti efekti istraživanja nagoveštavaju mogućnost drugačijeg pristupa u procesu adsorpcije otpadne boje, prečišćavanja i ponovne upotrebe prečišćene vode u procesu bojenja tekstila, sve u prilog uštede i zaštite životne sredine.

LITERATURA

- [1] E. Ahmetović, N. Ibrić, Z. Kravanja, Održivo upravljanje vodom, otpadnom vodom i energijom u procesnoj industriji X Savjetovanje hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske, Banja Luka, 15-16.11.2013., Zbornik radova, p. 150-165.
- [2] Đ. Parac-Osterman, A. Šutlović, I. Soljačić, Voda u oplemenjivanju tekstila - sirovina i otpad, *Tekstil*, 52 (2003) 55-62.
- [3] R. F. Yu, H. W. Chen, W. P. Cheng, Y. J. Lin, C. L. Huang, Monitoring of ORP, pH and DO in heterogeneous Fenton oxidation using nZVI as a catalyst for the treatment of azo-dye textile wastewater, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (2014) 947-954.
- [4] J. Blanco, F. Torrades, M. Morón, M. B. Agnésa, J. G. Montaña, Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes, *Chemical Engineering Journal*, 240 (2014) 469-475.
- [5] A. M. Lotito, M. De Sanctis, C. Di Iaconi, G. Bergna, Textile wastewater treatment: Aerobic granular sludge vs activated sludge systems, *Water Research*, 54 (2014) 337-346.
- [6] X. F. Sun, S. G. Wang, X. W. Liu, W. X. Gong, B. Y. Gao, H. Y. Zhang, Biosorption of Malachite Green from aqueous solution onto aerobic granules: Kinetic and equilibrium studies, *Bioresource Tehnology*, 99 (2008) 3475-3483.
- [7] H. Dhaouadi, F. M. Henni, Vat dye sorption onto crude dehydrated sewage sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 448-458.
- [8] S. Cmiljanić, V. Vujanić, B. Vuksanović, B. Rosić, S. Tošović, S. Jotić, Korišćenje elektrofilterskog pepela i šljake iz termoelektrana u Obrenovcu i Kostolcu kao putno-gradevinskog materijala u Republici Srbiji, *Izgradnja*, 63 (2009) 493-510.
- [9] K. S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)*, Academic Press, 2014.
- [10] O. Türgay, G. Ersöz, S. Atalay, J. Forss, U. Welander, The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation, *Separation and Purification Technology*, 79 (2011) 26-33.
- [11] G. Eremektar, H. Selcuk, S. Meric, Investigation of the relation between COD fractions and the toxicity in a textile finishing industry wastewater: Effect of preozonation, *Desalination*, 211 (2007) 314-320.
- [12] A. Bes-Piá, M. I. Iborra-Clar, A. Iborra-Clar, J. A. Mendoza-Roca, B. Cuartas-Uribe, M. I. Alcaina-Miranda, Nanofiltration of textile industry wastewater using a physicochemical process as a pre-treatment, *Desalination*, 178 (2005) 343-349.

- [13] A. Bes-Piá, J. A. Mendoza-Roca, M. I. Alcaina-Miranda, A. Iborra-Clar, M. I. Iborra-Clar, Reuse of wastewater of the textile industry after its treatment with a combination of physico-chemical treatment and membrane technologies, *Desalination*, 149 (2002) 169-174.
- [14] A. Pala, E. Tokat, Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives, *Water Research*, 36 (2002) 2920-2925.
- [15] S. Papadia, G. Rovero, F. Fava, D. Di Gioia, Comparison of different pilot scale bioreactors for the treatment of a real wastewater from the textile industry, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65 (2011) 396-403.
- [16] S. S. Muthu, *Assessing the Environmental Impact of Textiles and the Clothing Supply Chain*, Woodhead Publishing, 2014.
- [17] A. R. Köhler, L. M. Hilty, Conny Bakker, Prospective Impacts of Electronic Textiles on Recycling and Disposal, *Journal of Industrial Ecology*, 15 (2011) 496–511.
- [18] G. Eremektar, H. Selcuk, S. Meric, Investigation of the relation between COD fractions and the toxicity in a textile finishing industry wastewater: Effect of preozonation, *Desalination*, 211 (2007) 314-320.
- [19] M. Novaković, *Teorija i tehnologija oplemenjivanja tekstila bojenjem i štampanjem*, Univerzitet u Nišu, BMG – Beograd, 1996.
- [20] D. M. Wakankar, *Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles*, Woodhead Publishing, 2013.
- [21] S. M. Shang, *Process Control in Textile Manufacturing*, Woodhead Publishing, 2013.
- [22] V. K. Gupta, I. Ali, *Environmental Water, Advances in Treatment, Remediation and Recycling*, Elsevier, 2013.
- [23] S. Papadia, G. Rovero, F. Fava, D. Di Gioia, Comparison of different pilot scale bioreactors for the treatment of a real wastewater from the textile industry, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65 (2011) 396-403.
- [24] M. Winter, R. Kickuth, Elimination of sulphur compounds from wastewater by the root zone process-I. Performance of a large-scale purification plant at a textile finishing industry, *Water Research*, 23 (1989) 535-546.
- [25] G. Bhaskar Raju, M. Thalamadai Karuppiyah, S. S. Latha, S. Parvathy, S. Prabhakar, Treatment of wastewater from synthetic textile industry by electrocoagulation-electrooxidation, *Chemical Engineering Journal*, 144 (2008) 51-58.
- [26] I. Khouni, B. Marrot, R. B. Amar, Treatment of reconstituted textile wastewater containing a reactive dye in an aerobic sequencing batch reactor using a novel bacterial consortium, *Separation and Purification Technology*, 87 (2012) 110-119.

- [27] M. T. F. Tabrizi, D. Glasser, D. Hildebrand, Wastewater treatment of reactive dyestuffs by ozonation in a semi-batch reactor, *Chemical Engineering Journal*, 166 (2011) 662-668.
- [28] O. E. A. Salam, N. A. Reiad, M. M. ElShafei, A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents, *Journal of Advanced Research*, 2 (2011) 297-303.
- [29] N. Tahri, I. Jedidi, S. Cerneaux, M. Cretin, R. B. Amar, Development of an asymmetric carbon microfiltration membrane: Application to the treatment of industrial textile wastewater, *Separation and Purification Technology*, 118 (2013) 179-187.
- [30] K. Mohanty, D. Das, M. N. Biswas, Treatment of phenolic wastewater in a novel multi-stage external loop airlift reactor using activated carbon, *Separation and Purification Technology*, 58 (2008) 311-319.
- [31] F. Liu, C. C. Zhao, D. F. Zhao, G. H. Liu, Tertiary treatment of textile wastewater with combined media biological aerated filter (CMBAF) at different hydraulic loadings and dissolved oxygen concentrations, *Journal of Hazardous Materials*, 160 (2008) 161-167.
- [32] V. Tongeren, Odstranjivanje bojila iz otpadnih voda tekstilne industrije MAAS postupkom, *Tekstil*, 54 (2005) 402 - 406.
- [33] I. Petrinić, S. Š. Turk, M. Simonić, Upotreba naprednih tehnologija za pročišćavanje otpadnih voda u praonicama rublja, *Tekstil*, 52 (2003) 455 - 462.
- [34] D. K. Papayannis, A. M. Kosmas, Theoretical adsorption enthalpies of alkyl chlorides in acidic zeolite catalysts, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 111 (2014) 709-722.
- [35] A. M. Ovrutsky, A. S. Prokhoda, M. S. Rasshchupkyna, *Computational Materials Science*, Elsevier Inc., 2014.
- [36] N. Dizge, C. Aydiner, E. Demirbas, M. Kobya, S. Kara, Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials* 150 (2008) 737-746.
- [37] C. Xin, S. Huili, Dyeing and printing wastewater treatment using fly-ash coated with chitosan, *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 27 (2009) 875-881.
- [38] M. H. Isa, L. S. Lang, F. A. H. Asaari, H. A. Aziz, N. A. Ramli, J. P. A. Dhas, Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash, *Dyes and Pigments*, 74 (2007) 446-453.
- [39] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresource Technology*, 97 (2006) 1061-1085.
- [40] B. H. Hameed, Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 344-350.

- [41] H. Denga, G. Li, H. Yang, J. Tang, J. Tang, Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation, *Chemical Engineering Journal*, 163 (2010) 373–381.
- [42] M. Visa, A. M. Chelaru, Hydrothermally modified fly ash for heavy metals and dyes removal in advanced wastewater treatment, *Applied Surface Science*, 303 (2014) 14–22.
- [43] M. P. Tavlieva, S. D. Genieva, V. G. Georgieva, L. T. Vlaev, Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash, *Journal of Colloid and Interface Science*, 409 (2013) 112–122.
- [44] Y. Zhang, L. Liu, Fly ash-based geopolymer as a novel photocatalyst for degradation of dye from wastewater, *Particuology*, 11 (2013) 353–358.
- [45] M. T. Yagub, T. Kanti Sen, S. Afroze, H. M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 209 (2014) 172–184.
- [46] S. Banerjee, G. C. Sharma, M. C. Chattopadhyaya, Y. C. Sharma, Kinetic and equilibrium modeling for the adsorptive removal of methylene blue from aqueous solutions on of activated fly ash (AFSH), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 1870–1880.
- [47] C. Jarusiripot, Removal of Reactive Dye by Adsorption over Chemical Pretreatment Coal Based Bottom Ash, *Procedia Chemistry*, 9 (2014) 121–130.
- [48] Y. S. Ho, J. F. Porter, G. McKay, Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, *Water Air Soil Pollut.*, 141 (2002) 1-33.
- [49] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 38 (1916) 2221-2295.
- [50] Lj. Vračar, A. Despić, V. Dražić, K. Jeremić, S. Zečević, D. Jovanović, S. Jovanović, M. Maksimović, B. Nikolić, D. Ovcin, D. Šepa, *Eksperimentalna fizička hemija*, VI izdanje, TMF, Beograd, 2004.
- [51] B. H. Hameed, Grass waste: A novel sorbent for the removal of basic dye from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 233-238.
- [52] M. H. Isa, L. S. Lang, F. A. H. Asaari, H. A. Aziz, N. A. Ramli, J. P. A. Dhas, Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash, *Dyes and Pigments*, 5 (2006) 1-8.
- [53] H. Shahbeig, N. Bagheri, S. A. Ghorbanian, A. Hallajisani, S. Poorkarimi, A New Adsorption Isotherm Model of Aqueous Solutions on Granular Activated Carbon, *World Journal of Modelling and Simulation*, 9 (2013) 243–254.

- [54] S. Rangabhashiyam, N. Anu, M.S. Giri Nandagopal, N. Selvaraju, Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 398–414.
- [55] A. W. M. Ip, J. P. Barford, G. McKay, A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char, *Chemical Engineering Journal*, 157 (2010) 434–442.
- [56] G. Annadurai, L. Y. Ling, J. F. Lee, Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2008) 337–346.
- [57] S. Senthilkumar, P. Kalaamani, K. Porkodi, P. R. Varadarajan, C. V. Subburaam, Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste, *Bioresource Technology*, 97 (2006) 1618–1625.
- [58] K. D. Belaid, S. Kacha, M. Kameche, Z. Derriche, Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (2013) 496–503.
- [59] S. K. Milonjić, A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *J. Serb. Chem. Soc.*, 72 (2007) 1363–1367.
- [60] A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya, V. K. Gupta, Adsorptive removal of hazardous anionic dye "Congo red", from wastewater using waste materials and recovery by desorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 340 (2009) 16–26.
- [61] K. Nakagawa, A. Namba, S. R. Mukai, H. Tamon, P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon, Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes. *Water Res.*, 38 (2004) 1791–1798.
- [62] F. Rozada, L. F. Calvo, A. I. Garcia, J. Martin-Villacorta, M. Otero, Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems. *Bioresour. Technol.* 87 (2003) 221–230.
- [63] K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. *J. Colloid Int. Sci.*, 262 (2003) 194–199.
- [64] A. K. Jain, V. K. Gupta, A. B. Suhas, Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. *J. Hazardous Mater.*, B101 (2003) 31–42.
- [65] V. K. Garg, M. Amita, R. Kumar, R. Gupta, Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes Pigments*, 63 (2004) 243–250.

- [66] M. Ozacar, A.I. Sengil, Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresour. Technol.*, 96 (2005) 791–795.
- [67] L.C. Morais, O.M. Freitas, E. P. Goncalves, L.T. Vasconcelos, C. G. G. Beca, Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process. *Water Res.*, 33 (1999) 979–988.
- [68] C. Namasivayam, S. Sumithra, Removal of direct red 12B and methylene blue from water by adsorption onto Fe(III)/Cr(III) hydroxide, an industrial solid waste. *J. Environ. Manage.*, 74 (2005) 207–215.
- [69] S. Netpradit, P. Thiravetyan, S. Towprayoon, Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH and electrolytes. *J. Colloid Int. Sci.*, 270 (2004) 255–261.
- [70] S. Wang, Y. Boyjoo, A. Choueib, Z. H. Zhu, Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. *Water Res.*, 39 (2005) 129–138.
- [71] D. Mohan, K. P. Singh, G. Singh, K. Kumar, Removal of dyes from wastewater using fly ash, a low-cost adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002) 3688–3695.
- [72] S. Wang, Y. Boyjoo, A. Choueib, Z. H. Zhu, Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. *Water Res.*, 39 (2005) 129–138.
- [73] S. Babel, T. A. Kurniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J. Hazardous Mater.*, B97 (2003) 219–243.
- [74] M. Alkan, O. Demirbas, S. Celikcapa, M. Dogan, Sorption of acid red 57 from aqueous solutions onto sepiolite. *J. Hazardous Mater.*, 116 (2004) 135–145.
- [75] A. Krysztafkiewicz, S. Binkowski, T. Jesionowski, Adsorption of dyes on a silica surface. *Appl. Surf. Sci.*, 199 (2002) 31–39.
- [76] B. Armagan, M. Turan, M. S. Celik, Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. *Desalination*, 170 (2004) 33–39.
- [77] L. T. Teng, E. Khor, T. K. Tan, L. Y. Lim, S. C. Tan, Concurrent production of chitin from shrimp shells and fungi. *Carbohydr. Res.*, 332 (2001) 305–316.
- [78] A. C. Chao, S. S. Shyu, Y. C. Lin, F. L. Mi, Enzymatic grafting of carboxyl groups on to chitosan - to confer on chitosan the property of a cationic dye adsorbent. *Bioresour. Technol.*, 91 (2004) 157–162.
- [79] Y. C. Wong, Y. S. Szeto, W. H. Cheung, G. McKay, Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses. *Proc. Biochem.*, 39 (2004) 693–702.
- [80] F. C. Wu, R. L. Tseng, R. S. Juang, Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead-types of chitosan prepared from fishery wastes, *J. Hazardous Mater.*, B73 (2000) 63–75.

- [81] S. J. Allen, G. McKay, J. F. Porter, Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems, *J. Colloid Int. Sci.*, 280 (2004) 322–333.
- [82] Z. Aksu, S. Tezer, Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*, *Proc. Biochem.*, 40 (2005) 1347–1361.
- [83] C. I. Pearce, J. R. Loyd, J. T. Guthrie, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review, *Dyes Pigments*, 58 (2003) 179–196.
- [84] F. Delval, G. Crini, J. Vebrel, M. Knorr, G. Sauvin, E. Conte, Starch-modified filters used for the removal of dyes from waste water, *Macromol. Symp.*, 203 (2003) 165–171.
- [85] G. Crini, N. Morin, J. C. Rouland, L. Janus, M. Morcellet, S. Bertini, Adsorption de beta-naphtol sur des gels de cyclodextrine carboxymethylcellulose reticules, *Eur. Polym. J.*, 38 (2002) 1095–1103.
- [86] <http://www.textilcolor.ch/eng/farbstoffe2.asp?grpId=120&grpname=Tecodirect>
- [87] <http://www.textilcolor.ch/eng/farbstoffe2.asp?grpId=57&grpname=Tecofix+BF>
- [88] A. S. Meawad, D. Y. Bojinova, Y. G. Pelovski, An overview of metals recovery from thermal power plant solid wastes, *Waste Manage.*, 30 (2010) 2548–2559.
- [89] <http://www.tent.rs/images/stories/izvestaji/pd%20tent%20u%20februaru%202015.pdf>.
- [90] R. S. Drago, *Physical Methods for Chemists*, Surfside Scientific Publishers, Gainesville, 1992.
- [91] INCO-WBC-1-509173, Reintegracija odlagališta pepela i ublažavanje zagađenja na području Zapadnog Balkana, Istraživački projekat u okviru Šestog okvirnog programa (2002-2006).
- [92] P. Janos, P. Michalek, L. Turek, Sorption of ionic dyes onto untreated low-rank coale oxihumolite: A kinetic study, *Dyes and Pigments*, 74 (2007) 363-370.
- [93] Z. A. Qodah, Adsorption of dyes using shale oil ash, *Water Research*, 34, 17 (2000) 4295-4303.
- [94] A. Kucinska, A. Cyganiuk, J. P. Lukaszewicz, A microporous and high surface area active carbon obtained by the heat-treatment of chitosan, *Carbon*, 50 (2012) 3098-3101.
- [95] G. M. Nabil, N. M. El-Mallah, M. E. Mahmoud, Enhanced decolorization of reactive black 5 dye by active carbon sorbent-immobilized-cationic surfactant (AC-CS), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 994-1002.
- [96] S. Banerjee, G. C. Sharma, M. C. Chattopadhyaya, Y. C. Sharma, Kinetic and equilibrium modeling for the adsorptive removal of methylene blue from aqueous solutions on of activated fly ash (AFSH), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 1870–1880.
- [97] L. Han-xu, Q. Xiao-sheng, T. Yong-xin, Ash melting behavior by Fourier transform infrared spectroscopy, *J. China Univ. Mining & Technol.* 18 (2008) 245–249.

- [98] A. Sharma, K. Srivastava, V. Devra, A. Rani, Modification in Properties of Fly Ash through Mechanical and Chemical Activation, *American Chemical Science Journal*, 2, (2012) 177-187.
- [99] M. Criado, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio Part I: FTIR study, *Microporous and Mesoporous Materials*, 106 (2007) 180–191.
- [100] S. Liu, Y. Ding, P. Li, K. Diao, X. Tan, F. Lei, Y. Zhan, Q. Li, B. Huang, Z. Huang, Adsorption of the anionic dye Congo red from aqueous solution onto natural zeolites modified with N,N-dimethyl dehydroabietylamine oxide, *Chemical Engineering Journal*, 248 (2014) 135-144.
- [101] R. Sanjeev, V. Jagannadham, R. Ravi, R. Veda Vraath, Arijit Das, Simultaneous Equations as a Tool in the Spectrophotometric Analysis of Two Non-interacting Substances in a Binary Mixture: Senior Undergraduate Physical and Physical-Organic Chemistry Laboratory Experiment, *Journal of Laboratory Chemical Education*, 1 (2013) 59-64.
- [102] Ş. E. Hişmioğullar, E. Yarsan, Spectrophotometric Determination and Stability Studies of Sulfamethoxazole and Trimethoprim in Oral Suspension by Classical Least Square Calibration Method, *Hacettepe University Journal of the Faculty of Pharmacy*, 29 (2009) 95-104.
- [103] P. Pengthamkeerati, T. Satapanajaru, O. Singchan, Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008) 1149-1156.
- [104] A. Aguayo-Villarreal, V. Hernández-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet, R. Tovar-Gómez, E. M. Ramírez-López, M. A. Montes-Morán, Role of acid blue 25 dye as active site for the adsorption of Cd²⁺ and Zn²⁺ using activated carbons, *Dyes and Pigments*, 96 (2013) 459-466.
- [105] M. Farahani, S. Rozaimah S. Abdullah, S. Hosseini, S. Shojaeipour, M. Kashisaz, Adsorption-based Cationic Dyes using the Carbon Active Sugarcane Bagasse *Procedia, Environmental Sciences*, 10, Part A (2011) 203-208.
- [106] O. Türgay, G. Ersöz, S. Atalay, J. Forss, U. Welander, The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation, *Separation and Purification Technology*, 79 (2011) 26-33.
- [107] G. M. Nabil, N. M. El-Mallah, M. E. Mahmoud, Enhanced decolorization of reactive black 5 dye by active carbon sorbent-immobilized-cationic surfactant (AC-CS), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 994-1002.
- [108] J. Yener, T. Kopac, G. Dogu, T. Dogu, Dynamic analysis of sorption of Methylene Blue dye on granular and powdered activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 144 (2008) 400-406.
- [109] M. Özacar, I. A. Sengil, A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust, *Process Biochemistry* 40 (2005) 565-572.

- [110] M. Özacar, I. A. Sengil, Application of kinetic models to the sorption of disperse dyes onto alunite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 242 (2004) 105-113.
- [111] E. Bulut, M. Ozacar, I. A. Sengil, Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (2008) 613-622.
- [112] Y. S. Ho, Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods, *Water Research*, 40 (2006) 119-125.
- [113] I. A. W. Tan, A. L. Ahmad, B. H. Hameed, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (2008) 337-346.
- [114] S. Azizian, Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, *J. Colloid Interf. Sci.*, 276 (2004) 47-52.
- [115] K. D. Belaid, S. Kacha, M. Kameche, Z. Derriche, Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (2013) 496-503.
- [116] M. Ugurlu, Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 119 (2009) 276-283.
- [117] A. S. Özcan, A. Özcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276 (2004) 39-46.
- [118] U. Rott, R. Minke, Overview of wastewater treatment and recycling in the Textile Processing, *Industry Water Science and Technology*, 40 (1999) 137-144.
- [119] A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya, V. K. Gupta, Adsorptive removal of hazardous anionic dye "Congo red", from wastewater using waste materials and recovery by desorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 340 (2009) 16-26.
- [120] M. M. Životić, D. D. Stojiljković, A. M. Jovović, V. V. Čudić, Mogućnost korišćenja pepela i šljake sa deponije termoelektrane „Nikola Tesla“ kao otpada sa upotrebnom vrednošću, *Hem. ind.*, 66 (2012) 403–412.
- [121] INCO-WBC-1-509173, Reintegracija odlagališta pepela i ublažavanje zagađenja na području Zapadnog Balkana, 2008.
- [122] B. Angjusheva, E. Fidancevska, V. Jovanov, Production of ceramics from coal fly ash, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 18 (2012) 245–254
- [123] S. Olsson, E. Karrman, J. P. Gustafsson, Environmental systems analysis of the use of bottom ash from incineration of municipal waste for road construction, *Resources, Conservation and Recycling*, 48 (2006) 26–40.

- [124] J. L. Provis, P. Duxson, R. M. Harrex, C. Z. Yong, J. S. J. van Deventer, Valorisation of fly ashes by geopolymerisation, *Global Nest Journal*, 11 (2009) 147-154.
- [125] O. Türgay, G. Ersöz, S. Atalay, J. Forss, U. Welander, The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation, *Separation and Purification Technology*, 79 (2011) 26-33.
- [126] G. Eremektar, H. Selcuk, S. Meric, Investigation of the relation between COD fractions and the toxicity in a textile finishing industry wastewater: Effect of preozonation, *Desalination*, 211 (2007) 314-320.
- [127] A. Bes-Piá, M. I. Iborra-Clar, A. Iborra-Clar, J. A. Mendoza-Roca, B. Cuartas-Urbe, M. I. Alcaina-Miranda, Nanofiltration of textile industry wastewater using a physicochemical process as a pre-treatment, *Desalination*, 178 (2005) 343-349.
- [128] Đ. Parac-Osterman, M. Joanelli, Računalno određivanje razlike u boji i tolerancije u tekstilu. *Tekstil* 53 (2004) 10-17.

Biografija autora

Kandidat, Miodrag A. Šmelcerović, rođen je 17.03.1975. godine u Leskovcu. Osnovnu i srednju tekstilnu školu je pohađao i završio u rodnom mestu. Studije na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu upisao je 1993. godine na smeru tekstilno inženjerstvo a završio 2003. godine sa prosečnom ocenom 8.32 i odbranom diplomskog rada pod nazivom "Sinteza i primena poliakrilamida za skrobljenje pamučne osnove" sa ocenom 10. Iste godine upisao je poslediplomske studije na tekstilnom smeru, da bi 2009. godine odbranio magistarsku tezu pod nazivom "Novi sistemi u procesima ekološkog oplemenjivanja tekstilnih materija". Oženjen je i radi kao predavač na Visokoj strukovnoj školi za tekstil u Leskovcu. Od ostalih aktivnosti treba izdvojiti sledeće: član je predsedništva Srpske akademije energijske efikasnosti, kao i član uređivačkog odbora časopisa "Energetska efikasnost", kao i deo multidisciplinarnog tima za procenu uticaja na životnu sredinu u firmi "Eko-Intek"d.o.o. Niš.

Kandidat je završene sledeće kurseve: "Održive tehnologije" 2012 god. u sklopu Tempus 158989-Tempus-1-2009-1-BE-Tempus-JPHES; "Evropski orjentisani kursevi za upravljanje životnom sredinom" 2008 god. u sklopu Tempus, IB JEP 19020-2004; "Pakovanje i transport muzejskih predmeta" 2014 god. u realizaciji Centralnog instituta za konzervaciju u Beogradu i narodnog muzeja Niš; "Čuvanje muzejskih predmeta", 2013 god. u realizaciji Centralnog instituta za konzervaciju u Beogradu i Narodnog muzeja Niš.

Do sada je objavio ukupno 56 naučnih radova u međunarodnim i nacionalnim časopisima i zbornicima radova sa skupova međunarodnog i nacionalnog značaja. Teme naučnih radova odnose se na hemijsku obradu tekstila i ekologiju u tekstilnoj industriji.

Kandidat je iz svog neposrednog istraživanja tokom izrade disertacije do sada objavio 4 rada u časopisima sa SCI liste, 2 rada u časopisu međunarodnog značaja, 1 predavanje po pozivu na međunarodnom skupu, 3 rada u časopisu nacionalnog značaja, 8 radova sa skupova nacionalnog značaja štampanih u celini, 6 radova sa skupova nacionalnog značaja štampanih u izvodu, 11 rada sa skupova međunarodnog značaja štampanih u celini i 2 rada sa skupova međunarodnog značaja štampanih u izvodu.

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

Prerada otpadne vode iz procesa bojenja pamuka i priprema za ponovnu upotrebu

која је одбрањена на Технолошком факултету Универзитета у Нишу:

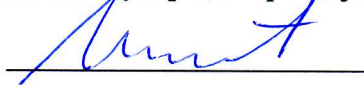
- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивао на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредио ауторска права, нити злоупотребио интелектуалну својину других лица.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Лесковцу, _____

Аутор дисертације: Мр Миодраг Шмелцеровић

Потпис аутора дисертације:



**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНОГ И ЕЛЕКТРОНСКОГ ОБЛИКА
ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Име и презиме аутора: Мр Миодраг Шмелцеровић

Наслов дисертације:

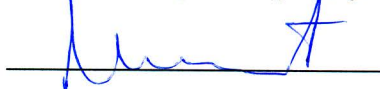
Prerada otpadne vode iz procesa bojenja pamuka i priprema za ponovnu upotrebu

Ментор: Проф. др Драган Ђорђевић

Изјављујем да је штампани облик моје докторске дисертације истоветан електронском облику, који сам предао/ла за уношење у **Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу**.

У Лесковцу, _____

Потпис аутора дисертације:



ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да, у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

Prerada otpadne vode iz procesa bojenja pamuka i priprema za ponovnu upotrebu

Дисертацију са свим прилозима предао сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучио.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прераде (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да подвучете само једну од шест понуђених лиценци; опис лиценци дат је у наставку текста).

У Лесковцу, _____

Аутор дисертације: Мр Миодраг Шмелцеровић

Потпис аутора дисертације:

