

GDK 661.7

Prispelo / Received: 05.07.2002

Sprejeto / Accepted: 07.10.2002

Izvirni znanstveni članek

Original scientific paper

TANINSKI FLOKULANTI

Vesna TIŠLER*, Gabrijela GOLOB*, Vera RUTAR**

Izvleček:

Sintetizirali smo flokulante iz različnih vrst tanina. Za sintezo smo uporabili tanin smreke, smreke-jelke, hrasta, mimoze, alepskega bora in kvebrača ter ustrezne kemikalije. Osnova za pridobivanje kationskih flokulantov je bila Mannichova reakcija, ki smo jo izvajali v digestoriju ob stalnem mešanju pri konstantni temperaturi. Testiranje flokulantov je potekalo na standardizirani napravi floktester. Zeta potenciala smo izmerili na zetamtru *Laser zee^m 501*.

Ključne besede: tanin, flokulanti, zeta potencial

TANNIN BASED FLOCCULANTS

Abstract:

Various kinds of tannin flocculants were synthesised using spruce tannin, spruce-fir tannin, oak tannin, mimosa tannin, aleppo pine tannin, quebracho tannin, with suitable chemicals. Cationic flocculants were obtained on the basis of the Mannich reaction performed at constant mixing and constant temperature. The testing of flocculants was performed by standardised flock tester. Zeta potentials were measured using *Laser Zee^m 501* zeta meter.

Key words: tannin, flocculants, zeta potential

* Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, C. VIII/34, 1000 Ljubljana, SVN

** Inštitut za celulozo in papir, Bogišičeva 8, 1000 Ljubljana, SVN

VSEBINA
CONTENTS

1	UVOD	
	INTRODUCTION	173
2	MATERIAL IN METODE	
	MATERIAL AND METHODS.....	175
3	REZULTATI	
	RESULTS	179
4	ZAKLJUČKI	
	CONCLUSIONS	186
5	SUMMARY	187
6	VIRI	
	REFERENCES	188

1 UVOD INTRODUCTION

Problemi, povezani z ekologijo, postajajo vedno bolj pomembni in se dotikajo praktično vseh področij življenja sodobnega človeka. Ena najpomembnejših snovi za obstoj vsega živega na našem planetu je voda, ki jo je človek zaradi vse hitrejšega industrijskega razvoja in premajhne ekološke osveščenosti tako onesnažil, da je marsikje postala neprimerna za uporabo. Zaradi vse večjega onesnaženja naravnih vodnih virov je nujno čiščenje tehnoloških vod pred izlivanjem v naravne vodne vire. Obstaja več metod čiščenja: mehansko, fizikalno in kemično čiščenje.

Flokulanti so snovi, ki jih uporabljamo za čiščenje tehnoloških vod. So spojine, ki se oprimejo drobnih delcev nečistoč in se nato skupaj z njimi usedejo na dno, kjer predstavljajo bistveno manjši problem kot v obliki plavajočih delcev. Poznamo vrsto sintetičnih flokulantov, ki jih uporabljamo pri čiščenju tehnoloških vod. Sintetizirani so iz dragih naftnih derivatov. Odločili smo se izdelati bolj naravni flokulant za čiščenje odpadnih vod, ki je cenovno ugodnejši in predvidoma ekološko primernejši.

Poznamo kationske in anionske flokulante. Največ uporabljamo kationske, ki čistijo odpadne vode z negativnim zeta potencialom; mednje spadajo vse odpadne vode celulozne in papirne industrije ter večina odpadnih vod, ki nastajajo pri kemični predelavi lesa. Zato smo skušali v laboratoriju sintetizirati flokulante iz naravnih materialov s pozitivnim zeta potencialom. Kot izhodno surovino smo izbrali različne vrste tanina.

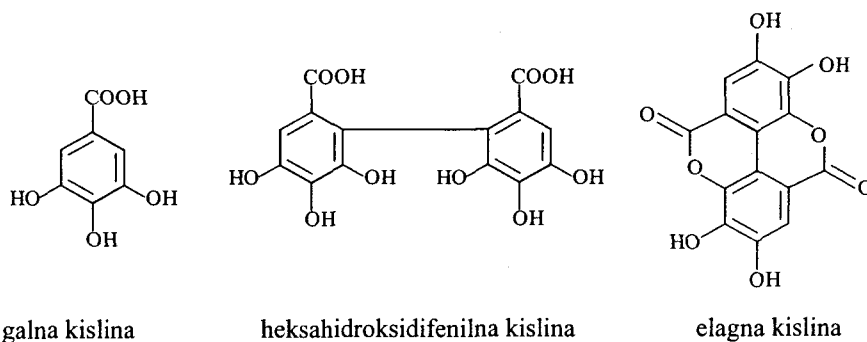
Tanini so akcesorne sestavine drevesne skorje in predstavljajo obnovljivo surovino, katere uporaba je predmet številnih domačih in tujih raziskav (TIŠLER 1986). So strojila rastlinskega izvora s koloidnimi lastnostmi (JAKOP 1990).

Na podlagi kemične strukture so tanini razdeljeni v dve skupini (CANNAS 2002):

- hidrolizirajoči tanini (HT),
- kondenzirajoči tanini (PA).

Hidrolizirajoči tanini so kompleksne skupine komponent v različnih rastlinskih tkivih (HON / SHIRAIISHI 1991). Delimo jih v elagitanine in galotanine; slednji pri hidrolizi

razpadejo v galno kislino in sladkorje. Razdelitev pa ni povsem primerna, saj vsi znani elagitanini dajo pri hidrolizi tudi galno kislino (URBAS 1989).

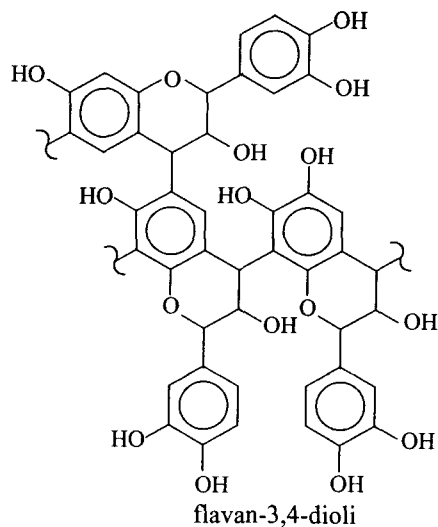


Slika 1: Sestavine hidrolizirajočih taninov (CANNAS 2002)

Figure 1: Hydrolysable tannin components (CANNAS 2002)

Kondenzirajoči tanini so polimeri flavonoidov (SJOSTROM 1993). Sestavljeni so iz treh do osmih flavonoidnih enot (FENGEL / WEGENER 1989). So zelo razširjeni; pogosti so v lesu ali skorji kostanja, hrasta, mimoze, mangrovega drevesa, kvebrača in evkaliptusa (HON / SHIRAISHI 1991).

Glavni komponenti kondenzirajočih taninov sta katehin (flavan-3-ol) in leukoantocianidini (flavan-3,4-diol), katerih osnovna struktura je flavan (LUTHAR 1992).



Slika 2: Struktura kondenzirajočih taninov (CANNAS 2002)

Figure 2: Condensed tannins structure (CANNAS 2002)

2 MATERIAL IN METODE MATERIAL AND METHODS

2.1 TANINI TANNINS

Na podlagi kemične strukture lahko razdelimo tanine, ki smo jih uporabljali v eksperimentalnem delu, v dve skupini:

- hidrolizirajoči tanini: hrast, kostanj;
- kondenzirajoči tanini: smreka, smreka-jelka, alepski bor, kvebračo, mimoza.

Naštete vrste taninov smo pridobili od proizvajalca v Sloveniji, ki sodeluje s sorodnimi proizvajalci po svetu. Uporabili smo tanin treh domačih (smreka (*Picea abies* L.), jelka (*Abies alba* L.), hrast (*Quercus robur* L.) in treh tujih drevesnih vrst (alepski bor (*Pinus halepensis* Mill.), mimoza (*Mimosa* sp.), kvebračo (*Schinopsis* sp.)).

Vsi tanini, ki smo jih uporabljali, so bili v prahu. Skupaj smo sintetizirali 79 flokulantov: 41 iz tanina smreke (čokoladno-rjave oziroma skoraj črne barve), 2 iz tanina smreka-jelka (svetlejši kot smrekov; predstavljal je zmes dveh taninov), 5 iz tanina alepskega bora (temno rjave barve), 13 iz tanina kvebrača (svetlo rjave barve), 8 iz tanina mimoze (rumene barve) in 10 iz tanina hrasta (svetlo rjave barve).

2.2 UPORABLJENE KEMIKALIJE CHEMICALS USED

Za sintezo flokulantov smo poleg osnovne surovine uporabili naslednje komponente:

- trimetilamin (45 % vodna raztopina; Merck-Schuchardt),
- epiklorhidrin (C_3H_5ClO ; Merck-Schuchardt),
- natrijev hidroksid (NaOH, nečistoče max. 1 %; Riedel-de Haen),
- natrijev klorid (NaCl, nečistoče max. 0,005 %; Merck-Schuchardt),
- destilirana voda (pridobivali smo jo v laboratoriju).

2.3 SINTEZA FLOKULANTOV FLOCCULANT SYNTHESIS

Osnova za pridobivanje kationskih flokulantov iz tanina je bila Mannichova reakcija. Iz trimetilamina in epiklorhidrina smo pripravili glicidiltrimetilamonijev klorid, ki je reagiral s taninom in tvoril kationski flokulant.

Erlenmajerico smo dali v digestorij na magnetno mešalo in vanjo odmerili epiklorhidrin, del destilirane vode in trimetilamin. Nastala je motna viskozna tekočina neprijetnega vonja z belimi granulami, ki so čez čas izginile. Po nekaj urah mešanja smo dobili tekočino prijetnega vonja. Nato smo v erlenmajerico dodali tanin, natrijev hidroksid in preostali del destilirane vode. Vse skupaj smo mešali in segrevali pri 40°C vsaj 12 ur.

Po končanem segrevanju in mešanju smo dobili prijetno dišečo viskozno tekočino, katere barva je bila odvisna od recepture za izdelavo flokulanta. Recepture so se razlikovale po različnih deležih sestavnih komponent. Taninske flokulante smo testirali tudi v glinastih

suspenzijah, ki smo jih pripravili iz različnih vzorcev glin v prahu. Pripravili smo čaše in jih dodatno označili z milimetrskim papirjem (za kasnejše lažje odčitavanje). V čaše smo nalili liter destilirane vode in vanje zatehtali različne vzorce in mase glin. Najpogosteje smo pripravili 20 % raztopino in nato manj procentno, zaradi prebitka glin. Glinasto suspenzijo smo najprej opazovali brez dodanega flokulanta in naša opazovanja zapisovali v preglednice. Ko se je glinasta raztopina umirila, smo opazovali kalnost vode. V glinasto suspenzijo smo nato dodajali različne vrste in količine flokulantov. Poskuse smo izvajali na standardizirani merilni napravi, ki se imenuje floktester (v njem je šest čaš, ki so opremljene z mešali). V čaše smo zatehtali glino in pripravili vodno suspenzijo različnih koncentracij glin. Nato smo dodajali flokulant. Mešala so nekaj časa mešala, kar je omogočilo flokulacijo med glino in flokulantom. Po končanem mešanju smo pričeli z merjenjem časa usedanja flokul. Rezultate vseh meritev smo zapisali in vnesli v preglednice ter grafe.

2.4 ODPADNE VODE WASTE WATERS

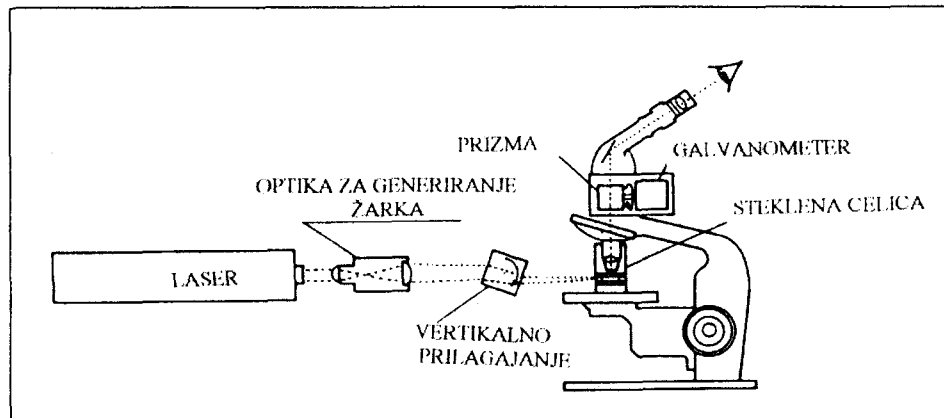
Proučevali smo:

- odpadne vode papirne industrije, ki smo jih dobili na Inštitutu za celulozo in papir v Ljubljani;
- odpadne vode, ki smo jih pripravili v laboratoriju iz različnih vzorcev glin.

Delci glinastih rudnin so zanimivi zato, ker imajo zaradi svoje majhnosti zelo veliko površino in so zelo lepljivi; zaradi tega se nanje lepijo druge substance in celo različni kemijski elementi ali skupine ionov, ki so težko razdružljivi (MOŽE 1989).

2.5 MERJENJE ZETA POTENCIALA ZETA POTENTIAL MEASUREMENT

Meritve zeta potenciala (ZP) smo izvajali na napravi *Laser Zeetm Model 501* na Inštitutu za celulozo in papir v Ljubljani.



Slika 3: *Laser Zeetm Model 501* – shematično (Delovni priročnik 1992)

Figure 3: *Picture of LASER ZEEtm MODEL 501* (Delovni priročnik 1992)

Zeta potencial je lahko določen z opazovanjem pod mikroskopom gibanja koloidnih delcev skozi električno polje.

Zeta potencial izmerimo z *Laser Zeetm Model 501* v devetih korakih:

1. Z brizgalko napolnimo stekleno celico.
2. Prekat namestimo pod mikroskop in vklopimo elektriko.
3. Prilagodimo mikroskop udobnemu gledanju.
4. Osredotočimo se na mirujočo plast.
5. Preverimo osvetlitev laserja in koloidnih delcev.
6. Preverimo gibanje koloidnih delcev pri izklopljenem zetametri.
7. Merjenje zeta potenciala (na zaslonu se pojavi številka, ki predstavlja zeta potencial v mV).
8. Merjenje temperature vzorca in korekcija zeta potenciala glede na temperaturo.
9. Korekcija zeta potenciala je potrebna, če temperatura vzorca odstopa od 20 °C. Če je npr. zeta potencial 40,0 mV, temperatura pa odstopa za +5 °C, sledi izračun:

$$\text{ZP (korigiran)} = 40 \times (1 - 0,02 \times 5) = 36 \text{ mV.}$$
9. Izpraznimo in očistimo stekleno celico.

Predznak zeta potenciala je definiran s smerjo gibanja delcev: pozitivno nabiti potujejo h katodi, negativno nabiti k anodi. Če delci mirujejo na liniji opazovanja, je bila dosežena izoelektrična točka (LOKNAR 1993).

Preglednica 1: Stabilnost sistema glede na ZP (Delovni priročnik 1992)

Table 1: System stability according to zeta potential (Delovni priročnik 1992)

	ZP (mV)
Močna aglomeracija / Strong agglomeration	+5 do -5
Srednja stabilnost sistema / Middle system stability	-31 do -40
Dobra stabilnost sistema / Good system stability	-41 do -60
Odlična stabilnost sistema / Excellent system stability	<-61

Velikost zeta potenciala nam pove, kakšna je stabilnost koloidnega sistema. Če imajo vsi delci velik pozitiven ali negativen (+30 ali -30 mV) zeta potencial, se bodo med sabo odbijali; takemu sistemu pravimo stabilen disperzni sistem.

3 REZULTATI RESULTS

Meritve zeta potenciala posameznih taninov smo naredili zato, da smo lahko ugotovili, ali razlike med drevesnimi vrstami v zeta potencialih taninov vplivajo na razlike v zeta potencialih flokulantov. Vse meritve zeta potencialov smo opravili na Inštitutu za celulozo in papir v Ljubljani.

Preglednica 2 prikazuje meritve zeta potenciala taninov posameznih drevesnih vrst. Pripravili smo suspenzije tanina za posamezne drevesne vrste.

Preglednica 2: Zeta potencial taninov posameznih drevesnih vrst

Table 2: Zeta potential of different tree species tannins

Drevesna vrsta / Tree species	Zeta potencial / Zeta potential (mV)
Kvebračo / Quebracho	-20,8
Smreka-jelka / Spruce - Fir	-18,3
Hrast / Oak	-18,1
Kostanj / Chestnut	-18
Smreka / Norway spruce	-16,9
Mimoza / Mimosa	-16,9
Alepski bor / Aleppo pine	-16,2

V preglednicah 3 do 8 so podani zeta potenciali flokulantov iz različnih taninov.

3.1 ZETA POTENCIAL FLOKULANTOV IZ TANINA SMREKE

ZETA POTENTIAL OF FLOCCULANTS FROM SPRUCE TANNIN

V preglednici 3 so prikazane meritve zeta potenciala flokulantov iz tanina smreke. Opravili smo 41 meritev – 23 izmerjenih zeta potencialov je bilo negativnih, 18 pa pozitivnih. Flokulanti z višjim zeta potencialom bolje čistijo odpadne vode kot flokulanti z nižjim zeta potencialom. Najvišji zeta potencial ima flokulant z oznako 27S. Pri tem flokulantu smo za sintezo uporabili 20 mL epiklorhidrina, 8 mL trimetilamina, 8 g tanina smreke, 1,2 g natrijevega klorida, 0,2 g natrijevega hidroksida in 65 mL destilirane vode.

Preglednica 3: Sestavine flokulantov iz tanina smreke z izmerjenimi zeta potenciali

Table 3: Flocculant components prepared from spruce tannin and measured zeta potentials

Flokulant Flocculant	Trimetilamin Trimethylamine (mL)	Epiklorhidrin Epichlorhydrin (mL)	Tanin Tannin (g)	NaCl (g)	NaOH (g)	Destilirana voda Distilled water (mL)	Zeta potencial Zeta potential (mV)
1S	20	1	8	1,25	0,2	76	-35,67
2S	2,5	4	3	0,5	0,1	100	neg
3S	2,5	4	5	1,25	0,2	80	neg
4S	2,5	4	7	1,5	0,2	90	neg
5S	3	4	5	1,5	0,2	100	neg
6S	4	4	5	1,5	0,2	100	neg
7S	2,5	4	5	1,5	0,2	100	neg
8S	4	2,5	5	1,5	0,2	100	neg
9S	4	4	7	1,5	0,2	100	neg
10S	2	1	10	1,25	0,2	65	neg
11S	2	1,5	8	1,15	0,2	65	neg
12S	5	4,5	13,5	2,5	0,2	65	neg
13S	1	4	7	1,2	0,2	65	-11
14S	3	4	7	1,2	0,2	65	neg
15S	5	4	7	1,2	0,2	65	10,4
16S	7	4	7	1,2	0,2	65	14,3
17S	4	1	7	1,2	0,2	65	-11
18S	4	3	7	1,2	0,2	65	6,9
19S	4	5	7	1,2	0,2	65	9,8
20S	4	7	7	1,2	0,2	65	9,8
21S	13	5	10	1,2	0,2	65	11,8
22S	13	8	10	1,2	0,2	65	14,4
23S	13	2	10	1,2	0,2	65	-14,5
24S	3	11	10	1,2	0,2	65	-6,7
25S	10	6	8	1,2	0,2	65	-10,4
26S	15	6	8	1,2	0,2	65	13,9
27S	20	8	8	1,2	0,2	65	32,6

Preglednica 3: (nadaljevanje)

Table 3: (continuation)

Flokulant <i>Flocculant</i>	Trimetilamin <i>Trimethylamine</i> (mL)	Epiklorhidrin <i>Epichlorhydrin</i> (mL)	Tanin <i>Tannin</i> (g)	NaCl (g)	NaOH (g)	Destilirana voda <i>Distilled water</i> (mL)	Zeta potencial <i>Zeta potential</i> (mV)
28S	25	8	8	1,2	0,2	65	-5,4
29S	7	4	4	1,2	0,2	65	22,2
30S	7	4	8	1,2	0,2	65	12,6
31S	7	4	12	1,2	0,2	65	3,5
32S	7	4	16	1,2	0,2	65	-3,5
33S	9	4	4	1,2	0,2	65	19
34S	10	4	4	1,2	0,2	65	-8,6
35S	10	4	4	1,2	0,2	65	7,1
36S	9	4	4	1,2	0,2	65	2,9
37S	9	4	4	1,2	0,2	65	25,3
38S	9	4	4	1,2	0,2	65	-4,4
39S	9	4	4	1,2	0,2	65	-4,4
40S	9	4	4	1,2	0,2	65	21,5
41S	9	4	1,5	1,2	0,2	65	11,8

3.2 ZETA POTENCIAL FLOKULANTOV IZ TANINA SMREKA-JELKA ZETA POTENTIAL OF FLOCCULANTS FROM SPRUCE-FIR TANNIN

Glede na zeta potencial se je tanin smreka-jelka izkazal za slabšo naravno surovino pri izdelavi naravnih flokulantov, zato tudi nismo izdelali več flokulantov iz te surovine. Zeta potencial je bil pri obeh negativen.

Preglednica 4: Sestavine flokulantov iz tanina smreka-jelka z izmerjenimi zeta potenciali
Table 4: Flocculant components prepared from spruce-fir tannin and measured zeta potentials

Flokulant <i>Flocculant</i>	Trimetilamin <i>Trimethylamine</i> (mL)	Epiklorhidrin <i>Epichlorhydrin</i> (mL)	Tanin <i>Tannin</i> (g)	NaCl (g)	NaOH (g)	Destilirana voda <i>Distilled water</i> (mL)	Zeta potencial <i>Zeta potential</i> (mV)
1 SJ	10	4	4	1,2	0,2	65	-11,7
2 SJ	10	4	4	1,2	0,2	65	-1,4

3.3 ZETA POTENCIAL FLOKULANTOV IZ TANINA ALEPSKEGA BORA ZETA POTENTIAL OF FLOCCULANTS FROM ALEPPO PINE TANNIN

Iz preglednice 5 vidimo, da lahko iz alepskega bora izdelamo kar uspešen flokulant, saj je imel izmed petih flokulantov le en negativen zeta potencial. Najvišji zeta potencial je imel flokulant z oznako 4AB.

Preglednica 5: Sestavine flokulantov iz tanina alepskega bora z izmerjenimi zeta potenciali

Table 5: Flocculant components prepared from Aleppo pine tannin and measured zeta potentials

Flokulant <i>Flocculant</i>	Trimetilamin <i>Trimethylamine</i> (mL)	Epiklorhidrin <i>Epichlorhydrin</i> (mL)	Tanin <i>Tannin</i> (g)	NaCl (g)	NaOH (g)	Destilirana voda <i>Distilled water</i> (mL)	Zeta potencial <i>Zeta potential</i> (mV)
1AB	3	4	5	1,5	0,2	100	Neg
2AB	9	4	4	1,2	0,2	65	17,2
3AB	9	4	4	1,2	0,2	65	22,2
4AB	9	4	4	1,2	0,2	65	28,8
5AB	9	4	3,2	1,2	0,2	65	16,1

3.4 ZETA POTENCIAL FLOKULANTOV IZ TANINA KVEBRAČA ZETA POTENTIAL OF FLOCCULANTS FROM QUEBRACHO TANNIN

Glede na zeta potencial se je kvebračo izkazal za zelo dobro naravno surovino za izdelavo flokulantov. Izmed trinajstih je bil negativen samo flokulant z oznako 1Q.

Preglednica 6: Sestavine flokulantov iz tanina kvebrača z izmerjenimi zeta potenciali

Table 6: Flocculant components prepared from quebracho tannin and measured zeta potentials

Flokulant Flocculant	Trimetilamin Trimethylamine (mL)	Epiklorhidrin Epichlorhydrin (mL)	Tanin Tannin (g)	NaCl (g)	NaOH (g)	Destilirana voda Distilled water (mL)	Zeta potencial Zeta potential (mV)
1Q	3	4	5	1,5	0,2	100	neg
2Q	9	4	4	1,2	0,2	65	24,1
3Q	9	4	4	1,02	0,2	65	24,2
4Q	9	4	4	1,2	0,2	65	16,1
5Q	9	4	4	1,2	0,2	65	29,2
6Q	9	4	4	1,2	0,2	65	27,2
7Q	9	4	4	1,2	0,2	65	24,2
8Q	9	4	4	1,2	0,2	65	17,8
9Q	9	4	4,5	1,2	0,2	65	3,8
10Q	9	4	4	1,2	0,2	65	21,8
11Q	9	4	4	1,2	0,2	65	14,1
12Q	10	4	4	1,2	0,2	65	20,6
13Q	10	4	4	1,2	0,2	65	4,1

3.5 ZETA POTENCIAL FLOKULANTOV IZ TANINA MIMOZE

ZETA POTENTIAL OF FLOCCULANTS FROM MIMOSA TANNIN

Preglednica 7: Sestavine flokulantov iz tanina mimoze z izmerjenimi zeta potenciali

Table 7: Flocculant components prepared from mimosa tannin and measured zeta potentials

Flokulant Flocculant	Trimetilamin Trimethylamine (mL)	Epiklorhidrin Epichlorhydrin (mL)	Tanin Tannin (g)	NaCl (g)	NaOH (g)	Destilirana voda Distilled water (mL)	Zeta potencial Zeta potential (mV)
1M	3	4	5	1,5	0,2	100	neg
2M	9	4	4	1,2	0,2	65	17,6
3M	9	4	4	1,2	0,2	65	17
4M	9	4	4	1,2	0,2	65	18,9
5M	9	4	4	1,2	0,2	65	23,3
6M	9	4	4	1,2	0,2	65	19,4
7M	10	4	4	1,2	0,2	65	14,8
8M	10	4	4	1,2	0,2	65	8,8

Naravni flokulanti iz tanina mimoze so se izkazali za precej uspešne in so (glede na zeta potencial) le malo slabši od taninskih flokulantov kvebrača. Negativen zeta potencial je imel le flokulant z oznako 1M. Najvišji zeta potencial je imel flokulant z oznako 5 M.

3.6 ZETA POTENCIAL FLOKULANTOV IZ TANINA HRASTA ZETA POTENTIAL OF FLOCCULANTS FROM OAK TANNIN

Flokulanti iz tanina hrasta so se pokazali za slabe naravne flokulante, saj jih je imela večina negativen zeta potencial. Pozitiven zeta potencial so imeli le štirje izmed desetih flokulantov.

Preglednica 8: Sestavine flokulantov iz tanina hrasta z izmerjenimi zeta potenciali

Table 8: Flocculant components prepared from oak tannin and measured zeta potentials

Flokulant Flocculant	Trimetilamin Trimethylamine (mL)	Epiklorhidrin Epichlorhydrin (mL)	Tanin Tannin (g)	NaCl (g)	NaOH (g)	Destilirana voda Distilled water (mL)	Zeta potencial Zeta potential (mV)
1H	10	4	4	1,2	0,2	65	4,2
2H	10	4	6	1,2	0,2	65	-13,3
3H	10	4	8	1,2	0,2	65	12,8
4H	10	4	10	1,2	0,2	65	-14
5H	10	4	8	1,2	0,2	65	-16,5
6H	10	4	8	1,2	0,2	65	-14
7H	10	4	8	1,2	0,2	65	-14,6
8H	10	4	8	1,2	0,2	65	-15,4
9H	9	4	4	1,2	0,2	65	2,6
10H	9	4	4	1,2	0,2	65	10

3.7 TESTIRANJE FLOKULANTOV S FLOKTESTROM FLOCCULANT TESTING PERFORMED BY FLOCK TESTER

Flokulante na osnovi tanina smreke (preglednica 9) smo testirali na standardizirani napravi floktester; meritve so podane v preglednici 10.

Preglednica 9: Zeta potencial flokulantov iz tanina smreke

Table 9: Zeta potential of flocculants from spruce tannin

Flokulant / Flocculant	Zeta potencial / Zeta potential
27S	32,6
37S	25,3
29S	22,2

V 2 % glinasto suspenzijo smo dodali 5 mL flokulanta iz tanina smreke; merili smo nivo med bistro in motno raztopino. Nivo usedanja smo beležili vsakih 10 s, meritve pa vnesli v preglednice in graf.

Preglednica 10: Nivo usedanja flokul v odvisnosti od časa (flokulanti iz tanina smreke)

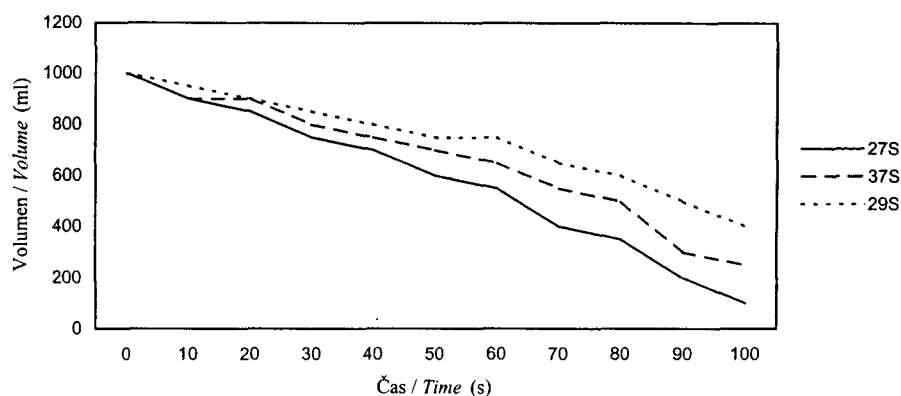
Table 10: Flock precipitation in correlation with time for spruce tannin flocculants

Čas usedanja flokul Time of flock precipitation (s)	Volumen usedanja flokul / Volume of precipitated flocks (mL)		
	Dodanih 5 mL flokulanta 27S Added 5 mL of the flocculant 27 S	Dodanih 5 mL flokulanta 37S Added 5 mL of the flocculant 37 S	Dodanih 5 mL flokulanta 29S Added 5 mL of the flocculant 29 S
0	1000	1000	1000
10	900	900	950
20	850	900	900
30	750	800	850
40	700	750	800
50	600	700	750
60	550	650	750
70	400	550	650
80	350	500	600
90	200	300	500
100	100	250	400

Preglednica 10 prikazuje hitrost padanja flokul v odvisnosti od časa. Razdeljena je v tri stolpce, ki predstavljajo različne flokulante iz tanina smreke. V prvem stolpcu so rezultati za flokulant z oznako 27S (zeta potencial 32,6 mV), v drugem za flokulant z oznako 37S (zeta potencial 25,3 mV), v tretjem pa za flokulant z oznako 29S (zeta potencial 22,2 mV).

Iz slike 4 je razvidno, da se pri dodajanju enakih količin flokulantov z različnimi zeta potenciali delci različno posedajo na dno. Pri flokulantu 27S, ki je imel najvišji zeta potencial, je krivulja najbolj strma. Pri flokulantu z oznako 37S je padec krivulje manjši

kot pri flokulantu 27S, vendar večji kot pri flokulantu 29S; slednji je imel med izbranimi flokulanti najnižji zeta potencial.



Slika 4: Nivo usedanja flokul v odvisnosti od časa

Figure 4: Flock precipitation in correlation with time

4 ZAKLJUČKI CONCLUSIONS

Proces čiščenja tehnoloških vod z naravnimi flokulanti je zelo kompleksen. Vključenih je veliko kemičnih procesov, ki so le delno pojasnjeni.

Kljub temu smo dosegli zastavljeni cilj – izdelati naravni flokulant s čim višjim zeta potencialom. Priprava naravnih flokulantov je bila enostavna in hitra.

Ugotovili smo, da se ne glede na zeta potenciale taninov drevesnih vrst (-20,8 mV do -16,2 mV) flokulanti iz tanina smreke, mimoze, alepskega bora in kvebrača pri testiranjih obnašajo zelo podobno. S sintezo flokulantov smo spremenili prvotni negativni naboj taninov v taninske flokulante s pozitivnim zeta potencialom.

Iz dobljenih rezultatov ne moremo zanesljivo ugotoviti, iz katerega tanina lahko izdelamo najboljše naravne flokulante. Potrebni je še veliko več testiranj. Ker zveza med

vrednostjo zeta potenciala in flokulacijo še ni zagotovo določena, težko trdim, kaj je dober rezultat in kaj ne. Vendar lahko na podlagi rezultatov, ki smo jih pridobili s pomočjo floktestra, kljub vsemu sklepamo, da so pri čiščenju odpadne vode uspešnejši flokulanti z višjim zeta potencialom.

V večini primerov je za čiščenje onesnaženih voda zelo pomembna pravilna izbira razmerja med flokulantom in odpadno vodo.

5 SUMMARY

The aim of the research was to produce a cationic tannin flocculant for waste water cleaning with the use of spruce, fir, Aleppo pine, Quebracho, Mimosa and oak tree tannins, all of them having negative zeta potential with values ranging from -16.2 to -20.8 mV. However, the flocculants having gone through the synthesis process have a positive zeta potential.

The basis for obtaining cationic flocculants from tannin is the Mannich reaction. Glycidyltrimethylammonium chloride, reacting with tannin, was prepared by means of using trimethylamine and epichlorhydrin. Due to the distinctively unpleasant smell of the flocculant, which appeared especially during the first part of the Mannich reaction, the process of manufacturing took place in the digestorium. Later in the process, the smell altered and became less unpleasant. All flocculants and their zeta potentials were tested and determined using the LASER ZEEsm MODEL 501 at the Pulp and Paper Institute of Ljubljana. After having been organized in table form, the results indicated that the highest zeta potential value, $+32.6$ mV, was obtained by spruce tannin flocculant, followed by Quebracho, $+29.2$ mV, and Aleppo pine, $+28.8$ mV. Mimosa and oak tannin flocculants obtained zeta potentials of $+23.3$ mV and $+12.8$ mV.

Three flocculants of spruce tannin with the highest zeta potential were selected and suspended in a 2% clay suspension by means of a floc tester. Their success was indicated by floc formation results and floc sedimentation speed.

The results confirmed a high applicability of cationic flocculants in cleaning of wastewater containing particles with negative zeta potential, comprised of paper industry waste water and various clay suspensions.

One major negative characteristic of cationic tannin flocculants seems to be the slight coloration of cleaned wastewater. Continuation of synthesis and testing of cationic tannin flocculants mainly for waste water in board and paperboard manufacture were therefore proposed in discussion with colleagues from the Pulp and Paper Institute in Ljubljana.

6 VIRI REFERENCES

- CANNAS, A., 2002. Tannins.- Cornell University, University of Sassari, Sardinia.
<http://www.aansci.cornell.edu/plants/toxicagents/tannin/reference.html>
(17.09.2001).
- Delovni priročnik, 1992.- Inštitut za celulozo in papir v Ljubljani, 50 s.
- FENGEL, D./ WEGENER, G., 1989. Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions.- Berlin, Walter de Gruyler, 613 str.
- HON, D. N. S. / SHIRAISHI, N. 1991. Wood and Cellulosic Chemistry.- New York and Basel, Marcel Dekker, 1020 str.
- JAKOP, V., 1990. Enostopenjska taninska lužila.- Diplomaska naloga, Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 64 str.
- LOKNAR, A., 1993. Priprava in uporabnost specialnih polnil koalina in kalcita.- Magistrska naloga, Ljubljana, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Oddelek za montanistiko, 134 str.
- LUTHAR, Z., 1992. Vsebnost in razporeditev tanina v semenih ajde (*Fagopyrum esculentum* Moench).- Doktorska disertacija, Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, 84 str.
- MOŽE, N., 1989. Tanin kot vir neobičajnih flokulantov.- Diplomaska naloga, Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 58 str.
- SJOSTROM, E., 1993. Wood Chemistry: Fundamentals and applications (Second Edition).- Boston, London, Sydney, Tokyo, Toronto, Academic press, 293 str.
- TIŠLER, V., 1986. Kemija lesa.- Študijsko gradivo, Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 32 str.

URBAS, M., 1989. Kemična sestava tanina *Castanea sativa* Mill.- Diplomaska naloga, Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 98 str.