

Využití iontové výměny pro separaci kyselých azobarviv

Ing. Jonáš Malý, Univerzita Pardubice

jonas.maly@student.upce.cz

prof. Ing. Tomáš Weidlich Ph.D., Univerzita Pardubice

Souhrn

Příspěvek se zabývá možností využití iontových kapalin pro separaci kyselých azobarviv z odpadních vod chemických a textilních závodů. V první části příspěvku je popsán princip použití iontových kapalin pro odstranění kyselých azobarviv, následně jsou zde uvedeny výsledky experimentů separace azobarviv Ostazinová žluť H-R (RO12) a Saturnová žluť LFF 200 (DY28), z jejich vodných roztoků pomocí sedmi různých kvartérních amoniových solí. Vzorky azobarviv byly poskytnuty českou společností Synthesia a.s. Výsledky byly vyhodnocovány s ohledem na potenciální využití v praxi.

Klíčová slova: kyselá azobarviva, iontová výměna, kvartérní amoniové soli

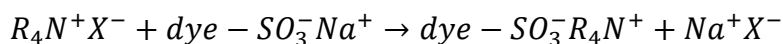
Abstract

The paper addresses the possibility of using ionic liquids for the separation of acid azo dyes from the wastewater of chemical and textile plants. In the first part of the paper is described the principle of using ionic liquids for the removal of acid azo dyes. Then are presented the results of experiments focused on the separation of the azo dyes Reactive orange 12 and Direct yellow 28 from their aqueous solutions using seven different quaternary ammonium salts. Samples of azodyes were provided by czech company Synthesia a.s. The results were evaluated with regard to their potential practical application.

Keywords: acid azo dyes, ion exchange, quaternary ammonium salts,

Princip iontové výměny při separaci kyselých azobarviv

Iontovou výměnou je označována chemická reakce, při které dochází k výměně kationtů či aniontů dvou iontových sloučenin. Kromě pevných látek mají tuto schopnost i některé kapalně látky, označované jako iontové kapaliny. Jedná se obvykle o sloučeniny s objemným organickým kationtem a anorganickým či jiným organickým aniontem. Při separaci kyselých azobarviv se využívá reakce iontových kapalin se sulfoskupinami azobarviv dle následujícího schémata.



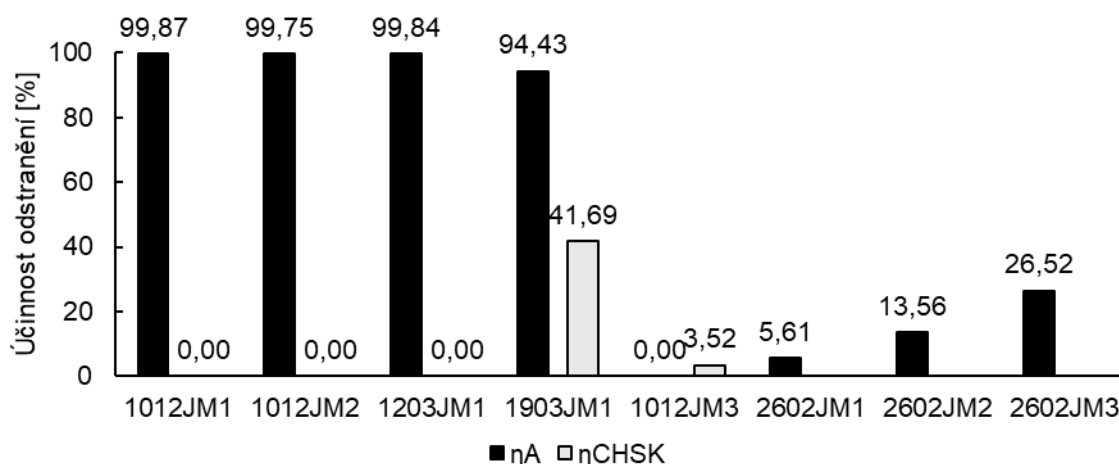
Sulfoskupiny v molekule azobarviv výrazně zvyšují jejich rozpustnost ve vodě. V případě nahrazení sodného kationtu jiným, mnohem objemnějším kationtem, je tato vlastnost významně omezena a dochází tak k vysrážení vzniklého iontového páru v podobě kalu, který je následně oddělen z vody vhodnými separačními metodami. Nevýhodou této metody je obtížné dávkování iontových kapalin do čištěné vody, kdy i drobný přebytek iontové kapaliny může velmi snadno způsobovat závažné sekundární znečištění.

Separace kyselých azobarviv RO12 a DY28

V rámci experimentální části studie byla zjišťována účinnost sedmi různých kvartérních amoniových solí pro separaci kyselých azobarviv Ostazinová žlut' H-R (RO12) a Saturnová žlut' LFF 200 (DY28) z vodných roztoků. Ty byly připraveny rozpuštěním 1 gramu vzorku azobarviva v 1 litru vody. Přesná molární koncentrace azobarviv v připravených roztocích byla zjištěna stanovením parametru TOC a následným porovnáním s teoreticky vypočítanou hodnotou. Samotná reakce byla provedena následujícím způsobem. Do kulaté baňky bylo nadávkováno vypočítané množství testovaného činidla a následně odměřeno 100 ml roztoku kyselého azobarviva. Reakční směs byla míchána po dobu 30 minut rychlostí 400 ot./min. a poté přefiltrována přes skládaný filtr. U získaného filtrátu byla změřena hodnota absorbance při vlnové délce absorpčního maxima daného azobarviva a hodnota $CHSK_{Cr}$ pomocí kyvetových testů. Porovnáním naměřené absorbance vyčištěného roztoku s hodnotou absorbance původního roztoku byla vypočítána účinnost separace azobarviva. Parametr CHSK sloužil jako ukazatel sekundárního znečištění čištěné vody zbytky iontových kapalin.

Testování kvartérních amoniových solí

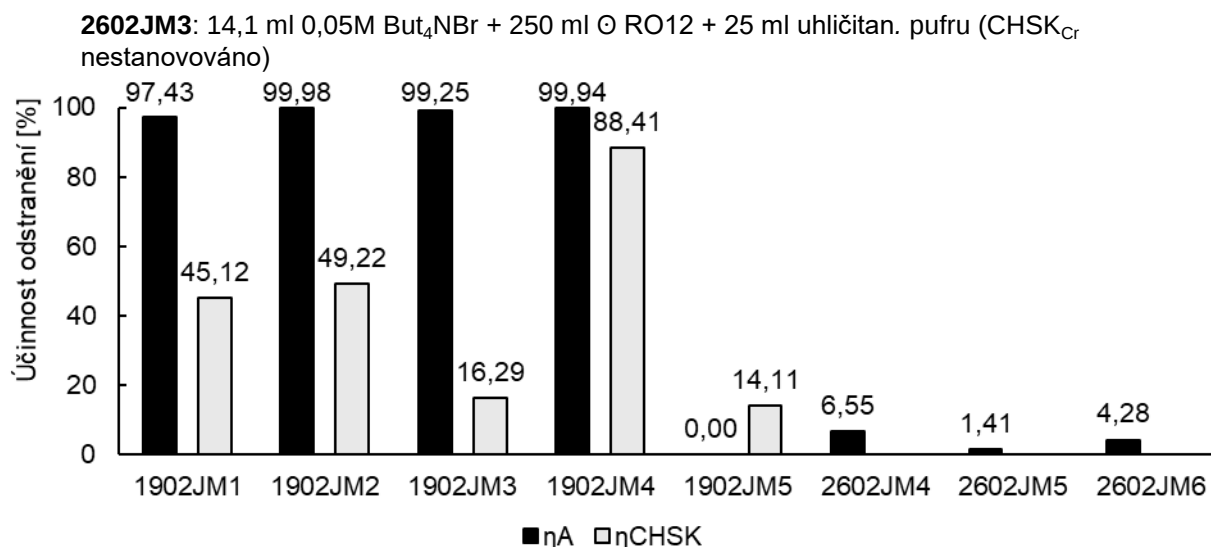
V rámci testování kvartérních amoniových solí pro separaci obou kyselých azobarviv byl ověřován účinek benzalkonium chloridu (BKC), methyltrioctylamonium chloridu ($MeOct_3NCl$), didecyldimethylamonium chloridu (DDAC), polydiallyldimethylamonium chloridu (polyDADMAC), Aliquatu 336 (A336), hexamethonium bromidu ($Meth_6N_2Br_2$) a tetrabutylamonium bromidu (But_4NBr). Experimenty byly provedeny v prostředí uhličitanevého pufru, činidlo bylo dávkováno v mírném přebytku (1,4násobek) oproti molárnímu ekvivalentu sulfonových skupin jednotlivých azobarviv. Výsledky obou sérií



Obrázek 1: Srovnání účinnosti vybraných kvartérních amoniových solí pro separaci azobarviva RO12

experimentů jsou zobrazeny na obrázcích 1 a 2.

- Pozn. **1012JM1:** 0,5 g 50% BKC + 250 ml Ø RO12 + 25 ml uhličit. pufru
1012JM2: 0,285 g $MeOct_3NCl$ + 250 ml Ø RO12 + 25 ml uhličit. pufru
1203JM1: 0,512 g 50% Ø DDAC + 250 ml Ø RO12 + 25 ml uhličit. pufru
1903JM1: 0,571 g 20% Ø polyDADMAC + 250 ml Ø RO12 + 25 ml uhličit. pufru
1012JM3: 0,286 g A336 + 250 ml Ø RO12 + 25 ml uhličit. pufru
2602JM1: 14,1 ml 0,025M $Meth_6N_2Br_2$ + 250 ml Ø RO12 + 25 ml uhličit. pufru ($CHSK_{Cr}$ nestanovováno)
2602JM2: 28,2 ml 0,025M $Meth_6N_2Br_2$ + 250 ml Ø RO12 + 25 ml uhličit. pufru ($CHSK_{Cr}$ nestanovováno)



Obrázek 2: Porovnání účinnosti vybraných kvartérních amoniových solí pro separaci azobarviva DY28

Pozn. **1902JM1:** 0,51 g 50% BKC + 250 ml Ø DY28 + 25 ml uhličitanového pufru

1902JM2: 0,291 g MeOct₃NCl + 250 ml Ø DY28 + 25 ml uhličitanového pufru

1902JM3: 0,522 g 50% Ø DDAC + 250 ml Ø DY28 + 25 ml uhličitanového pufru

1902JM4: 0,59 g 20% Ø polyDADMAC + 250 ml Ø DY28 + 25 ml uhličitanového pufru

1902JM15: 0,291 g A336 + 250 ml Ø DY28 + 25 ml uhličitanového pufru

2602JM4: 14,4 ml 0,025M Meth₆N₂Br₂ + 250 ml Ø DY28 + 25 ml uhličitanového pufru (CHSK_{Cr} nestanovováno)

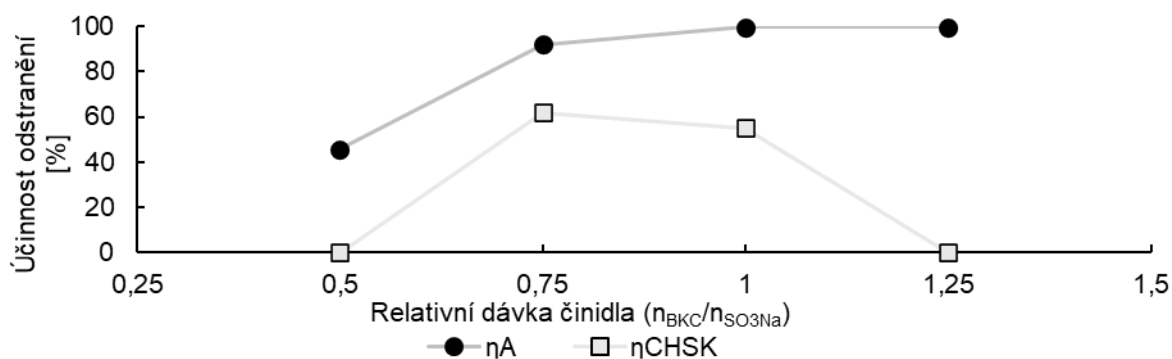
2602JM5: 28,8 ml 0,025M Meth₆N₂Br₂ + 250 ml Ø DY28 + 25 ml uhličitanového pufru (CHSK_{Cr} nestanovováno)

2602JM6: 14,4 ml 0,05M But₄NBr + 250 ml Ø DY28 + 25 ml uhličitanového pufru (CHSK_{Cr} nestanovováno)

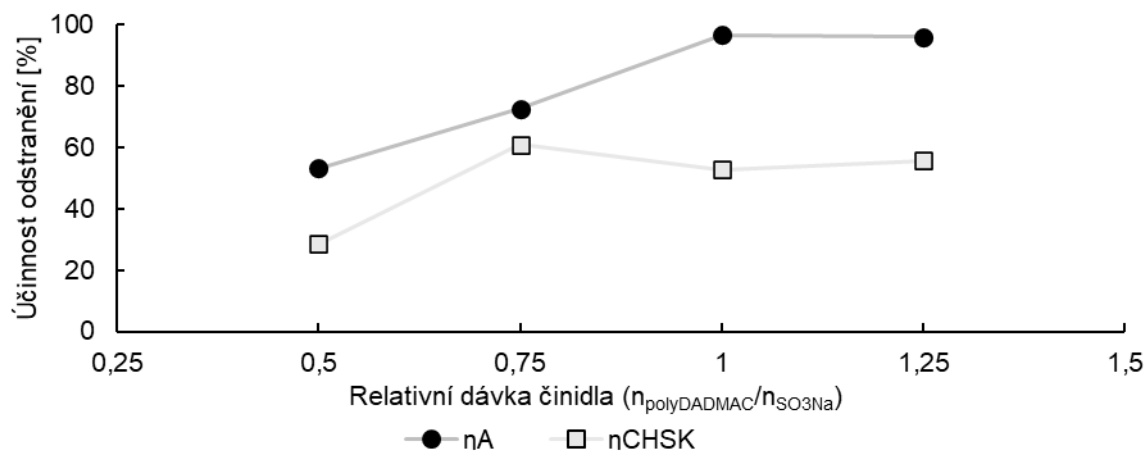
Z provedených experimentů vyplývá, že významné účinnosti odstranění obou azobarviv bylo dosaženo při aplikaci BKC, MeOct₃NCl, DDAC a polyDADMAC. Vzhledem k vysoké ceně MeOct₃NCl a formě používaného DDAC (50% roztok DDAC v isopropylalkoholu) byly pro další experimenty používány pouze činidla BKC a polyDADMAC.

Optimalizace dávky BKC a polyDADMAC

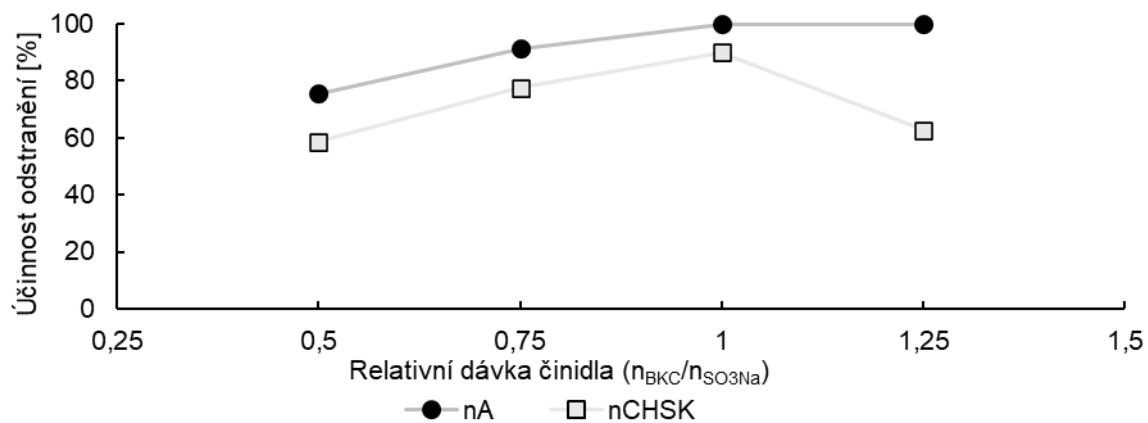
V těchto experimentech byl zjišťována závislost účinnosti separace azobarviv na dávkovaném množství vybrané kvartérní amoniové soli. Následující série experimentů byly prováděny stejným postupem jako předešlé experimenty, poměr dávkovaných činidel k ekvivalentnímu množství sulfoskupin azobarviv činil 0,5:1, 0,75:1, 1:1 a 1,25:1. Výsledky jsou zobrazeny na obrázcích 3, 4, 5 a 6.



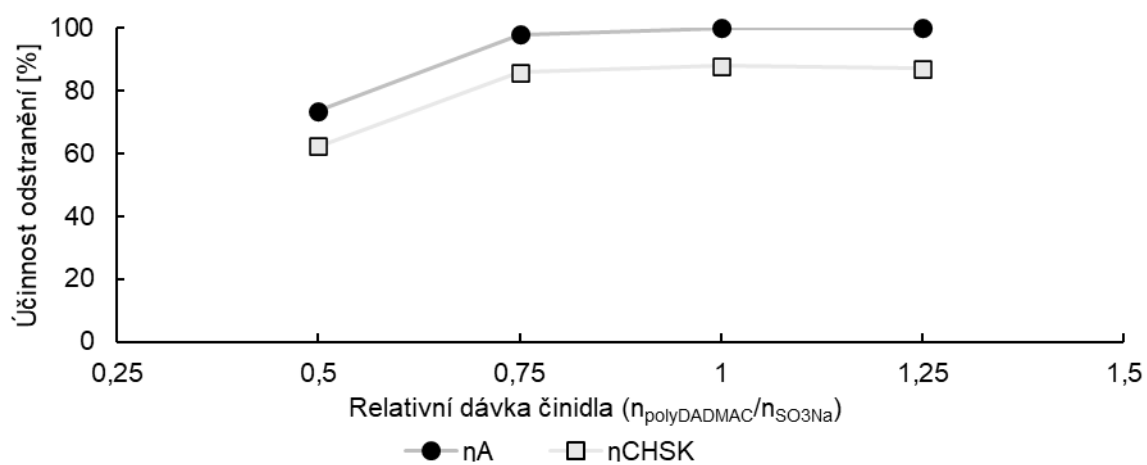
Obrázek 3: Účinnost odstranění azobarviva RO12 a CHSK_{Cr} v závislosti na relativní dávce benzalkonium chloridu



Obrázek 4: Účinnost odstranění azobarviva RO12 a CHSK_{Cr} v závislosti na relativní dávce polyDADMAC



Obrázek 1: Účinnost odstranění azobarviva DY28 a CHSK_{Cr} v závislosti na relativní dávce benzalkonium chloridu



Obrázek 6: Účinnost odstranění azobarviva DY282 a CHSK_{Cr} v závislosti na relativní dávce polyDADMAC

Z uvedených výsledků je patrné, že téměř ve všech případech je prakticky dokonalého odstranění azobarviv dosaženo při poměru 1:1. Za povšimnutí stojí také vliv jednotlivých činidel na parametr CHSK. Při aplikaci BKC s rostoucí dávkou činidla klesala hodnota parametru CHSK v případě obou azobarviv souběžně s koncentrací barviva, po překročení poměru 1:1 hodnota parametru opět narůstala v důsledku přítomnosti nezreagovaného činidla. V případě aplikace činidla polyDADMAC ovšem tento opětovný nárůst hodnoty CHSK vlivem předávkování činidla nebyl pozorován. Dochází tak i k separaci nezreagovaného množství činidla, což je pravděpodobně dáno polymerním charakterem této látky.

Závěr

V rámci studie bylo experimentálně ověřeno, že z testovaných kvartérních amoniových solí lze obě kyselá azobarviva lze účinně odstraňovat pomocí benzalkonium chloridu, methyltrioctylamonium chloridu, didecyldimethylamonium chloridu a polydiallyldimethylamonium chloridu. Pro použití v praxi se z těchto činidel nejlépe jeví polyDADMAC, pomocí kterého bylo dosaženo prakticky dokonalého odstranění obou azobarviv z vodných roztoků, a zároveň při jeho předávkování nedocházelo k sekundárnímu znečištění vyčištěné vody.