



SPALVOTŪJŲ TEKSTILĖS NUOTEKŲ VALYMAS BEI PAKARTOTINIS NAUDOJIMAS

**Aurimas Riauka, Algirdas Žemaitaitis, Rima Klimavičiūtė,
Reda Skrebiškienė¹, Regina Ramenytė²**

*Organinės technologijos katedra, Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-50270 Kaunas, Lietuva. El. paštas: algirdas.zemaitaitis@ktu.lt*

^{1, 2}AB „Utenos trikotažas“, J. Basanavičiaus g. 122, LT-28214 Utena, Lietuva

Įteikta 2005 11 30; priimta 2006 01 02

Santrauka. Ištirta medvilninio trikotažo dažymo, plovimo ir skalavimo po dažymo aktyviais dažais šviesiomis spalvomis nuotekų sudėtis ir jų antrinio panaudojimo galimybės. Nustatyta, kad antriniam panaudojimui tinka sorbentu valytos ir filtruotos arba tik filtruotos nuotekos, kuriose yra nedaug dažų ir elektrolitų. Valyti nuotekas galima pridendant į jas sorbento – 0,25–0,5 g/l tinklinio katijoninio krakmolo, kurio pakeitimo laipsnis (PL) ~0,3.

Tamsiomis spalvomis dažyto, naudojant nuotekas dažymo vonioje, trikotažo dažinių spalva ne visada atitinka spalvos etaloną. Panaudojus nuotekas medvilniniam arba viskoziniam trikotažui plauti arba skalauti gaunami spalvos ir atsparumo standartus atitinkantys dažiniai. Šie rezultatai patikrinti gamybinių naujos technologijos bandymų metu.

Prasminiai žodžiai: tinklinis katijoninis krakmolas, spalvotos tekstilės nuotekos, adsorbcija, antrinis naudojimas.

PURIFICATION AND REUSE OF COLOURED TEXTILE WASTEWATER

**Aurimas Riauka, Algirdas Žemaitaitis, Rima Klimavičiūtė,
Reda Skrebiškienė¹, Regina Ramenytė²**

*Dept of Organic Technology, Kaunas University of Technology,
Radvilėnų pl.19, LT-50270 Kaunas, Lithuania.*

E-mail: algirdas.zemaitaitis@ktu.lt

^{1, 2}AB „Utenos trikotažas“ (JSC Utena Textile), J. Basanavičiaus g. 122, LT-28214 Utena, Lithuania

Submitted 30 Nov 2005; accepted 2 Jan 2006

Abstract. Wastewater of baths after an exhaust dyeing of cotton knitted fabric with reactive dyestuffs, soaping and rinsing was investigated. It was found that the wastewater of rinsing baths after dyeing in a light shade, which had a small amount of dyes and electrolytes, could be used for dyeing or rinsing after dyeing in a dark shade. The dyes present in the wastewater can be removed by treatment with cross-linked cationic starch (CCS) with a degree of substitution of about 0,3. In all cases wastewater must be filtered before reuse. Such a wastewater was used for dyeing of cotton knitted fabrics in a dark shade with a laboratory apparatus. It was found that the use of wastewater in the dyeing process was risky because in some cases the colour of coloured products did not satisfy colour standards. Filtered wastewater as well as that treated with CCS were used for rinsing after dyeing of cotton and viscose knitted fabrics in a dark shade with reactive dyestuffs in industrial-scale experiments. The colour of dyed textiles satisfied colour standards, and the colour fastness to rubbing was good.

Keywords: crosslinking cationic starch, coloured textile wastewater, adsorption, reuse.

1. Įvadas

Atliekant tekstilės apdailą susidaro dideli labai užterštų nuotekų kiekiai. Pavyzdžiui, taurinant 1 kg medvilninio trikotažo, pagal tai, kokie įrenginiai ir taurinimo technologijos taikomos, gali susidaryti 60–136 l nuotekų [1]. Dalis į tekstilės pramonės nuotekas patenkančių medžiagų atkeliauja į apdailos gamybą kartu su netaurintąja tekstile. Tai gamtinės pluoštų priemaišos, tekstilei paruošti prieš mechanines operacijas naudojamos medžiagos ir šlichtas. Be to, 1 kg tekstilės apdailos metu sunaudojama apie 1 kg įvairių cheminių medžiagų [1]. Didžioji jų dalis yra druskos, paviršinio aktyvumo medžiagos ir karboninės rūgštys.

Dažiklių sąnaudos, palyginti su kitų medžiagų sąnaudomis, nėra didelės. Tačiau dažikliai, patekę į nuotekas, suteikia joms spalvą, kuri gali sumažinti į paviršinius vandens telkinius patenkančios šviesos kiekį ir taip turėti įtakos vandens augmenijos fotosintezai. Be to, dažikliai yra sunkiai biologiškai skaidomi, jų sudėtinė dalis dažnai esti metalai bei galintys adsorbuotis organiniai halogenai, todėl yra pavojingi gyvajai gamtai. Ypač daug nefiksuotų dažiklių yra kanalizuojamose periodinio tekstilės dažymo aktyviais dažikliais ir plovimo bei skalavimo po dažymo vonių nuotekose [1].

Dažikliams šalinti iš nuotekų siūloma nemaža fizikocheminių ir biologinių metodų. Taikant koaguliacinius-flokuliacinius metodus į nuotekas yra dedama geležies [2] ar aliuminio [3] sulfato. Papildomai pridėjus sintetinio flokulianto galima sumažinti koagulianto dozę ir padidinti spalvos šalinimo efektyvumą [3]. Galima taikyti oksidacinius spalvotų nuotekų valymo būdus [4, 5], kuriais nuotekose esantys dažikliai yra suskaidomi iki tarpinių bespalvių organinių junginių. Tačiau tokie junginiai taip pat yra toksiški ir kartais gyviesiems organizmams esti pavojingesni nei dažikliai. Perspektyvūs yra tik tie metodai, kuriuos taikant dažikliai yra suskaidomi iki vandens ir anglies dvideginio, bet jie brangiai atsieina. Šiuo požiūriu pranašesni yra sorbciniai dažiklių šalinimo metodai. Dažiklių adsorbicijai iš praskiestųjų tirpalų siūlomi įvairūs gamtiniai sorbentai [6, 7], aktyviojo dumblo biomasė [8], kaolinitas [9], anijonitai, joninės dervos bei ceolitai [10]. Vertinant, naujų sorbentų efektyvumas, adsorbuojant iš tirpalų dažiklius, paprastai yra palyginamas su aktyvintųjų anglių efektyvumu [11, 12]. Nepaisant labai didelio sorbcinio paviršiaus, aktyvintosios anglys, neturėdamos jonogeninių grupių, neefektyviai adsorbuoja iš tirpalų dažiklių jonus.

Tekstilinius dažiklius iš nuotekų gali adsorbuoti gamtiniai ir modifikuotieji polisacharidai. Kaip efektyvus dažiklių sorbentas pirmiausia yra minimas chitozanas [13]. Ypač didelė yra tinklinio chitozono granuliuojamo sorbcinė geba (1911–2498 g/kg) [14]. Tačiau tinklinis chitozanas gerai adsorbuoja anijoninius dažiklius tik iš stipriai rūgščių tirpalų, kurių pH 3–4, ir sorbcija užtrunka nuo 3 iki 8 h. Anijoninius dažiklius iš tirpalų gali adsorbuoti amino- ar ketvirtinių amoniogrūpių turintys krakmolo dariniai [15, 16]. Katijoninių grupių turintys krakmolo eteriai dažiklius adsorbuoja geriau nei skiepytieji krakmolo kopolimerai [17].

Dažiklių adsorbavimas įvairias katijonines grupes turinčiais krakmolo eteriais mažėja tokia tvarka: turintys ketvirtinių amoniogrūpių > tretinių amoniogrūpių > antrinių amoniogrūpių > pirminių amoniogrūpių [17]. Darbe [18] aktyvieji ir rūgštiniai dažikliai buvo adsorbuoti iš tirpalų didesnio pakeitimo laipsnio ketvirtinių amoniogrūpių turinčiais krakmolo dariniais (KK). Nustatyta, kad dažymo tirpaluose esanti anijoninė paviršinio aktyvumo medžiaga sorbento efektyvumą sumažina, kitų priedų – elektrolitų ir natrio šarmo poveikį lemia dažiklio prigimtis. Dažiklių adsorbicija vyksta dėl elektrostatinės sąveikos tarp anijoninių dažiklio ir katijoninių krakmolo grupių. Pastarųjų kiekiui didėjant sujungiama daugiau dažiklio, tačiau daugėja ir sąveikoje su dažikliu nedalyvaujančių katijoninių grupių. Efektyviausiai sąveikoje su rūgštiniu dažikliu dalyvauja katijoninės grupės, kai KK pakeitimo laipsnis yra 0,325–0,36. Tokių KK sorbcinė geba – 574–603 g/kg. KK kaip sorbentų trūkumas yra tai, kad jie šaltame vandenyje sudaro labai išbrinkusius gelius, kuriuos net po dažiklio adsorbicijos sunku pašalinti iš tirpalų. Todėl geresnės technologinės savybės turėtų būti būdingos didesnio pakeitimo laipsnio ketvirtinių amoniogrūpių turintiems tinklinio krakmolo dariniams.

AB „Utenos trikotažas“ per metus sunaudoja 0,44 mln. m³ vandens. Sumažinus apdailai naudojamo vandens kiekį pakartotinai naudojant valytas nuotekas, sumažėtų įmonės sąnaudos, tai padėtų spręsti gamtos apsaugos problemas. Šio darbo tikslas buvo iširti spalvotųjų nuotekų, susidaranciu medvilninį trikotažą dažant, plaunant ir skalaujant po dažymo aktyviais dažais, užterštumą, pabandyti šias nuotekas valyti tinklinio katijoninio krakmolo sorbentu bei atlikti valytųjų nuotekų antrinio naudojimo įvertinimą.

2. Tyrimų metodika

Naudotos medžiagos. 0,33 ir 0,29 pakeitimo laipsnio ribotai brinkstantis šaltame vandenyje tinklinis katijoninis krakmolas (TKK), gautas modifikavus bulvių krakmolą glicidiltrimetilamonio chlorido ir epichlorhidrino mišiniu šarminėje terpėje, nesuardant krakmolo grūdelių, ir po reakcijos išplovus vandeniui. Dažų adsorbavimas iš spalvotųjų nuotekų buvo atliekamas TKK grūdeliais, išdžiovintais iki pastoviosios masės 80 °C temperatūroje arba tam tikros koncentracijos TKK suspensija.

Sorbentų efektyvumui įvertinti naudota AB „Utenos trikotažas“ dažymo aktyviais dažais ir plovimo bei skalavimo po dažymo vonių nuotekos bei įmonėje paruošiamas technologinis vanduo.

Nuotekų užterštumo rodiklių nustatymas. Cheminio deguonies sunaudojimo (ChDS) rodiklis nustatytas pagal [19] aprašytą metodiką. Nuotekų pH vertė išmatuota pHmetru pH-673 (Rusija), o savitasis elektrinis laidis – konduktometru OK-102 (Vengrija) kambario temperatūroje. 436, 525 ir 620 nm bangos ilgio monochromatinių spindulių, kuriuos sugeria tiriamos nuotekos, sugertis išmatuota fotoelektriniu kolorimetru КФК-3 (Rusija).

Nuotekose esančių dažų adsorbavimas TKK. Tiksliai pasvertas TKK miltelių kiekis suberiamas į 250 ml konusi-

nes kolbas, pripilama 100 ml tiriamų spalvotųjų nuotekų, kolba užkemšama ir įstatoma į mechaninę kratyklę su gaubtu. Tirpalai su TKK milteliais kratomi 30 min. 30 °C temperatūroje. Po sorbcijos dažiklio tirpalas atskiriamas nuo TKK granulių filtruojant pro stiklinį filtrą.

Liekamosios nuotekų spalvos nustatymas. Spalvotų nuotekų šviesos sugertis nustatyta fotokolorimetru KФK-3 (Rusija). Matavimams parinkti 436, 525 ir 620 nm bangos ilgio monochromatiniai spinduliai yra kiekvienos iš pagrindinių spektro zonų – mėlynosios, žaliosios ir raudonosios viduryje ir leidžia įvertinti visus į nuotekas patekusius tai ar kitai spalvai gauti naudotus dažus. Esant reikalui, spalvotosios nuotekos prieš šviesos sugerties matavimus skiestos distiliuotu vandeniu.

Kadangi aktyvių dažų kiekis nuotekose buvo nežinomas, jų adsorbavimas TKK įvertintas liekamąją nuotekų spalva L (%), kuri yra proporcinga nuotekose likusiam dažo kiekiui ir apskaičiuojama pagal formulę:

$$L = \frac{D}{D_o} \cdot 100,$$

čia L – liekamoji spalva; D_o – pradinė spalvotųjų nuotekų šviesos sugertis; D – nuotekų šviesos sugertis po valymo TKK.

Laboratoriniai medvilninio trikotažo dažymo bandymai atlikti AB „Utenos trikotažas“ laboratoriniame dažymo aparate AHIBA. Dažytas gamyboje paruoštas medvilninis trikotažas 60 °C temperatūros dažų tirpalu 90 min., 15 min. plautas 95 °C temperatūros plovimo tirpalu, dažai papildomai fiksuoti 40 °C temperatūros katijoniniu apdailos preparatu 20 min. Dažymo, plovimo ir fiksavimo tirpalų receptūros atitiko taikomas gamyboje. Dažytieji pavyzdžiai skalauti tekančiu technologiniu vandeniu ir išdžiovinti laboratorinėje džiovykloje 150 °C temperatūroje.

Gamybiniai medvilninio ir viskozinio trikotažo dažymo bandymai atlikti ežektorinėje dažymo mašinoje „MiniSoft“ įmonėje patvirtintu technologiniu režimu.

Dažytojo trikotažo spalvos analizė. Trikotažo dažinių spalva išmatuota AB „Utenos trikotažas“ spektrofotometru DATA COLOR, turinčiu specialią programą spalvos charakteristikoms ir mažiems spalvos skirtumams apskaičiuoti. Prieš matavimą dažiniai 0,5 val. išlaikyti kondicinėmis sąlygomis.

3. Rezultatų apžvalga

Spalvotųjų tekstilės nuotekų analizė. Europos Komisijos dokumente apie geriausią tekstilės įmonių praktiką [1] tekstilės dažymo nuotekos įvertinamos cheminio deguonies suvartojimo (ChDS), pH, savitojo laidžio ir šviesos sugerties rodikliais. ChDS vertė rodo bendrą organinių teršalų kiekį nuotekose. pH vertė – kokioje terpėje vyksta ta ar kita apdailos operacija, o savitasis laidis – dažant naudojamų elektrolitų kiekį. Šviesos sugerties vertės apibūdina dažymo, plovimo ir skalavimo po dažymo vonių nuotekų spalvą. Trijų monochromatinių spindulių šviesos, kurią sugeria nuotekos, sugertis yra matuojama tam,

kad galima būtų įvertinti visus į nuotekas patekusius tai ar kitai spalvai gauti naudotus dažus. Kuo didesnė šviesos sugertis, tuo sodresnė nuotekų spalva ir tuo daugiau dažo yra nuotekose. Iš AB „Utenos trikotažas“ gautų nuotekų ir technologinio vandens rodikliai pateikti 1 lentelėje.

Palyginus nuotekų rodiklius iš 1 lentelės su vidutiniais Europos tekstilės įmonių medvilninio trikotažo dažymo aktyviais dažais ir plovimo bei skalavimo po dažymo periodiniuose įrenginiuose rodikliais [1], galima teigti, kad įmonės dažymo, plovimo ir skalavimo po dažymo vonių nuotekų pH ir savitojo laidžio vertės atitinka Europos tekstilės įmonių nuotekų rodiklius. Taigi įmonėje trikotažas dažomas ir plaunamas, esant optimaliai elektrolitų koncentracijai ir tirpalų pH vertei. Skirtumai gaunami, palyginus dažymo tamsia spalva vonios nuotekų šviesos sugerties ir ChDS vertes. Įmonėje dažymo raudona spalva vonios nuotekų (1 lent.) šviesos sugerties vertė yra 1,6 kartų, o ChDS vertė 3,4 karto didesnės nei atitinkamų Europos įmonių [1]. Tai rodo, kad po dažymo tamsiomis spalvomis nuotekose lieka gana daug nefiksuoto dažo. Nefiksuoto dažo lieka ir nudažytame trikotaže, išleisus į kanalizaciją dažymo tirpalą. Šiam nefiksuotam dažui iš trikotažo išplauti reikia daugiau skalavimo vonių.

Laboratoriniai spalvotųjų tekstilės nuotekų valymo tyrimai. Medvilninio trikotažo dažymo aktyviais dažais ir plovimo bei skalavimo po dažymo nuotekų valymas gali būti dvitiksliis. Vienas tikslas – sumažinti tekstilinių nuotekų taršą. Tam turėtų būti valomos labiausiai užterštos dažyklos nuotekos, t. y. dažymo ir pirmojo skalavimo po dažymo vonių nuotekos. Kitas tikslas – pakartotinis vandens panaudojimas gamyboje. Siekiant šio tikslo turėtų būti valomos mažiau dažikliais ir pagalbinėmis medžiagomis užterštos nuotekos, t. y. paskesniųjų skalavimo vonių nuotekos.

Analizuojant 1 lentelėje pateiktų medvilninio trikotažo dažymo aktyviais dažais šviesiai geltona spalva ir plovimo bei skalavimo po dažymo vonių nuotekų užterštumo rodiklius, galima teigti, kad jau pirmojo skalavimo vonios nuotekos yra palyginti nedaug užterštos dažais. Todėl dažų šalinimo iš nuotekų bandymams buvo paimtos 2, 3, 5, 6 ir 7 vonių nuotekos. Spektrinės šviesos sugerties vertės rodo, kad visų šių vonių nuotekos turi šiek tiek dažų, kurie prieš pakartotinį nuotekų naudojimą turėtų būti pašalinti. Kadangi 6 ir 7 vonių nuotekos savo spalva labai panašios, jos buvo sumaišytos ir valytos kartu.

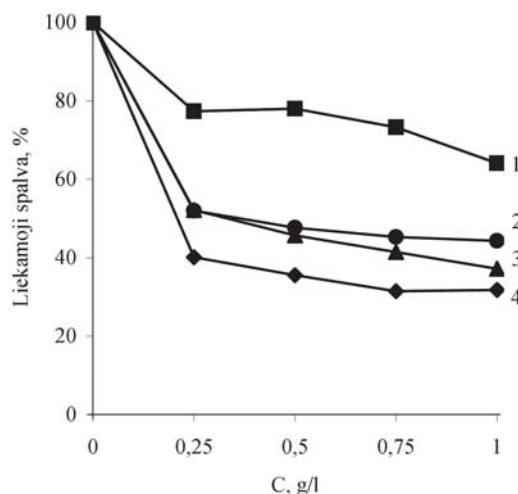
Anksčiau atlikti tyrimai su modeliniais dažiklių tirpalais parodė [20], kad anijoniniai dažikliai gali būti sujungti ketvirtiniu amoniogrupių turinčiu tinkliniu katijoniniu krakmolu (TKK). Anijoninių dažiklių adsorbavimas TKK labai spartus, adsorbicija įvyksta per pirmąsias penkias minutes ir nepriklauso nuo temperatūros. TKK sorbcinė geba, apskaičiuota pagal Lengmiuro izotermės lygtį, yra 368–1114 g/kg priklausomai nuo TKK PL. Laboratoriniam spalvotų tekstilės nuotekų valymui buvo pasirinktas TKK, kurio PL = 0,33.

Geltoni dažai daugiausia sugeria mėlynosios zonos spindulius. Šviesos sugertį šioje zonoje galima įvertinti ir vieno 436 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio su-

1 lentelė. AB „Utenos trikotažas“ medvilninio trikotažo dažymo nuotekų užterštumo rodikliai**Table 1.** Impurity indexes of wastewater after dyeing of cotton knitted fabric in AB „Utenos Trikotažas“ (JSC Utena Textile)

Vonių nr.	Tirpalas	ChDS, mgO ₂ /l	pH	Savitasis laidis, mS/cm	Spektrinė šviesos sugertis, 1/m		
					436 nm	525 nm	620 nm
	Technologinis vanduo	76,8	8,13	1,019	2,5	0,6	0,2
Medvilninio trikotažo dažymo šviesiai geltona spalva nuotekos							
1	Dažymo vonios*	–	–	–	–	–	–
2	Skalavimo po dažymo (50 °C)	864	9,84	19,122	44	20	13
3	Skalavimo ir neutralizavimo (50 °C)	1100	7,15	6,257	26	8	4
4	Plovimo anijonine paviršiaus aktyviaja medžiaga (PAM) ir preparatu nuo lūžių (95 °C)	1100	7,75	2,953	73	14	5
5	Skalavimo (50 °C)	336	7,75	1,322	33	12	8
6	Skalavimo (50 °C)	91	7,55	0,555	10	4	3
7	Trikotažo iškrovimo vonios	336	5,85	0,555	14	7	5
Medvilninio trikotažo dažymo tamsiai raudona spalva nuotekos							
1	Dažymo vonios	11500	11,45	89,984	710	495	345
2	Skalavimo po dažymo (50 °C)	2304	10,85	28,823	275	450	121
3	Skalavimo ir neutralizavimo (50 °C)	1906	7,45	11,248	185	200	65
4	Plovimo (70 °C)	672	6,94	4,148	205	290	85
5	Plovimo anijonine PAM ir preparatu nuo lūžių (95 °C)	384	7,6	1,286	120	115	50
6	Plovimo (70 °C)	173	7,74	0,773	47	42	21
7	Skalavimo (50 °C)	86,4	7,92	0,602	16	14	7
8	Skalavimo (50 °C)	53	7,62	0,555	7	5	3
9	Skalavimo (50 °C)	53	7,75	0,534	5	3	1,5
10	Skalavimo (50 °C)	53	8,2	0,527	12	8	6
11	Skalavimo (50 °C)	53	7,44	0,591	4	2	1
12	Skalavimo ir neutralizavimo	1152	4,46	0,759	5	4	1,5
13	Papildomo dažiklio fiksavimo	576	5,06	0,865	3	2	1,3
14	Trikotažo iškrovimo vonios	153	6,85	0,569	4	2,5	2

* Šios vonios nuotekos netirtos



1 pav. Liekamosios nuotekų spalvos priklausomybė nuo į jas dėto TKK, kurio PL = 0,33, kiekio, kai valytos po dažymo geltona spalva nuotekos buvo: 1 – 2 vonios; 2 – 5 vonios; 3 – 6 ir 7 vonių nuotekų mišinio; 4 – 3 vonios

Fig 1. Dependence of residual colour of yellow-coloured wastewater on concentration of CCS (DS = 0,33): baths 1–2; baths 2–5; baths 3–6 and bath 7 mix; baths 4–3

gertimi, kuri ir panaudota apskaičiuojant liekamąją nuotekų spalvą, pradine verte laikant nevalytų nuotekų šviesos sugertį. 2, 3, 5 vonių nuotekų ir 6 bei 7 vonių nuotekų mišinio liekamosios spalvos priklausomybė nuo į jas dėto TKK kiekio pateikta 1 paveiksle.

Kaip matyti iš 1 paveikslo duomenų, į nuotekas pridėjus 0,25 g/l TKK, 3, 5 ir 6 bei 7 vonių mišinio nuotekų spalvingumas sumažėjo 50–60 %, o 2 vonios – tik 20 %. Tolesnis TKK kiekio didinimas liekamosios nuotekų spalvos nekeičia, t. y. daugiau nuotekose esančių dažų nesusunginama. Iš literatūros duomenų žinoma [20], kad nuotekose esantys elektrolitai gali sumažinti TKK gebą adsorbuoti aktyvius dažus.

2 paveiksle yra atidėta skalavimo po dažymo geltona spalva nuotekų šviesos sugerties prieš ir po jų apdorojimo TKK vertės bei liekamosios spalvos vertės po valymo TKK priklausomybės nuo nuotekose esančių elektrolitų kiekio, įvertinto savitojo elektrinio laidžio verte, pateikta 1 lentelėje. Kaip matyti iš 2 paveiksle pateiktų duomenų, efektyviau dažai yra išvalomi iš tų nuotekų, kuriose yra mažiau elektrolitų. Geriausi 3 vonios (skalavimo ir neutralizavimo) nuotekų valymo rezultatai gali būti paaiškinti šiek tiek mažesne šių nuotekų pH verte, palyginti su kitų vonių nuotekomis (1 lent.).

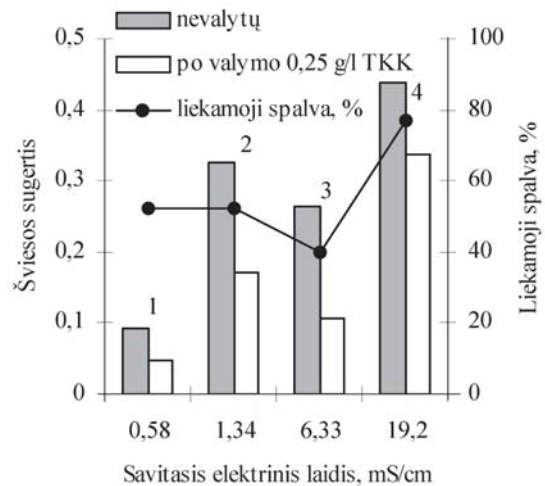
Iš 1 lentelėje pateiktų skalavimo po dažymo tamsiai raudona spalva vonių nuotekų šviesos sugerties verčių matyti, kad pakartotinai naudoti tiktų 6–14 vonių nuotekos: jose nedaug elektrolitų, o dažų kiek daugiau yra tik 6 ir 7 vonių nuotekose. 6 ir 7 vonių nuotekose esantiems dažams sujungti taip pat naudota TKK, kurio PL = 0,33. Liekamoji nuotekų spalva buvo apskaičiuota pagal 525 nm monochromatinio spindulio šviesos sugertį, nes raudoniems dažams yra būdinga šviesos sugertis žaliojoje zonoje. Gautieji duomenys pateikti 3 paveiksle, iš kurio matyti, kad liekamajai nuotekų spalvai sumažinti 80–90 % užtenka į jas įdėti 0,25 g/l TKK.

Laboratoriniai medvilninio trikotažo dažymo aktyviais dažais bandymai, naudojant skalavimo po dažymo šviesiomis spalvomis nuotekas. Tokių bandymų tikslas buvo iširti, ar dažant medvilninį trikotažą tamsiomis spalvomis vietoje technologinio vandens gali būti naudojamos skalavimų po dažymo šviesiomis spalvomis nuotekos. Pakartotiniam naudojimui buvo pasirinktos dviejų paskutiniųjų skalavimų po dažymo šviesia salotine spalva, t. y. 5 ir 6 vonių, bei nudažyto trikotažo 7 iškrovimo vonios nuotekos. Šių nuotekų rodikliai pateikti 2 lentelėje, iš kurios matyti, kad kiek daugiau dažais ir elektrolitais užterštos tik 5 vonios nuotekos. Visų trijų vonių nuotekos buvo sumaišytos vienodais santykiais, o gautas mišinys padalintas į dvi dalis. Viena nuotekų mišinio dalis filtruota pro stiklo filtrą (toliau šios nuotekos bus vadinamos filtruotomis nuotekomis), kita dalis – iš pradžių 30 min. apdorota 0,5 g/l TKK, kurio PL=0,33, ir tik tada filtruota pro stiklo filtrą (toliau šios nuotekos vadinamos valytosiomis nuotekomis).

Gautų filtruotųjų ir valytųjų nuotekų rodikliai kartu su AB „Utenos trikotažas“ naudojamo technologinio vandens rodikliais pateikti 3 lentelėje. Iš lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad, palyginanti su technologiniu vandeniu, filtruotųjų ir valytųjų nuotekų ChDS rodiklio vertė yra didesnė, jose yra šiek tiek daugiau elektrolitų, o tik filtruotosiose nuotekose – ir daugiau dažų.

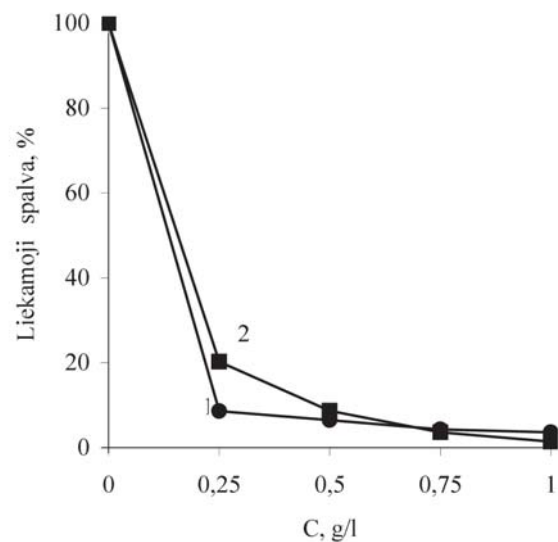
Visi tirpalai, išskyrus dažų, reikalingi laboratoriniams dažymo bandymams su filtruotomis ar valytosiomis nuotekomis ruošti. Įmonėje naudojami iš anksto paruošti dažų tirpalai, todėl tokie tirpalai buvo ir pakartotinio nuotekų naudojimo bandymuose, tačiau iki reikaujamo modulio dažymo vonia papildyta atitinkamų nuotekų. Dažyta trimis spalvomis: raudona, bordo ir tamsiai mėlyna. Filtruotųjų arba valytųjų nuotekų kiekis dažymo vonioje priklausė nuo spalvos. Jų buvo: dažant bordo spalva – 60 %, raudona – 40 %, tamsiai mėlyna – 30 %. Vienos ir kitos rūšies nuotekos taip pat buvo panaudotos ruošiant plovimo ir papildomo dažiklio fiksavimo vonių tirpalus. Tuo pačiu metu tomis pačiomis spalvomis trikotažas dažytas tirpalais, paruoštais su technologiniu vandeniu.

Gautų dažinių spalvos: raudona, bordo ir tamsiai mėlyna išmatuotos spalvos matavimo prietaisu DATA COLOR ir palygintos su įmonės spalvų etalonais. Apskaičiuotieji maži pavyzdžių, dažytų naudojant filtruotąsias, valytąsias nuotekas ar technologinį įmonės vandenį, ir etalonių pavyzdžių spalvų skirtumai pateikti 4 lentelėje. AB „Utenos



2 pav. Nuotekų po dažymo geltona spalva šviesos sugerties prieš ir po valymo 0,25 g/l TKK (PL=0,33) bei liekamosios spalvos po valymo TKK priklausomybė nuo nuotekų savitojo elektrinio laidžio: 1 – 6 ir 7 vonių nuotekų mišinys; 2 – 5 vonios; 3 – 3 vonios; 4 – 2 vonios

Fig 2. Dependence of optical density and residual colour on electrical conductivity of wastewater after dyeing yellow colour before and after treatment with CCS, (DS = 0,33) (conc. 0,25 g/l): baths 1–2; baths 2–5; baths 3–6 and 7 bath mix; baths 4–3



3 pav. Liekamosios nuotekų spalvos priklausomybė nuo į jas pridėto TKK, kurio PL = 0,33, kiekio, kai valytos nuotekos po dažymo raudona spalva: 1 – 6 vonios; 2 – 7 vonios

Fig 3. Dependence of residual colour of red-coloured wastewater on concentration of CCS (DS = 0,33): baths 1–6; baths 2–7

trikotažas“ laikomasi susitarimo, jei apskaičiuotas bendras spalvos skirtumas yra mažesnis nei 1, gauto dažinio spalva atitinka etalono spalvą. Kaip matyti iš 4 lentelės duo-

menų, dažymui naudojant ir technologinį vandenį, ir filtruotąsias ar valytąsias nuotekas, tik tamsiai mėlynos spalvos dažinių – $\Delta E < 1$. Kitų dviejų spalvų – raudonos ir bordo – dažinių ir etalono spalvų skirtumas buvo 1,61–2,28, taigi jie neatitiko įmonės reikalavimų. Neatsižvelgiant į tai, koks dažant naudotas vanduo, visų dažinių atsparumas sausajai trinčiai buvo 4–5, šlapiajai – 2–4 ir atitiko reikalavimus (atsparumas sausajai trinčiai turi būti ne mažesnis kaip 3–4, šlapiajai – ne mažesnis kaip 2).

Apibendrinant pateiktus duomenis, galima daryti išvadą, kad pakartotinai naudoti ir filtruotąsias, ir valytąsias nuotekas dažant tamsiomis spalvomis rizikinga, nes gaunamos dažinių spalvos neatitinka etalono. Be to, naudoti nuotekas sunku dėl techninių cheminės stoties galimybių.

Tačiau filtruotosios ar valytosios nuotekos galėtų būti panaudotos pirmiesiems skalavimams po dažymo tamsiomis spalvomis, t. y. galėtų pakeisti technologinį vandenį skalavimo voniose. Šiems teiginiams patvirtinti buvo atlikti gamybiniai trikotažo dažymo tamsiomis spalvomis bandymai; skalavimui naudotos ir filtruotosios, ir valytosios skalavimo po dažymo šviesiomis spalvomis nuotekos.

Dažyklos nuotekų antrinio panaudojimo, dažant trikotažą gamybos eigoje, rezultatai. Atlikti du trikotažo dažymo tamsiomis spalvomis gamybiniai bandymai, jų metu plovimui ir skalavimui po dažymo buvo naudota skalavimo po dažymo šviesia spalva 5 ir 6 vonių nuotekos.

Pirmajame bandyme naudotos skalavimo po dažymo šviesiai rožine spalva nuotekos, kurios jose esantiems pū-

2 lentelė. AB „Utenos trikotažas“ skalavimo po dažymo šviesiai salotine spalva vonių ir trikotažo iškrovimo vonios nuotekų užterštumo rodikliai

Table 2. Impurity indexes of wastewater of rinsing and ejection baths after dyeing in lime-green shades AB “Utenos Trikotažas” (JSC Utena Textile)

Vonios nr.	Tirpalas	pH	Savitasis el. laidis, mS/cm	Spektrinė šviesos sugertis, 1/cm		
				436 nm	525 nm	620 nm
5	Skalavimo (50 °C)	6,62	2,34	39	28	21
6	Skalavimo (50 °C)	6,73	1,705	9	3	2,5
7	Trikotažo iškrovimo vonios	5,45	0,382	20	12	9

3 lentelė. Filtruotųjų ir valytųjų spalvotųjų nuotekų bei technologinio vandens rodikliai

Table 3. Indexes of filtered and cleaned coloured wastewater and technical water

Tirta	ChDS, mgO ₂ /l	pH	Savitasis el. laidis, mS/cm	Spektrinė šviesos sugertis, 1/cm		
				436 nm	525 nm	620 nm
Technologinis vanduo	40	8,04	0,319	3	1	1
Filtruotosios nuotekos	270	7,55	1,43	25	16	12
Valytosios nuotekos	370	7,72	1,47	9	6	1

4 lentelė. Trikotažo pavyzdžių, dažytų naudojant technologinį vandenį, filtruotąsias bei valytąsias nuotekas, ir etalonų spalvų skirtumai

Table 4. Colour differences between colour standards and knitted fabric samples coloured using technical water and filtered and cleaned wastewater

Dažant naudota	Dažyto trikotažo ir etalono spalvų skirtumas*			
	šviesumo ΔL	grynumo ΔC	spalvos tono ΔH	bendrasis ΔE
Raudono				
Technologinis vanduo	0,60	- 0,87	- 1,55	1,88
Filtruotosios nuotekos	- 0,40	- 1,6	- 1,57	2,28
Valytosios nuotekos	- 0,60	- 1,44	- 1,27	2,01
Bordo				
Technologinis vanduo	- 0,64	1,44	- 0,31	1,61
Filtruotosios nuotekos	- 1,10	1,46	- 0,36	1,87
Valytosios nuotekos	- 2,05	0,81	- 0,25	2,22
Tamsiai mėlyno				
Technologinis vanduo	0,48	0,42	0,05	0,64
Filtruotosios nuotekos	- 0,57	- 0,19	0,02	0,60
Valytosios nuotekos	- 0,30	- 0,29	- 0,04	0,41

*Matavimų metu pavyzdžiai buvo apšviesti standartiniu šviesos šaltiniu D65, stebimi 10° kampu

kams pašalinti, prieš supilant į saugojimo talpyklas, buvo filtruojamos pro rankovinį trikotažinės medžiagos filtrą. Jei skalavimui tamsia spalva naudojamos nefiltruotosios nuotekos, dažomas trikotažas gali užsiteršti kitos spalvos pūkais. Filtruojant nuotekų sudėtis nesikeičia, todėl 5 lentelėje pateikiamos tik filtruotųjų nuotekų rodiklių vertės.

Antrajame bandyme naudotos skalavimo po dažymo šviesia ciklamenų spalva nuotekos. Prieš naudojant pakartotinai nuotekose esantys dažai buvo sujungti TKK, kurio $PL=0,29$. Nuotekos 45 min. maišytos ir paliktos nakčiai, kad nusėstų TKK dalelės su adsorbuotu dažu. TKK koncentracija nuotekose buvo 0,3 g/l. TKK nusėdus, išvalytosios nuotekos tuo pat metu jas filtruojant pro trikotažinį filtrą, siurbliu perpumpuotos į kitą talpyklą. Taip buvo pašalinti ne tik ankščiau dažyto trikotažo pūakai, bet ir nenusėdusios TKK dalelės. Šių nuotekų rodiklių vertės prieš apdorojant TKK ir apdorojus skiriasi (5 lentelė). Palyginimui lentelėje pateikti gamyboje naudojamo technologinio vandens rodikliai.

Iš 5 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad palyginti su technologiniu vandeniu, filtruotuosiose nuotekose yra dažų likučių, tai rodo didesnės ir šviesos sugerties, ir ChDS

rodiklių vertės. Valytosios nuotekos, kaip ir reikėjo tikėtis, neturėjo matomos spalvos. Ir vienu, ir kitų nuotekų šiek tiek didesnis savitasis laidis, t. y. jose buvo dažant naudotų elektrolitų likučių.

Gamybiniai bandymai atlikti *MiniSoft* ežektoriuje, pirmuoju atveju dažant medvilninį trikotažą vidutinio sodrumo baklažano spalva, antruoju atveju dažant viskozinių trikotažą vidutinio sodrumo violetine spalva. Taurinamam trikotažui paruošti, balinti, dažyti ir spalvai koreguoti naudotas technologinis vanduo, o plauti ir skalauti po dažymo baklažano spalva naudotas filtruotosios nuotekos, po dažymo violetine spalva – valytosios. Trikotažo plovimas ir skalavimas po dažymo, naudojant ir vienas, ir kitas nuotekas vyko sklandžiai. Siekiant įvertinti gautų dažinių spalvą ir kiek ji atitinka etalono spalvą, buvo tikrinti dažomų trikotažų pavyzdžiai prieš plovimą ir skalavimą, po plovimo ir skalavimo ir po baigiamosios apdailos. Trikotažo pavyzdžiai atkirpti prieš ir po plovimo ir skalavimo, išdžiovininti laboratorinėje džiovykloje, pavyzdys prieš plovimą ir skalavimą prieš džiovinant išplautas laboratorinėmis sąlygomis. Visų pavyzdžių spalva lyginta su etaloninio pavyzdžio spalva. Gauti skirtumai pateikti 6 lentelėje.

5 lentelė. Pakartotiniam naudojimui paruoštų filtruotųjų ir valytųjų spalvotųjų nuotekų rodikliai

Table 5. Indexes of filtered and cleaned coloured wastewater for reuse

Vonios nr.	Tirpalas	ChDS, mgO ₂ /l	pH	Savitasis laidis, mS/cm	Spektrinė šviesos sugertis, 1/m		
					436 nm	525 nm	620 nm
	Technologinis vanduo	40	8,0	0,319	3,2	1,3	0,7
Filtruotosios nuotekos							
5	Skalavimo (50 °C)	60	7,55	0,439	7	5	3
6	Skalavimo (50 °C)	50	7,75	0,411	4	2	1
Nuotekos prieš /po valymo							
5	Skalavimo (50 °C)	85 / 50	7,95 / 6,4	0,53 / 0,553	3,4 / 2,1	2,4 / 1,7	1,2 / 2,1
6	Skalavimo (50 °C)	50 / 30	8,2 / 7,2	0,515 / 0,537	2,6 / 1,1	1,7 / 0,9	0,8 / 0,7

6 lentelė. Spalvos skirtumai tarp etalono spalvos ir dažyto trikotažo pavyzdžių prieš plovimą ir skalavimą, po plovimo ir skalavimo ir po baigiamosios apdailos

Table 6. Colour differences between colour standards and coloured knitted fabric samples before washing and rinsing, after washing and rinsing and after finishing

Trikotažo bandinys	Dažyto trikotažo ir etalono spalvos skirtumas*			
	šviesumo ΔL	grynumo ΔC	spalvos tono ΔH	bendrasis ΔE
Dažant baklažanų spalva**				
Prieš plovimą ir skalavimą	- 2,01	0,88	1,55	2,67
Po plovimo ir skalavimo	- 1,36	0,89	1,47	2,19
Po baigiamojo džiovinimo	2,39	1,23	0,11	2,39
Dažant violetine spalva***				
Prieš plovimą ir skalavimą	- 2,53	0,45	0,15	2,58
Po plovimo ir skalavimo	- 1,98	0,88	0,09	2,13
Po baigiamojo džiovinimo	- 1,94	0,81	0,21	2,11

*Matavimų metu pavyzdžiai buvo apšviesti standartiniu šviesos šaltiniu D65, stebimi 10° kampu

**Plovimui ir skalavimui po dažymo naudotos filtruotosios nuotekos

***Plovimui ir skalavimui po dažymo naudotos valytosios nuotekos

Jeigu dėl kažkokių priežasčių plaunant ir skalaujant filtruotosiomis ar valytosiomis nuotekomis pasikeistų dažymo spalva, dažyto trikotažo pavyzdžių po plovimo ir skalavimo spalva labiau skirtųsi nuo etalono spalvos nei pavyzdžių prieš plovimą ir skalavimą. Tačiau, kaip matyti iš 6 lentelėje pateiktų duomenų, po plovimo ir skalavimo ir filtruotosiomis, ir valytosiomis nuotekomis abiejų dažytų trikotažų spalvų skirtumas nuo etalono spalvos mažesnis nei prieš plovimą. Tikroji dažinio spalva gaunama atlikus baigiamąjį taurinamojo trikotažo džiovinimą. Kadangi abi trikotažo partijos buvo skirtos marginti, nepaisant to, kad jų bendrasis spalvos skirtumas buvo daugiau kaip 2, jie nebuvo perdažomi. Abiejų dažinių atsparumas muilo tirpalui ir sausajai trinciai buvo 4–5, šlapiajai – 2–3, tai atitiko įmonės reikalavimus ir parodė, kad ir filtruotosiomis, ir valytosiomis nuotekomis galima gerai išplauti nefiksuotą aktyvų dažą iš gaminio.

4. Išvados

1. AB „Utenos trikotažas“ medvilninio trikotažo dažymo, plovimo ir skalavimo po dažymo aktyviais dažais vonių nuotekų pH ir savitojo laidžio vertės atitinka analogiškus Europos tekstilės įmonių nuotekų rodiklius ir rodo, kad trikotažas dažomas esant optimaliai elektrolitų koncentracijai ir tirpalų pH vertei. Tačiau šviesos sugerties, dažant vonių nuotekomis, ir ChDS rodiklio vertės yra atitinkamai 1,6–3,5 ir 3,4–4,5 karto didesnės, nes po dažymo nuotekose lieka daug jas užteršiančio nefiksuoto dažo.

2. Iš skalavimo po trikotažo dažymo šviesiomis spalvomis tirpalų dažai gali būti pašalinti pridėjus 0,25–0,5 g/l tinklinio katijoninio krakmolo (TKK), kurio pakeitimo laipsnis yra apie 0,3. Visais atvejais prieš naudojant pakartotinai nuotekos turi būti perfiltruotos.

3. Filtruotosios arba valytosios TKK ir filtruotosios paskutiniųjų skalavimų po dažymo šviesiomis spalvomis nuotekos buvo panaudotos medvilniniam trikotažui dažyti tamsiomis spalvomis laboratorinėmis sąlygomis. Gautieji duomenys parodė, kad tokias nuotekas naudoti dažymui tamsiomis spalvomis yra rizikinga, nes ne visų dažinių spalva atitiko etaloną. Be to, cheminėje stotyje sudėtinga vietoje technologinio vandens naudoti nuotekas.

4. Atlikti gamybiniai bandymai, kurių metu, dažant medvilninį ir viskozinį trikotažą aktyviais dažais vidutinio sodrumo spalvomis, plovimui ir skalavimui po dažymo buvo naudojamos nuotekos, susidariusios skalaujant trikotažą po dažymo šviesiomis spalvomis. Prieš naudojimą nuotekos buvo valomos TKK ir/arba filtruojamos. Gauti muilo tirpalui ir sausajai bei šlapiajai trinciai gero atsparumo dažiniai.

Autoriai dėkoja Lietuvos valstybiniam mokslo ir studijų fondui už paramą atliekant šiuos mokslinius tyrimus.

Literatūra

1. Integrated pollution prevention and control (IPPC). Reference document on best available techniques for textile industry. European Commission. July 2003. 586 p.

- Carvalho, G. et al. A factorially-designed study of physico-chemical reactive dye colour removal from simulated cotton textile processing wastewater. *Coloration Technology*, Vol 118, No 5, 2002, p 215–219.
- Choi, J. H. et al. Application of synthetic polyamine flocculants for dye wastewater treatment. *Separation Science and Technology*, Vol 36, No 13, 2001, p 2945–2958.
- Yang, Y. Q.; Wyatt, D. T.; Bahorsky, M. Decolorization of dyes using UV/H₂O₂ photochemical oxidation *Textile Chemist and Colorist*, Vol 30, 1998, p 27–35.
- Wu, J. N.; Wang, T. W. Effects of some water-quality and operating parameters on the decolorization of reactive dyes solutions by ozone. *Environmental Science and Health, Part A*, Vol 36, 2001, p 1335–1347.
- Davila-Jimenez, M. M.; Elizalde-Gonzalez, M. P.; Palaez-Cid, A. A. Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution. *Colloids and Surfaces, Part A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol 254, 2005, p 107–114.
- Bhattacharyya, K. G.; Sarma, A. Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder. *Dyes and Pigments*, Vol 57, 2003, p 211–222.
- Chu, H. C.; Chen, K. M. Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass. *Process Biochemistry*, Vol 37, No 6, 2002, p 595–600.
- Yavuz, O.; Aydin, A. H. The removal of acid dye from aqueous solution by different adsorbents. *Fresenius Environmental Bulletin*, Vol 11, No 7, 2002, p 377–383.
- Karcher, S.; Kornmuller, A.; Jekel, M. Screening of commercial sorbents from the removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments*, Vol 51, 2001, p 111–125.
- Namasivayam, C.; Kavitha, D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and Pigments*, Vol 54, 2002, p 47–58.
- Nakagawa, K. et al. Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbon derived from solid wastes. *Water Research*, Vol 38, 2004, p 1791–1798.
- Wu, F. C.; Tseng, R. L.; Juang, R. S. Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead-types of chitosan prepared from fishery wastes. *J. Hazard Materials*, Vol 373, 2000, p 63–75.
- Chiou, M. S.; Li, H. Y. Adsorption behaviour of reactive dye in aqueous solutions on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere*, Vol 50, 2003, p 1095–1105.
- Simkovic, I.; Laszlo, J. A.; Thompson, A. R. Preparation of a weakly basic ion exchanger by crosslinking starch with epichlorhydrin in the presence of NH₄OH. *Carbohydrate Polymers*, Vol 30, 1996, p 25–30.
- Delval, F. et al. The sorption of several types of dye on crosslinked polysaccharides derivatives. *Dyes and Pigments*, Vol 53, 2002, p 79–92.
- Khalil, M. I.; Aly, A. A. Use of cationic starch derivatives for the removal of anionic dyes from textile effluents. *J. Applied Polymer Science*, Vol 93, 2004, p 227–234.
- Riauka, A.; Šidlauskienė, D.; Klimavičiūtė, R.; Žemaitaitis, A. The interaction of anionic dyes with cation starch in so-

- lution. *Cheminė technologija*, No 4(34), 2004, p 41–46. ISSN 1392–1231.
19. Unifikuoti nuotekų ir paviršinių vandenų kokybės tyrimo metodai. I dalis. Cheminiai analizės metodai. Aplinkos apsaugos ministerija. Vilnius, 1994. 223 p.
20. Riauka, A.; Kavaliauskaitė, R.; Klimavičiūtė, R.; Žemaitaitis, A.; Ramalho, P. A. Adsorption/biological method for decolourisation of textile wastewater. In: Proceedings of 5th World Textile Conference AUTEX, 27–29 Jun 2005, Portorož, Slovenia. Book 2, p 1011–1017.

Aurimas RIAUKA. Master, doctoral student (since 2002), Dept of Organic Technology, Kaunas University of Technology (KTU). Master of Chemical Engineering (2002), Bachelor of Chemical Engineering (1999), KTU.
Publications: co-author of 2 scientific publications. Conferences: participant of 2 international conferences.

Algirdas ŽEMAITAITIS. Dr Habil, Dept of Organic Technology, Kaunas University of Technology (KTU).
Doctor Habil of Science (macromolecular chemistry), Latvian Academy of Sciences, 1970. First degree in Chemical Engineering, KPI, 1967. Publications: author of more than 100 research papers. Research interests: polymer chemistry and technology, environmental chemistry.

Rima KLIMAVIČIŪTĖ. Dr, Assoc Prof, Dept of Organic Technology, Kaunas University of Technology (KTU).
Doctor of Science (technological sciences) (1983), First degree in Chemical Engineering (1976), Kaunas Polytechnic Institute (KPI). Publications: author of more than 50 research papers. Research interests: modification of polymers, polyelectrolyte complexes, flocculation and adsorption.

Reda SKREBIŠKIENĖ. M Sc, manager, Dept of Finishing, AB “Utenos Trikotažas” (JSC Utena Textile).

Regina RAMENYTĖ. Eng, director, Dept of Finishing, AB “Utenos trikotažas” (JSC Utena Textile).