



Univerza v Mariboru

Fakulteta za strojništvo

Zbrano gradivo projekta:
Razvoj novih materialov iz recikliranih komponent
izcednih kompostnih voda

Izr. prof dr. Marjana Simonič

Izr. prof. dr. Lidija Fras Zemljič

Maribor, 1.10. 2014

Najprej smo dali na sušenje hitozanski kelat ($\text{ZnAC} + \text{CuSO}_4 + \text{hitozan}$) in sicer za 2 uri pri $100\text{ }^\circ\text{C}$. Po sušenju pa smo prašek oziroma hitozanski kelat pripravili za elektropredenje.

PRIPRAVA 2 % HITOZANSKE RAZTOPINE KELATA (posušeni prašek = $\text{CuSO}_4 + \text{ZnAC} + \text{hitozan}$) ZA ELEKTROPREDENJE:

Pripravili smo si dve čaši in v vsako od njih zatehtali $0,5000\text{ g}$ praška na 25 ml . Potem smo v vsako čašo odpipetirali 25 ml milli-q vode. Obe časi smo nekaj časa mešali, da smo uravnali pH (za prvo čašo $\text{pH} = 6$ in za drugo čašo $3,6$) z $1,00\text{ mol HCl}$. Zelo težko je bilo uravnati pH, zato smo za to potrebovali kar nekaj časa.

ELEKTROPREDENJE RAZTOPINE HITOZANSKEGA KELATA ($\text{CuSO}_4 + \text{ZnAC} + \text{hitozan}$):

Elektropredenje smo izvedli na napravi Nanospider series NS LAB 500. Za elektropredenje smo uporabili malo cilindrično elektrodo. Elektropredenje je potekalo na polipropilensko (PP) tkanino.

Optimalni pogoji so bili:

- $T = 15,9\text{ }^\circ\text{C}$
- vlažnost = 65%
- razmik med elektrodama = 160 mm
- napetost (U) = 60 kW
- vrtljajev na minuto = $3,8\text{ rpm}$

REZULTATI:

1. VZOREC: Hitozan kelat + PEO ($\text{pH} = 3,6$):

- tok (A) = $0,6 - 0,9$
- čas: 8 minut (zmanjkalo raztopine, ki je bila bolj viskozna)
- mokra tkanina

2. VZOREC: Hitozan kelat + PEO ($\text{pH} = 6$):

- tok (A) = $0,05$
- čas: 14 minut (zmanjkalo raztopine, ki je bila manj viskozna)
- zelo mokra tkanina

(ZnAC): $1 - 2\text{ mg/l Zn}^{2*}$

(CuSO₄): 1,5 mg/l Cu

ELEKTRIČNA PREVODNOST

Z električno prevodnostjo smo okarakterizirali nanoporozne strukture naših vzorcev. Vzorec smo pripravili tako, da smo iz PP tkanine, na katero smo elektropredli našo raztopino izrezali vzorec 5 x 35 cm.

REZULTATI:

1. VZOREC (ZnAC + CuSO₄; pH 3,6):

U = 100 V DC

d = 25 cm (med elektrodama)

R (1a) = $10 \cdot 10^9 \Omega$ (10G Ω)

R (1b) = $10 \cdot 10^9 \Omega$

R (1c) = $10 \cdot 10^9 \Omega$

2. VZOREC (ZnAC + CuSO₄; pH 6): boljši rezultati

U = 100 V DC

d = 25 cm (med elektrodama)

R (2a) = $5 \cdot 10^9 \Omega$ (5G Ω)

R (2b) = $2,5 \cdot 10^9 \Omega$

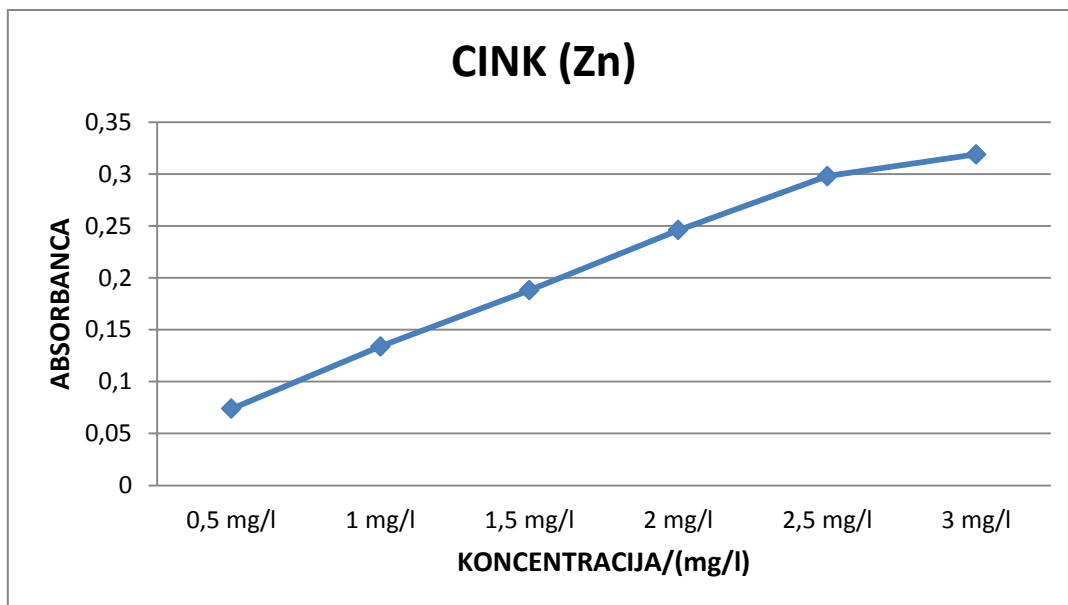
R (2c) = $0,83 \cdot 10^9 \Omega$

ATOMSKA ABSORPCIJSKA SPEKTROMETRIJA

Določevanje cinka in bakra v kopelih smo izvedli s pomočjo atomskega absorpcijskega spektrometra.

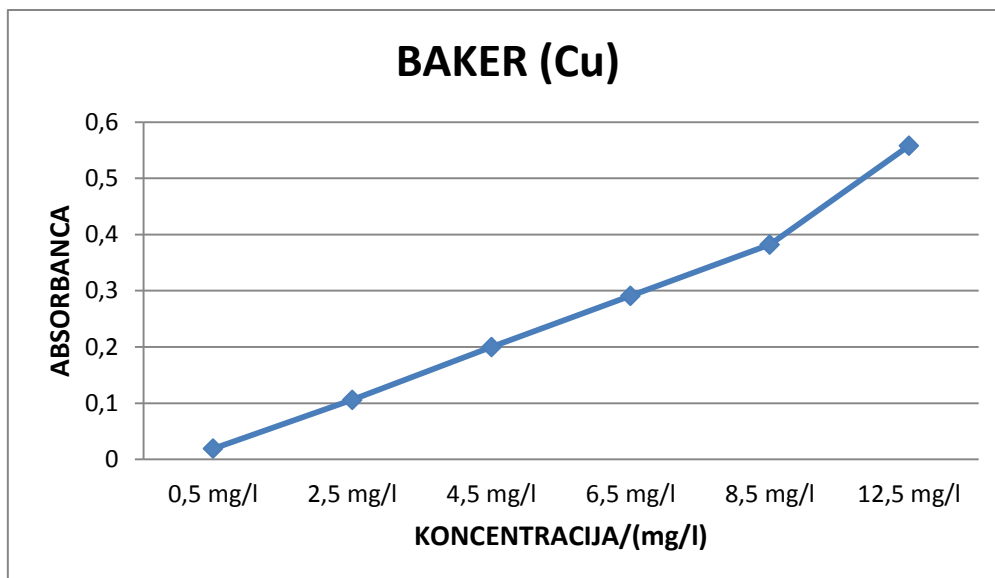
1. VZOREC: ZnAC + CuSO₄ (3 ml iz 1g/l (ZnAC + CuSO₄) + 80 ml milli-q vode)

2. VZOREC: ostanek po centrifugi (ZnAC + CuSO₄ + hitozan)



Prvi vzorec smo morali redčiti in sicer 50 krat, kar pomeni, da sem v 100 ml bučko dala 2 ml vzorca in dolila z destilirano vodo do oznake. V obeh vzorcih je bil prisoten cink, vendar ga je bilo manj v obdelanem vzorcu (ostanek po centrifugi: ZnAC + CuSO₄ + hitozan). Verjetno je hitozan nase vezal cink.

STANDARDNE RAZTOPINE BAKRA	KONCENTRACIJA (mg/l)
1.	0,5
2.	2,5
3.	4,5
4.	6,5
5.	8,5
6.	12,5



VZOREC	c (mg/l)
1. ZnAC + CuSO ₄	8,94
2. ostanek po centrifugi	- 0,64

Prvi vzorec vsebuje baker. Drugi vzorec (obdelan vzorec) pa bakra ne vsebuje, saj je koncentracija pod mejo detekcije oziroma je tako majhna, da je aparat ne zazna.

REZULTATI:

1. VZOREC (ZnAC): modro obarvanje; ne gre izmeriti, izven obsega (skala ima do 3 mg/l Zn^{2*})
2. VZOREC (CuSO₄): 1,5 mg/l Cu

REZULTATI:

1. VZOREC (ZnAC): modro obarvanje; ne gre izmeriti, izven obsega (skala ima do 3 mg/l Zn^{2*}; brez redčenja). To pomeni, da je prevelika koncentracija cinka v raztopini.

Raztopino smo redčili in sicer smo dali 5 ml vzorca v 100 ml bučko in nalili do oznake z milli-q vodo.

(ZnAC): 1 -2 mg/l Zn^{2*}

1. VZOREC (ZnAC): modro obarvanje; ne gre izmeriti, izven obsega (skala ima do 3 mg/l Zn^{2*}; brez redčenja)

Raztopino smo redčili in sicer smo dali 5 ml vzorca v 100 ml bučko in nalili do oznake z milli-q vodo.

(ZnAC): 1 -2 mg/l Zn^{2*}

2. VZOREC (CuSO₄): 1,5 mg/l Cu; zelo modro obarvano (brez redčenja)

Raztopino smo redčili in sicer smo dali 5 ml vzorca v 100 ml bučko in nalili do oznake z milli-q vodo.

(CuSO₄): raztopina vleče malo na modro barvo

Raztopino smo redčili in sicer smo dali 10 ml vzorca v 100 ml bučko in nalili do oznake z milli-q vodo.

(CuSO₄): raztopina je malo bolj modro obarvana, kot pri redčenju 5 ml na 100 ml

IMPREGNACIJA VISKOZNIH VLAKEN

IZCEDNA VODA:

SPUŠČANJE IZCEDNE VODE SKOZI HITOZANSKA VLAKNA S POMOČJO KOLONE:

1. Hitozanska vlakna smo naložili v kolono in skozi spustili izcedno vodo.
2. Višina kolone: 38 cm, višina vlaken: 25 cm
3. Čas prve kapljice: 6 minut

MEŠANJE HITOZANSKIH VLAKEN V IZCEDNI VODI:

1. V čašo smo zatehtali 1,0005 g hitozanskih vlaken in dodali 100 ml izcedne vode in dali mešat oziroma stresat za 1 uro.
2. Po mešanju smo raztopino prefiltrirali in dali v hladilnik.

SPUŠČANJE IZCEDNE VODE SKOZI HITOZANSKA VLAKNA S POMOČJO NUČE:

V čašo smo zatehtali 1,0005 g hitozanskih vlaken in dodali 50 ml raztopine izcedne vode in raztopino prefiltrirali skozi nučo in dali v hladilnik.

Vzorcem bomo izmerili prisotnost kovin v raztopini s pomočjo atomskega absorpcijskega spektrometra.

IZCEDNA VODA: impregnirana viskozna vlakna z hitozanom

SPUŠČANJE IZCEDNE VODE SKOZI VISKOZNA VLAJNA S POMOČJO KOLONE:

1. Vlakna smo naložili v kolono in skozi spustili 100 ml izcedne vode.
2. Višina kolone: 35 cm, višina vlaken: 26 cm
3. Čas prve kapljice: 6 minut
4. Raztopino dali v hladilnik.

MEŠANJE VISKOZNIH VLAJEN V IZCEDNI VODI:

1. V čašo smo zatehtali 1,0005 g vlaken in dodali 100 ml izcedne vode in dali mešati oziroma stresati za 1 uro.
2. Po mešanju smo raztopino prefiltrirali in dali v hladilnik.

SPUŠČANJE IZCEDNE VODE SKOZI VISKOZNA VLAJNA S POMOČJO NUČE:

V čašo smo zatehtali 1,0005 g vlaken in dodali 50 ml raztopine izcedne vode in raztopino prefiltrirali skozi nučo in dali v hladilnik.

RAZKLOP IZCEDNE VODE

RAZKLOP: Izvajala sem razklop trem različnim vzorcem in sicer:

1. Izcedna voda: spuščanje skozi kolono
2. Izcedna voda: mešanje 1 uro
3. Izcedna voda: spuščanje skozi nučo

POSTOPEK RAZKLOPA:

1. Najprej sem vzorce redčila in sicer tako, da sem v 100 ml bučko odpipetirala 10 ml vzorca in dolila destilirano vodo do oznake.
2. V čaše sem odlila 100 ml vsakega vzorca. V vsako čašo sem odpipetirala 5 ml 65 % HNO₃.
3. Potem sem čaše pokrila z urnim steklom in dala na kuhalnik, tako da so vrele. Ko je iz čaše povrela približno polovica vse tekočine, sem čaše odstavila in pustila, da se ohladijo.
4. Ohlajene raztopine sem prefiltrirala v 100 ml bučke in dolila destilirano vodo do oznake.

ATOMSKA ABSORPCIJSKA SPEKTROMetriJA

MERJENJE CINKA:

Pripravili smo si standardne raztopine cinka v 100 ml bučke. V aparat smo vstavili Zn žarnico in pogledali pri kateri valovni dolžini bomo izvajali meritve. V našem primeru je bila valovna dolžina 213,9. Najprej smo naredili slepo probo z destilirano vodo in izmerili absorbanco standardnim raztopinam ter nadaljevali z našimi vzorci.

STANDARDNE RAZTOPINE CINKA	KONCENTRACIJA (mg/l)
1.	0,5
2.	1
3.	1,5
4.	2
5.	2,5
6.	3

REZULTATI:

VZOREC	c (mg/l)
1. kolona	2,62
2. nuča	2,27
3. mešanje 1 uro	2,00

MERJENJE BAKRA:

Pripravili smo si standardne raztopine bakra v 100 ml bučke. V aparat smo vstavili Cu žarnico in pogledali pri kateri valovni dolžini bomo izvajali meritve. V našem primeru je bila valovna dolžina 324,8. Najprej smo naredili slepo probo z destilirano vodo in izmerili absorbanco standardnim raztopinam ter nadaljevali z našimi vzorci.

STANDARDNE RAZTOPINE BAKRA	KONCENTRACIJA (mg/l)
1.	0,5
2.	2,5
3.	4,5
4.	6,5
5.	8,5
6.	12,5

IMPREGNIRANA VISKOZNA VLAKNA Z HITOZANOM

MERJENJE CINKA:

STANDARDNE RAZTOPINE CINKA	KONCENTRACIJA (mg/l)
1.	0,5
2.	1
3.	1,5
4.	2
5.	2,5

REZULTATI:

VZOREC	c (mg/l)
1. kolona	1,17
2. nuča	1,48
3. mešanje 1 uro	1,52

MERJENJE BAKRA:

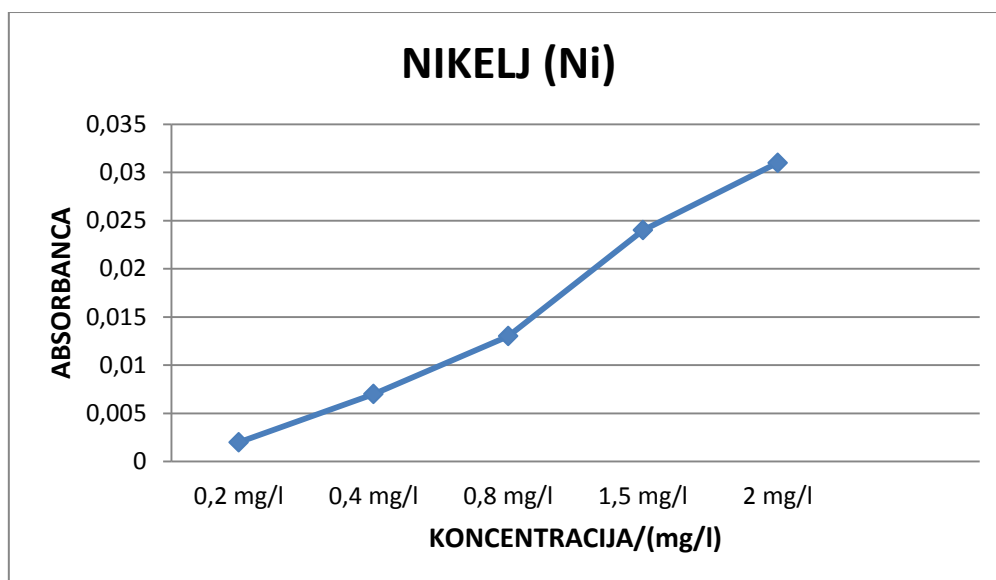
STANDARDNE RAZTOPINE BAKRA	KONCENTRACIJA (mg/l)
1.	0,5
2.	2,5
3.	4,5
4.	6,5
5.	8,5

HITZANSKA VLAKNA IN IMPREGNIRANA VISKOZNA VLAKNA Z HITOZANOM

MERJENJE NIKLJA:

Pripravili smo si standardne raztopine niklja v 100 ml bučke. V aparat smo vstavili Ni žarnico in pogledali pri kateri valovni dolžini bomo izvajali meritve. V našem primeru je bila valovna dolžina 213,9. Najprej smo naredili slepo probo z destilirano vodo in izmerili absorbanco standardnim raztopinam ter nadaljevali z našimi vzorci.

STANDARDNE RAZTOPINE NIKLJA	KONCENTRACIJA (mg/l)
1.	0,2
2.	0,4
3.	0,8
4.	1,5
5.	2



REZULTATI:

VZOREC	c (mg/l)
1. kolona	0,90
2. nuča	0,81
3. mešanje 1 uro	0,85
4. kolona (impregnirana)	0,79
5. nuča (impregnirana)	0,67
6. mešanje 1 uro (impregnirana)	0,73

PEŠČENI FILTER IN JAR TEST

Najprej sva osnovni vodi izmerili pH, prevodnost, absorbanco in naredile hitre teste za cink, baker in krom.

Osnovna voda je imela pH 4,1.

REZULTATI:

Vzorec izcedne vode sva redčili in sicer sva v 100 ml bučko dali 5 ml vzorca odpadne vode in napolnile z destilirano vodo do oznake na bučki.

Hitri testi	Rezultati
Hitri test za cink	1 – 2 mg/l Zn ^{2*}
Hitri test za baker	-
Hitri test za krom	-

Osnovne analize	Rezultati
Motnost	470 NTU
Prevodnost	14,00 mS/cm
Absorbanca pri 270 nm	2,0924

Skozi peščeni filter sva spustili 1000 ml izcedne vode. Potem sva filtrirani vodi izmerili pH in ga s pomočjo apna uravnali na 8 – 9. Na koncu sva pH uravnali na 9,037.

Priprava za JAR test:

- v dve čaši sva vlile 400 ml filtrirane izcedne vode, v eno čašo sva vlile 200 ml filtrirane izcedne vode.
- v čaši z 400 ml izcedne vode sva dodali 20 ml koagulanta FeCl, v čašo z 200 ml izcedne vode pa sva dodali 10 ml FeCl.
- vse tri čaše sva dale mešat za 2 minuti pri 1000 obratih.
- v čaši z 400 ml izcedne vode sva dodali 5 kapljic flokulanta Amerfloc 482, v čašo z 200 ml izcedne vode pa sva dodali 10 kapljic flokulanta Amerfloc 482.
- vse tri čaše sva dale mešat za 20 minut pri 40 obratih.
- po končanem mešanju pa sva počakale nekaj časa, da se je vzorec usedel. Po usedanju pa sva vzorcu izcedne vode določile kovine s pomočjo hitrih testov in osnovne analize.

REZULTATI:

Vzorec izcedne vode sva redčili in sicer sva v 100 ml bučko dali 5 ml vzorca odpadne vode in napolnile z destilirano vodo do oznake na bučki.

Hitri testi	Rezultati
Hitri test za cink	nežni rožnati odtenek
Hitri test za baker	-
Hitri test za krom	-

Osnovne analize	Rezultati
Motnost	132 NTU
Prevodnost	14,67 mS/cm
Absorbanca pri 270 nm	2,0093

POSKUSI Z APNENCEM IN KALILNI TESTI

Rezultati pri dodajanju zdrobljenega apnenca do pH vrednosti 10 v raztopini cinka in bakra

Raztopina	pH na začetku	pH na koncu dodajanja apnenca	pH po končanem mešanju	čas mešanja	začetna koncentracija	končna koncentracija
Baker	5,27	9,94	9,64	2h 20 min	100 mg/L	2 mg/L
Cink	6,62	9,96	9,91	2h 5 min	100 mg/L	1,5 mg/L

Iz modelnih raztopin bakra oz. cinka lahko z apnom oz. apnencem (zdrobljene granule) precej dobro odstranimo kovine, kadar uravnamo pH na 11. Iz mešanice modelnih raztopin bakra in cinka lahko z dodajanjem apna ali apnenca tudi precej učinkovito odstranimo baker in cink, kadar uravnavamo pH na 10. S 30 cm kolono granul apnenca smo dobro odstranili baker in cink iz modelnih raztopin.

Odstranjevanje cinka iz realnih izcednih kompostnih voda je bilo boljše z dodajanjem apna kot apnenca, a vseeno ne tako uspešno, da bi zadostovalo mejnim vrednostim. Pri odstranjevanju bakra iz izcednih kompostnih voda smo ugotovili, da je že v osnovni vodi zelo nizka koncentracija bakra in zato vrednosti koncentracij bakra nismo mogli določiti ne v osnovni vodi in ne v obdelani vodi z apnom in apnencem. Koncentracija niklja se je med obdelavo kompostne izcedne vode z apnom in apnencem povečala.

Jar testi - Iz osnovne kompostne vode smo z dodajanjem koagulanta, flokulanta in apna oz. apnenca odstranili cink, in sicer do koncentracije, ki je bila premajhna, da bi jo lahko natančno izmerili. Koncentracija bakra je bila že v osnovni raztopini prenizka, da bi jo lahko določili, in je tudi po izvedbi JAR testov ostala prenizka, da bi jo lahko izmerili. Med izvajanjem JAR testa in dodajanjem apna oz. apnenca se je v vzorcu kompostne izcedne vode povečala koncentracija niklja.

Kalilni test vrtno kreše je pokazal, da sta 100x in tudi 200x redčena izcedna kompostna voda še vedno preveč strupeni za uporabo v kmetijstvu. Večje redčenje bi mogoče zadostilo pogojem za uporabo v kmetijske namene, a je vprašanje, če je smiselno.

BIOLOŠKA OBDELAVA ODPADNE KOMPOSTNE VODE

Želela sem znižati KPK v kompostni vodi do največje mere s pomočjo aerobnega in anaerobnega čiščenja vode. Redukcijo KPK sem poskusila doseči tudi s pomočjo destilacije.

Učinkovitost znižanja KPK po aerobnem SBR reaktorju je okoli 84%, po destilaciji, pri kateri sem temperaturo vzdrževali nad 100 stopinj Celzija pa je učinkovitost zniževanja bila več kot 90%. Ugotovila sem, da se KPK po anaerobni obdelavi vode ni bistveno znižal. Problem je bil v neustreznosti reaktorja. Potrebno bi bilo skonstruirati boljši reaktor, ki bi dobro tesnil, prav tako pa bi bilo potrebno optimizirati način zbiranja izhodnega metana. Kar se tiče destilacije smo ugotovili, da daljše trajanje destilacije ne izboljša njenih rezultatov, saj smo pri blažjih pogojih dosegli slabše znižanje KPK.

Pri projektne delu sem najprej analizirala vsebnost trdnih snovi v osnovni kompostni vodi ter obdelani s koagulacijo. Za primerjavo sem analizirala trdne snovi tudi v komunalni odpadni vodi. Ugotovila sem, da je kompostna voda izjemno kompleksna, kar povejo rezultati:

- vsebnost trdnih snovi (TS) v osnovni kompostni vodi : 88145 mg/L
- vsebnost trdnih snovi (TS) v obdelani kompostni vodi s koagulacijo: 20012 mg/L
- vsebnost trdnih snovi (TS) v komunalni odpadni vodi: 1021 mg/L

Glede na rezultate ugotovimo, da je v osnovni kompostni vodi za približno 4,4 x več skupnih trdnih delcev kot v obdelani po koagulaciji, ter kar 86 x več kot v komunalni odpadni vodi pred čiščenjem v čistilni napravi.

Nato sem merila KPK v osnovni kompostni vodi ter v kompostni vodi po koagulaciji, kjer sem ugotovila, da se je vrednost KPK pri obdelani vodi znižala za več kot 3x, kar prikazujeta spodnji alineji:

- osnovna kompostna voda 64 700 mg/L
- obdelana kompostna voda 19 687 mg/L

Kljub temu, da smo KPK znižali s koagulacijo je še vedno zelo visoka in presega mejne standarde.

Kar se tiče čiščenja kompostnih vod menim da se je kot najboljša izkazala metoda s koagulacijo (s kemikalijami: amerflow, apno, natrijev sulfid) saj s pomočjo kosmičev ustvarimo posedanje in nastaneta dve plasti; zgornja bistra, ter poseden mulj, ki ga na tak način lahko lepo odstranimo.

Določevanje Cr v izcedni vodi z zeoliti

Vsebnost kovinskih ionov sem želela odstraniti z adsorpcijo na zeolit 4A, Kosovski zeolit in kelatni polimer P 26T. Spektrofotometrične meritve pokažejo, da so koncentracije v vseh primerih približno enake. Postopek ponovim za Kosovski zeolit, kjer so razlike v koncentracijah prav tako majhne. Ker z zeoliti nismo uspeli znižati koncentracije kovin v izcedni vodi, smo raziskovalno delo nadaljevali z

uporabo kelatnega polimera P 26T. Dosegla sem znižanje koncentracije kroma iz začetne 3,7095 mg/l na končno 0,9119 mg/l .

Določevanje Ni v izcedni vodi z zeoliti

Koncentracijo niklja v izcedni kompostni vodi sem določala s hitrimi testi. Pri zeolitu 4A se iz začetne koncentracije 0,7 mg/l koncentracija postopno (0,7 ,0,5 ,0,5 ,0,3 mg/l) zniža na 0,3 mg/l. Meritve ponovim še za Kosovski zeolit, kjer se koncentracija kovinskih ionov takoj zniža iz začetne vrednosti 0,7 mg/l, na vrednost 0,3 mg/l. Nato meritve opravi še s P26T, kjer se koncentracija prav tako postopno zniža na 0,2 mg/l.

Določevanje Ni + Cr v izcedni vodi

V tem primeru sem v izcedno vodo dodala obe standardni raztopini. Koncentracija kroma se zelo malo zniža, zato lahko rečem, da ni učinka. Koncentracija niklja pa se iz začetne koncentracije 0,9 mg/l postopno zniža na 0,5 mg/l.

Izcedni vodi dodane alge

Poizkuse glede vsebnosti kovin sem želela izvesti še v izcedni vodi, ki sem ji dodala zelene alge *Chlorella sorokiniana*. Vsebnost kovin teh vzorcev smo določali s pomočjo atomske absorpcijske spektroskopije. Vsebnost niklja v izcedni vodi brez alg je 12,8 mg/L , v izcedni vodi z algami je 3,9 mg/L . Iz meritev lahko razberemo, da se je koncentracija Ni z dodatkom alg zmanjšala.

V naslednjem poizkusu sem vzorce izcedne vode različno redčila : neredčen, 10x redčenje, 100x redčenje, ter osnovni vzorec (neredčena izcedna voda brez dodanih alg). Za te vzorce sem naredila še analizo kemijske potrebe po kisiku –KPK. Meritve so podane v tabeli.

	Cu	Zn	Ni	KPK
Osnovni vzorec	neg. vrednost	7,5 mg/L	5,5 mg/L	3120 mg /L
Neredčen vzorec	neg. vrednost	5,3 mg/L	7,0 mg/L	6240 mg / L
10x redčenje	neg. vrednost	neg. vrednost	7,8 mg/L	4368 mg /L
100x redčenje	neg. vrednost	neg. vrednost	8,5 mg/L	4160 mg /L