

UDK 628.31

*Sprejeto/Received: april/April 1994*

## ULTRAFILTRACIJA VODNIH LUŽIL

Vekoslav MIHEVC\* , Vesna TIŠLER\*\*, Matjaž KUNAVER\*\*\*, Darja KORNHAUZER\*\*\*\*

### *Izveček*

V članku je opisana možnost čiščenja odpadnih vod, ki nastanejo pri luženju lesa z vodnimi lužili in sicer z ultrafiltracijo. Ultrafiltrirali smo simulirano odpadno vodo vodnega lužila in proučevali kvaliteto retentata in permeata.

*Ključne besede: odpadne vode, vodna lužila, ultrafiltracija*

## ULTRAFILTRATION OF WATER-BASED STAINS

### *Abstract*

The article describes ultrafiltration as a possible way of purifying the waste water resulting from wood staining operations in which water-based stains are used. The waste water from a water-based stain was obtained under simulated conditions and submitted to ultrafiltration. The research included the study of the quality of retentate and permeate.

*Key words: waste water, water-based stains, ultrafiltration*

---

\* dr., mag., dipl. ing. lesarstva, profesor, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina, c. VIII/34, 61000 Ljubljana, SLO

\*\* dr., mag., dipl. ing. kemije, profesorica, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina, c. VIII/34, 61000 Ljubljana, SLO

\*\*\* mag., dipl. ing. kemije, COLOR, Komandanta Staneta 4, 61215 Medvode, SLO

\*\*\*\* dipl. ing. lesarstva, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina, c. VIII/34, 61000 Ljubljana, SLO

**KAZALO**

1	UVOD.....	247
2	ULTRAFILTRACIJA LUŽIL.....	248
3	TESTIRANJE VZORCEV S KROMAMETROM.....	251
4	UV - VIS SPEKTROMETER.....	253
5	ANALIZA PERMEATA S PLINSKIM KROMATOGRAMOM.....	253
6	POVZETEK.....	255
	SUMMARY.....	256
	VIRI.....	256

## 1 UVOD

Nekontrolirana poraba naravnih bogastev in hiter razvoj novih tehnologij sta privedla do problemov, ki jih je danes vedno težje obvladovati. Zaradi uporabe številnih kemikalij, katerih vpliv na človeka in okolje ni znan, so razvite dežele ustanovile posebne komisije, ki ugotavljajo toksičnost snovi in predpisujejo njihove maksimalne vrednosti.

Zakonodaja, ki najbolj neposredno posega na področje okolju prijaznih materialov za površinsko obdelavo pohištva, šele nastaja. Gre za regulativo na področju ECO znaka, ki naj bi prispevala k večji uporabi okolju prijaznih materialov (-,ZL 1992).

Državni zbor Republike Slovenije je na seji dne 2. junija 1993 sprejel Zakon o varstvu okolja. Ta zakon ureja varstvo življenjskega in z njim neločljivo povezanega naravnega okolja ter splošne pogoje rabe naravnih dobrin kot temeljnega pogoja za zdrav razvoj. Po zakonu vlada predpiše mejne vrednosti emisij snovi in energije v tla, vodo in zrak, stopnje zmanjševanja in druge obvezne ukrepe (-,UL 1993).

Skrb za okolje zahteva nova iskanja na področjih, ki predstavljajo ekološki problem. Lesna industrija sicer ne spada med največje onesnaževalce okolja, ni pa zanemarljiva.

Premazna sredstva, ki so se doslej uporabljala v lesarstvu, so povzročala in še povzročajo predvsem onesnaženje zraka s hlapi topil in brusnim prahom. Onesnažene so tudi tehnološke odpadne vode, ki so produkt tako delovnega procesa, kakor tudi čiščenja nanašalne opreme.

Onesnaževanje okolja je mogoče zmanjšati z zamenjavo sedanjih premaznih sredstev z okolju prijaznejšimi. V tem primeru morajo premazna sredstva vsebovati visoko vsebnost vezivnih sredstev ter zmanjšano količino topil in razredčil, obenem pa je potrebno uvesti tudi ustrezne tehnološke postopke. Vendar pa se tej idealni predstavi

lahko zaenkrat le približamo z idejno zasnovo: preprečevati, zmanjševati, čistiti (MIHEVC 1993).

V znanstveno-raziskovalnem projektu z naslovom "Varstvo okolja v lesni industriji" med drugim ugotavljamo možnosti čiščenja oziroma reciklaže odpadnih vod, ki nastanejo pri luženju lesa z ultrafiltracijo.

Za ultrafiltracijo smo se odločili, ker so membranske filtracije energetske relativno nezahtevne, omogočajo koncentriranje zelo razredčenih raztopin in koncentriranje toplotno občutljivih snovi (-, TCIP 1990).

## 2 ULTRAFILTRACIJA LUŽIL

Lužila so materiali, s katerimi spremenimo barvo lesa. Glede na vrsto topila jih delimo na vodna, nitro, oljna in alkoholna lužila (LJULJKA 1990).

V okviru projektne naloge "Okolju prijazni materiali v površinski obdelavi pohištva" je oktobra 1992 delovna skupina GZS - Združenje lesarstva organizirala in izvedla posebno anketo, ki je zajela skupno 29 podjetij lesno pohištvene stroke, kar naj bi glede na število zaposlenih predstavljalo 38% vse pohištvene industrije.

Ugotovljeno je bilo, da je znašala skupna poraba lužil v letu 1991 173.049 kg. Največji potrošnik je bila industrija masivnega pohištva.

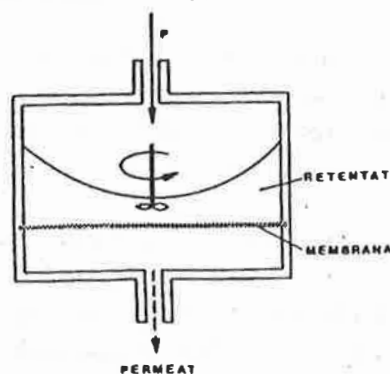
### *Preglednica 1: Poraba posameznih vrst lužil (%) in uporaba po podjetjih (-, ZL 1992)*

Table 1: *Stain consumption by type (%) and utilization by companies*

Vrsta lužila	Poraba lužil(%)	Število podjetij
nitro	37.2	23
oljna	31.7	9
vodna	23.2	19
alkoholna	7.9	11

Ultrafiltracija je filtracija skozi selektivno prepustno membrano, s katero uspešno ločimo molekule različnih velikosti in oblik (AMICON- navodila za uporabo).

Molekule, večje od por membrane, ostanejo v koncentratu - retentatu, manjše molekule pa membrana prepušča in jih najdemo v filtratu - permeatu (GORNIK 1991).



Slika 1: Shematski prikaz ultrafiltracije (GORNIK 1991)

Fig. 1: Ultrafiltration scheme

Ultrafiltracija omogoča učinkovito:

- koncentriranje
- frakcioniranje z ločevanjem molekul glede na njihovo velikost in obliko.

Pri koncentriranju lahko dosežemo s primerno izbrano selektivno membrano željeno koncentracijo zadržane raztopine - retentata oziroma željeno čistost prefiltrirane raztopine - permeata (-,TCIP 1990).

Stopnja ultrafiltracije je obratno sorazmerna z logaritmom koncentracije zadržane raztopine. Z naraščajočim deležem zadržanih snovi se stopnja ultrafiltracije zmanjšuje (GORNIK 1991).

Ultrafiltracija je omejena z viskoznostjo in topnostnim produktom retentata oziroma koncentrata. Če le-ta doseže preveliko

koncentracijo, je zaradi previsoke koncentracije oteženo črpanje ali pa se zaradi preseženega topnostnega produkta retentat obarja.

Transport snovi skozi membrano je odvisen tudi od koncentracijske polarizacije. Zadržana komponenta se ob membrani koncentrira. Zaradi nastale koncentracijske razlike snov ponovno difundira v raztopino in tako moti filtracijo.

Zaradi zvišane koncentracije zadržane komponente ob membrani se tvori takoimenovani gel sloj, ki pogosto povzroča dodatne fizikalne učinke (obarjanje), ki prav tako motijo potek ultrafiltracije (-,TCIP 1990).

Membrane omogočajo selektivno ločevanje molekul na temelju njihovih molekulskih mas v območju 0.1-0.001  $\mu\text{m}$ . Narejene so iz različnih inertnih materialov: celulozni acetati in estri, poliamidi, polikarbonati, polisulfonati itd. (AMICON-navodila za uporabo).

Membranska filtracija se od klasične razlikuje po tem, da pri membranski filtraciji snovni tok reciklira vzporedno ob membrani (-,TCIP 1990).

Ultrafiltracijo smo izvedli na laboratorijskem ultrafiltratorju Amicon, Stirred Cells 8400 pri konstantnem tlaku dušika, ki je znašal 3,7 bara in neprekinjenem mešanju. Uporabljali smo membrane "Amicon Diaflo Ultrafiltration Membrans", tipa YM 100. Membrana YM 100 zadrži molekule z minimalno molekulsko maso 100000.

Ultrafiltrirali smo 250 ml vzorca, ki smo ga pripravili tako, da smo zmešali 50 ml lužila in 200 ml vode, s čimer smo simulirali odpadno vodo, ki nastaja pri luženju lesa.

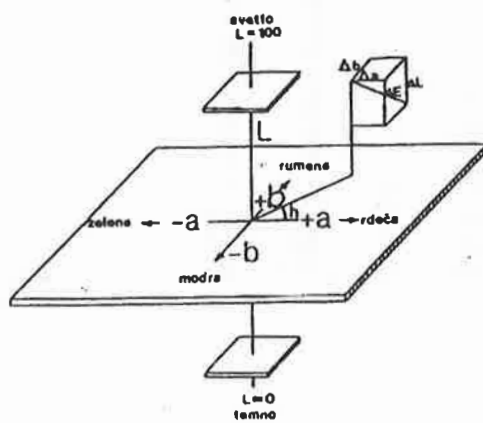
Po filtraciji smo dobili 50 ml retentata in 200 ml brezbarvnega permeata, kar pomeni, da smo zadržali pigmentna sredstva. Permeatu in retentatu smo določili suho snov, ki je za permeat znašala 0,7 %, za retentat pa 9.1 %. Suha snov lužila je znašala 11,11 %, kar pomeni, da smo na suhi snovi malo izgubili.

Predvidevamo, da je del substanc, ki bi doprinesel k višji vrednosti suhe snovi retentata, ostal na membrani.

### 3 TESTIRANJE VZORCEV S KROMAMETROM

Merjenje intenzivnosti barvnega tona nam omogoča kromameter. Princip delovanja kromametra temelji na merjenju reflektirane svetlobe z vzorčne površine. Reflektirana svetloba se pretvori v električni signal, vgrajeni mikroprocesor pa ugotovi vrednosti posameznih koordinat barvnega sistema. Rezultate dobimo v obliki izpisa maksimalnih, minimalnih in srednjih vrednosti koordinat (Minolta-navodila za uporabo).

Intenzivnost barvnega tona smo ugotavljali s kromametrom CR-200b in nanj priključenim podatkovnim procesorjem DP-100. Vsako izmerjeno barvo nam je aparat podal kot točko v tri-dimenzionalnem koordinatnem sistemu  $L^*, a^*, b^*$ . Koordinata  $L^*$  je predstavljala faktor svetlosti,  $a^*$  in  $b^*$  pa sta bili barvni koordinati (TIŠLER/GORNIK/CERGOLJ 1990).



Slika 2:  $L^*, a^*, b^*$  barvni sistem;  $L^*$ - faktor svetlosti,  $a^*$ ,  $b^*$ - barvni koordinati (TIŠLER/GORNIK/CERGOLJ 1990)

Fig. 2:  $L^*, a^*, b^*$  colour system;  $L^*$  - brightness factor;  $a^*, b^*$  - colour coordinates

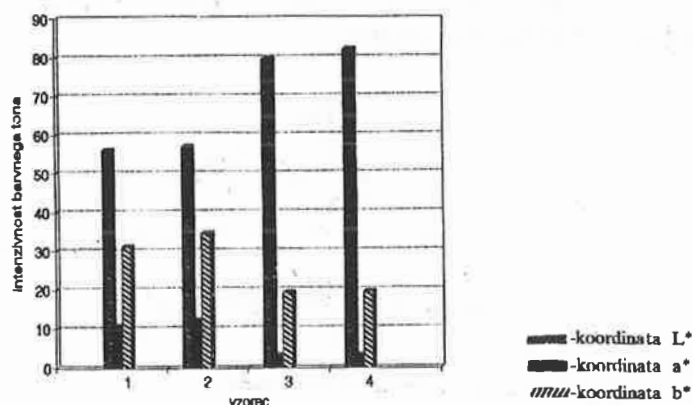
Za določanje intenzivnosti barvnega tona smo uporabili naslednje vzorce smreke, velikosti 60 mm x 100 mm:

- 1 - vzorec z nanesenim osnovnim lužilom
- 2 - vzorec z nanesenim retentatom razredčenega lužila filtriranega skozi membrano YM 100
- 3 - vzorec z nanesenim permeatom razredčenega lužila filtriranega skozi membrano YM 100
- 4 - vzorec premazan z vodo

*Preglednica 2: Srednje vrednosti sprememb barvnega tona v  $L^*,a^*,b^*$  sistemu*

Table 2: Mean values of colour shade changes in the colour shade intensity in the  $L^*,a^*,b^*$  colour system

Vzorec	$L^*$	$a^*$	$b^*$
1	56.23	10.66	31.10
2	57.04	12.12	34.59
3	79.62	3.16	19.17
4	81.97	3.22	19.49



*Slika 3: Grafični prikaz spremembe intenzivnosti barvnega tona v  $L^*,a^*,b^*$  sistemu*

Iz tabele 2 je razvidno, da se vrednosti koordinat  $L^*,a^*$  in  $b^*$  ne razlikujejo veliko, če primerjamo vzorec z nanesenim osnovnim lužilom (1) in vzorec z nanesenim retentatom (2). Prav tako je majhna tudi razlika med vzorcem z nanesenim permeatom (3) in

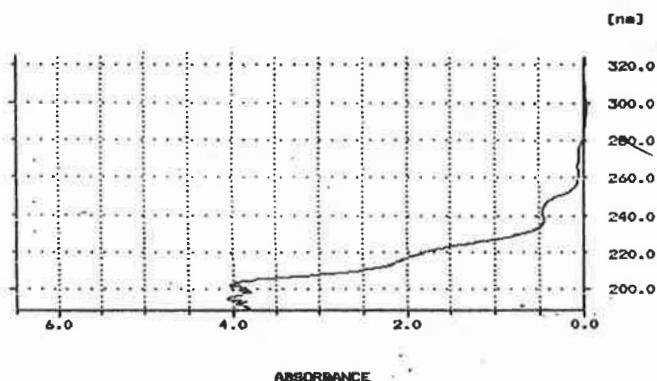


vzorcem z nanešeno vodo (4). Majhne razlike v intenzivnosti barvnega tona bi lahko zaradi nehomogenosti lesa pripisali podlagi.

#### 4 UV - VIS SPEKTROMETER

UV-VIS spektrometer je namenjen rutinskim, kvantitativnim analizam. Visoka optična stabilnost in natančna določitev ustrezne valovne dolžine ter možnost ponavljanja meritev zagotavljajo dobre rezultate.

Uporabili smo UV - VIS spektrometer Lambda 2 (Perkin Elmer). Aparatura omogoča merjenja v območju valovne dolžine od 190 - 1100 nm. Primerjalno smo iz spektra vode in spektra permeata ugotovili, da so v permeatu snovi, ki jih v čisti destilirani vodi ni (Lambda 2-navodila za uporabo).



Slika 4: UV-VIS spekter permeata

Fig. 4: UV-VIS permeate specter

Iz spektra je razvidno, da doseže krivulja svoj maksimum pri 205 nm. V območju od 300 - 1100 nm nismo zaznali ničesar.

#### 5 ANALIZA PERMEATA S PLINSKIM KROMATOGRAMOM

Plinska kromatografija omogoča ločitev zmesi, ki je posledica porazdelitve med mobilno plinsko fazo in stacionarno fazo, s katero je napolnjena kromatografska kolona. Zaradi različne narave in

intenzitete interakcij med stacionarno fazo in injiciranimi snovmi v mobilni fazi, se le te zadržujejo v koloni dalj ali manj časa, kar pomeni, da imajo različen retenzijski čas, zaradi česar zaznamo posamezne snovi časovno ločene. S primerjavo retenzijskega časa standarda in neznane snovi lahko neznano snov identificiramo. Če imamo kot detektor priključen masni spektrometer, lahko na osnovi masnega spektra identificiramo posamezne snovi, ki eluirajo iz kolone z različnim retenzijskim časom (PANWITZ 1984).

Analizirali smo permeat, ker smo želeli ugotoviti, katerih snovi membrana YM 100 ni zadržala. Analiza je potekala na plinskem kromatografu HEWLETT PACKARD - model 5890 z masnim selektivnim detektorjem HEWLETT PACKARD - model 5970.

Kolona: kapilarna kolona FFAP 0.2 mm, dolžine 30 m.

Nosilni plin: helij.

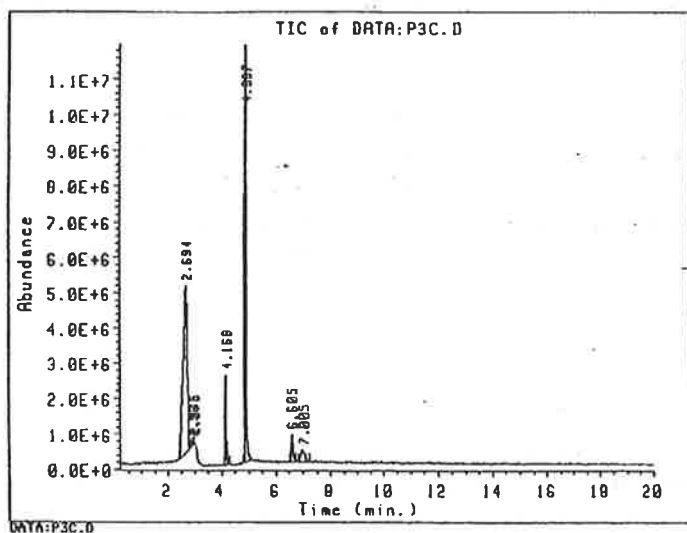
Injicirali smo 2  $\mu$ l vzorca.

*Preglednica 3: Izpis kromatografa za vzorec 3*

*Table 3: Chromatograph output of sample No.3*

Odklon	Retenzijski čas	Površina	Koncentracija (%)
1	2.694	493378863	48.347
2	2.901	2113234	0.207
3	2.935	2064332	0.202
4	2.975	1053363	0.103
5	4.168	70340395	6.893
6	4.887	385404921	37.767
7	6.605	29407865	2.882
8	7.005	36729951	3.599

Na x-osi je nanesen čas, na y-osi pa odziv detektorja. Iz kromatograma so razvidni retenzijski časi komponent, ki so v vzorcu in odziv detektorja nanje.



Slika 5: Kromatogram vzorca 3 - permeata  
 Fig. 5: Permeate chromatogramm - sample No.3

Analiza s plinskim kromatografom je pokazala, da so v permeatu, ki smo ga dobili pri filtriranju razredčenega lužila skozi membrano Amicon YM 100, prisotni alkoholi (odklon 1, 5, 6, 7) in ftalat (odklon 8). Odkloni 2, 3 in 4 pa predstavljajo CO<sub>2</sub> od injiciranja. Membrana YM 100 torej ne zadrži omenjenih spojin.

## 6 POVZETEK

Z ultrafiltracijo smo proučevali možnost čiščenja odpadnih vod, ki nastanejo pri luženju lesa z vodnimi lužili. Kljub temu, da smo z raziskavami šele na začetku, smo lahko z dosedanjimi rezultati zadovoljni. Ultrafiltracija, ki omogoča ekonomično koncentriranje zelo razredčenih raztopin, saj je energetsko nezahtevna, se kaže kot dobra alternativa.

V nadaljevanju raziskovalnega dela bi bilo potrebno proučiti možnosti regeneracije retentata in njegove ponovne uporabe kot dodatka k

obstoječim lužilom ne da bi se pri tem kvaliteta luženja lesne površine znižala.

S proučevanjem biološke razgradljivosti permeata bi lahko ugotovili, kakšen je doprinos projekta k varstvu okolja. Če bi te raziskave dale dobre rezultate bi, jih bilo smiselno razširiti še na druge vrste lužil in projekt ovrednotiti z ekonomskega stališča.

#### SUMMARY

Ultrafiltration has been studied as a potential way of purifying the waste water resulting from wood staining in which water-based stains are used. Although the research is in its initial phase the results which have been obtained so far are encouraging. Ultrafiltration with its low energy requirements allows economical concentration of highly diluted solutions, and may be a reasonable alternative to the procedures now in use.

Further research should examine the possibility of regeneration of retentate and of reusing it as an additive to the existing stains, without decreasing the quality of wood staining.

Also, research into biological decomposition of permeate could examine potential advantages of the project with respect to environmental protection. If such research should yield satisfactory results, it would be reasonable to extend it to other types of stains as well and to evaluate the project on the basis of economic considerations.

#### VIRI

- GORNIK, D., 1992. Ultrafiltracija kostanjevega tanina. - Mag. delo. Ljubljana, s. 32-40
- LJULJKA, B., 1990. Površinska obrada drva. - Šumarski fakultet. Zagreb, s. 83-94

- MIHEVC, V. 1993. Okolju prijazna premazna sredstva in njihova aplikacija.  
- referat na posvetu "Ekologija in površinska obdelava lesa", Ljubljana
- PANWITZ, K. H., 1984. Sampling and analysis of organic solvent vapours in the atmosphere. - Dräger review, 48,52, s. 19-28
- TIŠLER, V./GORNIK, D./CERGOLJ, P., 1990. Primerjava med vizualno in kromometrično metodo določanja barvnega tona. - LES, 7-8, s. 209-212
- 1962. Analize na osnovi plinske kromatografije in infrardeče spektroskopije. - Kemijski inštitut Boris Kidrič. Ljubljana, s. 2-15
  - 1963. Kako deluje. - Bibliographisches Institut AG. Mannheim, 750 s.
  - 1990. Uporaba ultrafiltracije za frakcioniranje in koncentriranje sulfitne lužine. - , Tovarna celuloze in papirja. Medvode
  - 1992. Okolju prijazni materiali v površinski obdelavi pohištva. - Združenje lesarstva. Ljubljana, 48 s.
  - 1993. Zakon o varstvu okolja, Ur. l. RS št.32/93
  - Minolta, Chroma meter CR-200 b, navodila za uporabo
  - Ultrafiltration, AMICON-navodila za uporabo.
  - UV-VIS spektrometer Lambda 2- navodila za uporabo