

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Využití tvorby iontových párů pro separaci barviv z vodných roztoků

Bakalářská práce

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Jonáš Malý**
Osobní číslo: **C20149**
Studijní program: **B0588A130001 Chemie a technologie ochrany životního prostředí**
Téma práce: **Využití tvorby iontových párů pro separaci barviv z vodných roztoků**
Zadávající katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši (od roku 2015 včetně) na oblast environmentálních aspektů výroby kyselých azobarviv. Pozornost zaměřte především na způsoby odstraňování organických kontaminantů z vodných filtrátů po separaci barviv z reakční směsi.
2. Experimentálně ověřte vliv vybrané iontové kapaliny na účinnost odstranění vybraného barviva z vodného roztoku. Získané poznatky vyhodnoťte s ohledem na možnou průmyslovou využitelnost vyvinutého procesu čištění.
3. Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 „Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací“ v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání bakalářské práce: **25. února 2023**
Termín odevzdání bakalářské práce: **30. června 2023**

L.S.

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Anna Krejčová, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Využití tvorby iontových párů pro separaci barviv z vodných roztoků jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 28. 6. 2023

Jonáš Malý v.r.

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Tomášovi Weidlichovi, Ph.D. za vstřícnost a odborné vedení při zpracování této bakalářské práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Barboře Kamenické Ph.D. za pomoc a ochotu při stanovování absorpčního spektra. Děkuji také mé rodině a přátelům za trpělivost a podporu.

ANOTACE

Tato práce je zaměřena na problematiku nakládání s odpadními vodami z výroby azobarviv. V teoretické části je popsán proces výroby azobarviv a s tím spojený vznik odpadních vod s vysokým obsahem obtížně biologicky odbouratelných organických sloučenin a anorganických solí. Dále jsou zde uvedeny běžně používané metody nakládání s těmito vodami. Experimentální část je zaměřena na odstraňování azobarviva Saturnová hněď LB z modelového roztoku s využitím tvorby iontových párů a adsorpce. Iontová výměna je prováděna pomocí iontové kapaliny benzalkonium chloridu, zvolenými adsorbenty jsou křemelina F60, biochar a bentonit. Jako účinnou a zároveň ekonomicky výhodnou metodou se jeví spolupůsobení benzalkonium chloridu a bentonitu.

KLÍČOVÁ SLOVA

Azobarviva, iontová výměna, adsorpce, benzalkonium chlorid, křemelina, biochar, bentonit

TITLE

The utilization of ion pair formation for the separation of dyes from aqueous solutions

ANNOTATION

This thesis is focused on treatment of wastewaters produced by manufacturing of azo dyes. In the theoretical part is described the production process of azo dyes and the associated generation of wastewater with a high content of difficulty biodegradable organic compounds and inorganic salts. Furthermore, commonly used methods of treatment these waters are listed here. The experimental part is focused on the removal of the azo dye Direct Brown 103 from the model solution using the formation of ion pairs and adsorption. Ion exchange is carried out using benzalkonium chloride ionic liquid, the selected adsorbents are diatomaceous earth F60, biochar and bentonite. The combination of benzalkonium chloride and bentonite appears to be an effective and at the same time economically advantageous method.

KEYWORDS

Azo dyes, ion exchange, adsorption, benzalkonium chloride, diatomaceous earth, biochar, bentonite

Obsah

Seznam obrázků.....	9
Seznam tabulek.....	10
Seznam zkratk a značek.....	11
Úvod.....	12
1 Teoretická část.....	13
1.1 Azobarviva.....	13
1.2 Struktura azobarviv.....	13
1.3 Výroba azobarviv.....	14
1.4 Separace azobarviv z reakčních směsí.....	16
1.5 Nakládání s odpadními vodami po výrobě azobarviv	17
1.5.1 Biodegradace	17
1.5.2 Evaporace	18
1.5.3 Koagulace a flokulace	20
1.5.4 AOPs.....	20
1.5.5 Tlakové membránové procesy.....	21
1.5.6 Adsorpce.....	23
1.5.6.1 Křemelina.....	24
1.5.6.2 Biochar.....	25
1.5.6.3 Bentonit.....	26
1.5.7 Iontová výměna	27
2 Experimentální část	29
2.1 Seznam použitých pomůcek a přístrojů	29
2.2 Seznam použitých chemikálií	29
2.3 Analytické metody použité pro vyhodnocení experimentů	30
2.3.1 Stanovení úbytku koncentrace barviva pomocí spektrofotometrie	30

2.3.2	Stanovení $CHSK_{Cr}$ pomocí kyvetových testů.....	32
2.4	Příprava modelové odpadní vody	33
2.5	Vliv sorpce na filtrační papír během filtrace	34
2.6	Použití iontové kapaliny benzalkonium chloridu	35
2.6.1	Použití tuhého BKC.....	35
2.6.2	Použití 50% roztoku BKC	35
2.7	Spolupůsobení iontové kapaliny BKC a křemeliny.....	36
2.7.1	Použití samotné křemeliny	36
2.7.2	Použití 50% Θ BKC aplikovaného zasáknutím do křemeliny	37
2.7.3	Použití 50% Θ BKC a křemeliny aplikovaných postupným dávkováním	38
2.8	Spolupůsobení iontové kapaliny BKC a biocharu.....	40
2.8.1	Použití samotného sorbentu biochar.....	40
2.8.2	Použití 50% Θ BKC aplikovaného zasáknutím do biocharu.....	41
2.8.3	Použití 50% Θ BKC a biocharu aplikovaných postupným dávkováním	42
2.9	Spolupůsobení iontové kapaliny BKC a bentonitu.....	45
2.9.1	Použití samotného sorbentu bentonit.....	45
2.9.2	Použití 50% Θ BKC a bentonitu aplikovaných postupným dávkováním	46
3	Výsledky a diskuze.....	49
3.1	Srovnání účinnosti samotných adsorbentů	49
3.2	Účinek iontové kapaliny benzalkonium chloridu	50
3.3	Účinek použití iontové kapaliny benzalkonium chloridu v kombinaci s vybranými adsorbenty.....	51
3.3.1	Účinek spolupůsobení benzalkonium chloridu a křemeliny F60	51
3.3.2	Účinek spolupůsobení benzalkonium chloridu a biocharu.....	53
3.3.3	Účinek spolupůsobení benzalkonium chloridu a bentonitu.....	55
	Závěr.....	56
	Použitá literatura.....	57

Seznam obrázků

Obrázek 1 – Struktura azobarviva kongo červeň (vlastní obrázek)	14
Obrázek 2 – Syntéza azobarviva organol brown N [9]	14
Obrázek 3 – Průběh snižování CHSK [17]	18
Obrázek 4 – Několikastupňové odpařování [20].....	19
Obrázek 5 – Rozdělení tlakových membránových procesů [27]	21
Obrázek 6 – Vliv pH na účinnost adsorpce vybraných barviv na křemelinu [49]	25
Obrázek 7 – Struktura montmorillonitu [57].....	26
Obrázek 8 – benzalkonium chlorid [69].....	28
Obrázek 9 – Absorpční spektrum azobarviva Saturnová hněd' LB.....	31
Obrázek 10 – Účinnost odstranění azobarviva ShLB a snížení CHSK _{Cr} ve 100 ml MOV při aplikaci 2 g křemeliny F60 a různého množství 50% ⊖ BKC zasáknutím a postupným přidavkem	39
Obrázek 11 – Účinnost odstranění azobarviva ShLB a snížení CHSK _{Cr} ve 100 ml MOV při aplikaci 2 g (0,25 g) biocharu a různého množství 50% ⊖ BKC zasáknutím a postupným přidavkem	44
Obrázek 12 – Účinnost odstranění azobarviva ShLB a snížení CHSK _{Cr} ve 100 ml MOV při aplikaci 2 g (0,25 g) bentonitu a různého množství 50% ⊖ BKC postupným přidavkem .	48
Obrázek 13 – Účinek dekolorizace při použití křemeliny, biocharu a bentonitu.....	49
Obrázek 14 – Účinek snížení CHSK _{Cr} při použití křemeliny, biocharu a bentonitu	49
Obrázek 15 – Účinnost dekolorizace a snížení CHSK _{Cr} při použití 50% roztoku BKC....	50
Obrázek 16 – Účinek odstranění barviva a CHSK _{Cr} při použití 50% ⊖ BKC aplikovaného zasáknutím do 2 g křemeliny F60.....	52
Obrázek 17 – Účinek odstranění barviva a CHSK _{Cr} při použití 2 g křemeliny a 50% ⊖ BKC F60 aplikovaného postupným přidavkem.....	52
Obrázek 18 – Účinek odstranění barviva a CHSK _{Cr} při použití 50% ⊖ BKC aplikovaného zasáknutím do 2 g biocharu	54
Obrázek 19 – Účinek odstranění barviva a CHSK _{Cr} při použití 2 g biocharu a 50% ⊖ BKC aplikovaného postupným přidavkem.....	54
Obrázek 20 – Účinek odstranění barviva a CHSK _{Cr} při použití 2 g bentonitu a 50% ⊖ BKC aplikovaného postupným přidavkem.....	55

Seznam tabulek

Tabulka 1 – Příprava modelové odpadní vody	33
Tabulka 2 – Filtrace modelové odpadní vody	34
Tabulka 3 – Použití iontové kapaliny benzalkonium chloridu.....	35
Tabulka 4 – Účinnost odstranění azobarviva ShLB s využitím sorbentu křemelina F60 ..	36
Tabulka 5 – Účinnost odstranění azobarviva ShLB s využitím sorbentu křemelina F60 a 50% Θ BKC aplikovaného zasáknutím	37
Tabulka 6 – Účinnost odstranění azobarviva ShLB s využitím křemeliny F60 a za spolupůsobení 50% Θ BKC aplikovaných postupným dávkováním.....	38
Tabulka 7 – Účinnost odstranění azobarviva ShLB s využitím uhlíkatého sorbentu biochar	40
Tabulka 8 – Účinnost odstranění azobarviva ShLB s využitím uhlíkatého sorbentu biochar a 50% Θ BKC aplikovaným metodou zasáknutí	41
Tabulka 9 – Účinnost odstranění azobarviva ShLB s využitím uhlíkatého sorbentu biochar a 50% Θ BKC aplikovaným metodou postupného přidavku	43
Tabulka 10 – Účinnost odstranění azobarviva ShLB s využitím sorbentu bentonit	45
Tabulka 11 – Účinnost odstranění azobarviva ShLB s využitím sorbentu bentonit	47

Seznam zkratk a značek

SBR – Sequencing batch reactor

AOPs – Advanced oxidation processes

ShLB – Saturnová hněd' LB

⊖ – roztok

MOV – modelová odpadní voda

BKC – benzalkonium chlorid

A_{435} – hodnota absorbance měřená při vlnové délce 435 nm

η_A – účinnost snížení absorbance

$CHSK_{Cr}$ – chemická spotřeba kyslíku (dichromanová metoda)

$\eta_{CHSK_{Cr}}$ – účinnost snížení $CHSK_{Cr}$

Úvod

Potřebu barvit nejrůznější materiály měli lidé již od pravěku. Dlouho byly k tomuto účelu používány výhradně látky vyskytující se v přírodě, ovšem s rozvojem civilizací v posledních staletích přestaly být přírodní zdroje dostačující. K největšímu průlomů došlo v polovině 19. století, kdy byly poprvé syntetizovány aromatické aminy a první syntetická barviva. Nízká výrobní cena a výborné optické vlastnosti vedly k masové produkci, zejména v případě azobarviv. Velkovýroba a nedokonalá aplikace vede k uvolňování velkého množství těchto látek v podobě odpadních vod do životního prostředí. V dnešní době jsou již známy jejich negativní účinky zejména na vodní organismy. Z tohoto důvodu je v posledních letech věnována zvýšená pozornost čištění odpadních vod s obsahem syntetických barviv.

Tato práce popisuje vznik odpadní vody při výrobě azobarviv a následné běžně používané postupy jejího čištění. Experimentální část je zaměřena na využití tvorby iontových párů pomocí iontových kapalin při separaci směsného barviva Saturnové hnědi LB z modelové odpadní vody. Pro dočištění a zachycení zbytků iontové kapaliny byl zkoumán vliv tří cenově dostupných adsorbentů – křemeliny, biocharu a bentonitu. Cílem práce bylo nalézt optimální množství iontové kapaliny a vhodného adsorbentu k účinnému odstranění vybraného azobarviva z roztoku.

1 Teoretická část

1.1 Azobarviva

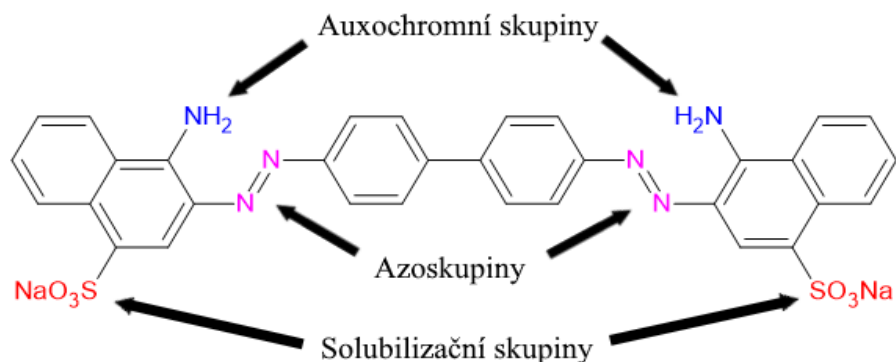
Azobarviva jsou nejrozšířenější skupinou barviv ve světě, tvoří 60–70 % všech vyráběných barviv. Jejich roční produkce je odhadována na 700 000 t [1]. Běžně se využívají v textilním, potravinářském, papírenském, kosmetickém průmyslu nebo v odvětví polygrafie či nátěrových hmot. Díky jejich strukturní rozmanitosti mohou nabývat širokou škálu vlastností dle potřeb specifického použití. Hlavními přednostmi azobarviv jsou jejich syté barvy v rozmezí od žluté po černou, jednoduchá výroba i aplikace a schopnost účinně a rychle barvit většinu přírodních i syntetických materiálů [2]. Jejich stálost na světle i ve vlhkém prostředí umožňuje jejich použití i v nepříznivých podmínkách [3].

S neustále rostoucí produkcí azobarviv se zvyšuje i jejich množství uvolněné do životního prostředí. Uvádí se, že během výroby a především nedokonalé aplikace se 10–15 % azobarviv dostává do odpadních vod. Při nedokonalém čištění tak může docházet ke kontaminaci vodních toků a dalších složek životního prostředí. Kromě toxicity a mutagenity některých azobarviv a produktů jejich biodegradace dochází také k pohlcení slunečního záření a podstatnému ovlivnění aktivity vodních fotosyntetizujících organismů [4].

1.2 Struktura azobarviv

Jedná se o organické syntetické látky, které obsahují ve své struktuře jednu či více azoskupin. Azoskupina se skládá ze dvou atomů dusíku spojených dvojnou vazbou, na kterou se v molekule azobarviva váže vždy alespoň jeden (většinou však dva) aromatický či heterocyklický radikál. Tato chemická struktura se ve volné přírodě nevyskytuje, její původ je tedy čistě antropogenní. Podle počtu azoskupin v molekule barviva rozlišujeme mono-, dis-, tris- a polyazobarviva. Azoskupina tvoří v molekule azobarviva chromofor, tedy skupinu způsobující barevnost látky [5]. Odstín barviva se poté odvíjí od přítomnosti auxochromních skupin přítomných na aromatických jádrech molekuly. Tyto substituenty jsou tvořeny například hydroxyskupinami, aminy, ethery, sulfonovými skupinami a dalšími [6]. Dále mohou být součástí struktury azobarviva solubilizační skupiny, které zvyšují jeho rozpustnost ve vodě a usnadňují tím aplikaci azobarviv. Obvykle používanou solubilizační skupinou je například $-\text{SO}_3\text{Na}$ [7]. Některá azobarviva obsahují také skupiny vážící kationty kovů, zejména mědi a chromu. Tyto kationty tvoří vazbu k barveným

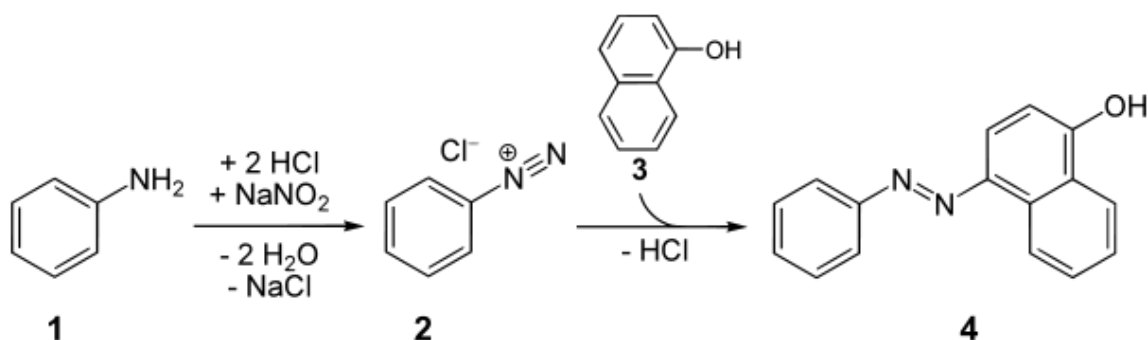
vláknům, čímž zvyšují odolnost barviva vůči seprání [8]. Struktura azobarviv je naznačena na příkladu barviva Congo Red na obrázku 1.



Obrázek 1 – Struktura azobarviva Congo Red (vlastní zpracování)

1.3 Výroba azobarviv

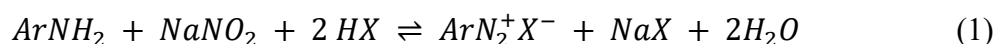
Až na výjimky se prakticky všechna azobarviva syntetizují diazotací primárních aromatických aminů s kyselinou dusitou a následnou azokopulací s hydroxyderiváty či aminoderiváty. Tento postup je znázorněn na obrázku 2, na kterém je zobrazena reakce anilinu (1) s dusitanem sodným (NaNO₂) v kyselém prostředí za vzniku diazoniové soli (2), která dále reaguje s 1-naftolem (3) za vzniku azobarviva organol brown N (4).



Obrázek 2 – Syntéza azobarviva organol brown N [9]

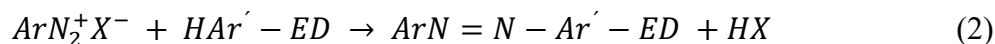
V prvním kroku výroby probíhá diazotace primárních aminů za vzniku diazosloučenin. V prostředí minerální kyseliny je postupně přidávána k aktivní složce sůl kyseliny dusité, obvykle dusitan sodný. Samotná kyselina dusitá je nestálá a rychle se rozkládá za vzniku oxidů dusíku, proto se v praxi používá její sůl, která se v přítomnosti minerální kyseliny rozkládá na kyselinu dusitou. Aktivní složka je v reakční směsi přítomna

ve formě roztoku (pokud se rozpouští v kyselině) nebo jako jemná suspenze. Reakce, při nichž je primární amin rozpuštěn v roztoku kyseliny, probíhají obvykle rychleji než reakce s aminem ve formě sraženiny. Jako minerální kyseliny se používají zejména kyselina chlorovodíková a sírová, jiné se používají velmi zřídka. Kyselina se používá v nadbytku, a to 2,2–2,5 ekvivalentu teoretické spotřeby. Předchází se tak vedlejším reakcím, kdy vzniklá diazosloučenina reaguje s ještě nezreagovaným primárním aminem za vzniku nežádoucích azosloučenin a diazoaminosloučenin. Reakce trvá přibližně 1 hodinu, konec reakce značí nadbytek kyseliny dusité v reakční směsi, který lze indikovat například zmodráním jodoškrobového papírku. Po ukončení reakce je nutné odstranit nezreagovanou kyselinu dusitou, která by mohla v dalších krocích způsobovat nežádoucí reakce, a to například přidáním močoviny nebo monoamidu kyseliny sírové. Průběh diazotace lze vyjádřit rovnicí 1, kde *Ar* značí aromatický radikál a *X* označuje Cl nebo HSO₄.



Teplota reakce závisí na vlastnostech produkované diazosloučeniny a její tepelné stálosti. Většina diazotačních reakcí je prováděna v rozmezí 0–20 °C, pouze ve výjimečných případech lze dosahovat vyšších teplot, a to například při výrobě aminoantrachinonů nebo aminosulfokyselin. S navýšením teploty o 10 °C vzroste rychlost diazotační reakce přibližně na dvojnásobek, ovšem rychlost rozkladu diazosloučeniny se zvýší trojnásobně až pětinasobně [2, 6].

Ve druhém kroku syntézy azobarviv dochází k substituci vodíku ve sloučeninách obsahujících elektrondonorové substituenty diazokationtem vzniklým v prvním kroku za vzniku azosloučeniny. Tato reakce je nazývána azokopulační reakcí, zkráceně azokopulace. Lze ji popsat rovnicí 2, kde *Ar* a *Ar'* značí aromatické radikály, *X* Cl nebo HSO₄ a *ED* elektrondonorový substituent.



Diazosloučenina se v tomto procesu označuje jako aktivní komponenta. Sloučenina, kterou diazokationt napadá, se nazývá pasivní komponenta nebo pouze kopulační komponenta, a tvoří ji nejčastěji fenoly, naftoly, aminy nebo jejich deriváty. Azokopulační reakce má dvě fáze. V té první dochází k připojení aktivní komponenty k pasivní komponentě, v té druhé se odštěpuje proton a vzniká azosloučenina. První fáze je pomalá, zatímco druhá probíhá rychle. Aktivní komponenta vstupuje při azokopulaci s aromáty do polohy para vůči

auxochromní skupině pasivní komponenty, případně do polohy ortho, pokud je poloha para obsazena jiným substituentem. Podmínky kopulace se liší podle typu pasivní komponenty, např. reakce aminů probíhá v kyselém prostředí při pH = 3,5 až 7 a teplotě 15–25 °C. Azokopulace fenolů je prováděna v jejich ionizovaném stavu, tj. ve formě fenolátů, a to nejčastěji ve slabě zásaditém prostředí [2, 6].

1.4 Separace azobarviv z reakčních směsí

Po ukončení syntézy se produkt nachází v reakční směsi ve formě závisující na struktuře a vlastnostech barviva, především jeho rozpustnosti. V dalším kroku je nutné barvivo vhodně separovat tak, aby bylo dosaženo co nejvyšší výtěžnosti s minimální příměsí nečistot ve výsledném produktu.

Krystalizace je jednou ze základních a nejvíce využívaných separačních metod, při níž se izolovaná látka selektivně vylučuje ve formě krystalů. Dle hnací síly vzniku krystalů se rozlišuje krystalizace volná či rušená, kdy k vyloučení krystalů dochází ochlazením roztoku, krystalizace volným odpařením, krystalizace změnou složení rozpouštědla a krystalizace vysolováním. Při té se k roztoku přidává látka velmi dobře rozpustná v daném rozpouštědle, která po rozpuštění výrazně snižuje rozpustnost izolované látky. Ta se následně vylučuje ve formě krystalů, které jsou separovány filtrací. Při použití této metody není nutné výchozí roztok zahřívát ani chladit, je tedy energeticky úspornější a zároveň ji lze použít pro separaci látek citlivých na teplo. Vysolování se mimo jiné používá pro separaci anorganických solí z roztoků a pro čištění organických molekul, například bílkovin [10, 11].

Rozdílné postupy se používají pro azobarviva neobsahující solubilizační (sulfo– nebo karboxy–) skupiny podle toho, zda se jedná o aminoazobarviva nebo hydroxyazobarviva. Aminoazobarviva tvoří po přidavku minerální kyseliny (nejčastěji HCl) soli, které lze z reakční směsi izolovat procesem vysolování za použití jiné soli této kyseliny (NaCl). V některých případech lze barvivo vysrážet roztokem hydroxidu, sraženinu odfiltrovat, rozpustit v kyselině a následnou krystalizací oddělit produkt. Barviva obsahující pouze jednu aminoskupinu mohou být vysrážena ve formě soli nadbytkem kyseliny chlorovodíkové, poté odfiltrována a promyta zředěnou kyselinou. Pro použití v olejových barvách nesmí barvivo obsahovat soli, v tomto případě se srážení provádí zalkalizováním reakční směsi. Hydroxyazobarviva jsou téměř nerozpustná a jejich krystalky se sráží již během azokopulace. Reakční směs tedy stačí pouze přefiltrovat a získané barvivo v případě potřeby vyčistit rekrystalizací z organických rozpouštědel [12].

Azobarviva obsahující sulfoskupiny nebo karboxyskupinu jsou velmi dobře rozpustná ve vodě a z reakční směsi se izolují vysolováním pomocí solí alkalických kovů. Nejčastěji používanou solí je chlorid sodný (NaCl), v některých případech jsou ale vhodnějšími srážedly chlorid draselný (KCl) nebo síran amonný ((NH₄)₂SO₄). Cílem je vysrážet co největší množství azobarviva, zatímco ostatní látky zůstanou rozpuštěny v reakční směsi. Použití pevné soli jako srážedla může mít za následek znečištění produktu srážení nerozpuštěnými krystalky soli nebo nerozpustnými příměsemi, které pevná sůl zpravidla obsahuje. Z těchto důvodů se upřednostňuje použití solného roztoku. Přesné podmínky vysolování, jako je teplota, pH, množství a druh soli se pro každé azobarvivo liší a jsou stanoveny experimentálně. Po vysrážení jsou krystaly azobarviva odfiltrovány a promyty roztokem soli o koncentraci shodné se srážecím roztokem. V případě nedostatečné čistoty produktu ho lze přechistit rozpuštěním ve vodě, filtrací a následným vysolením provedeným za stejných podmínek jako první vysolení. Výsledný produkt je dále zbaven vody stlačováním a sušením, a upraven do požadované formy (prášek, granule, pasta...) ve které je expedován [12].

1.5 Nakládání s odpadními vodami po výrobě azobarviv

Při procesu vysolování vzniká velké množství odpadních vod s koncentrací rozpuštěných solí 2-20 % a obsahem zbytkového barviva 0,3–0,5 %, dle některých zdrojů až 2 %. Chemická spotřeba kyslíku (CHSK) těchto vod dosahuje 30 000 až 60 000 mgO₂/L [13]. Takto znečištěnou vodu nelze vypouštět do čistírny odpadních vod, protože vysoká koncentrace solí by usmrtila mikroorganismy tvořící aktivovaný kal. Problematice nakládání s odpadními vodami vznikajícími při výrobě barviv je v dnešní době věnována velká pozornost, a to nejen kvůli ochraně životního prostředí, ale i z ekonomického hlediska, kdy část vyrobeného produktu odchází ve formě odpadu.

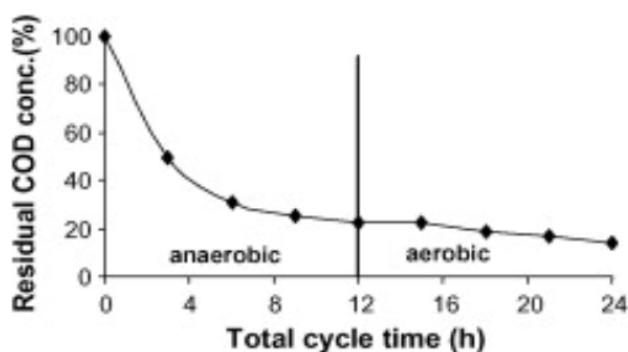
1.5.1 Biodegradace

Technologicky jednoduchý způsob nakládání s odpadními vodami je jejich naředění neznečištěnou vodou a následná biodegradace pomocí mikroorganismů. Vysoká koncentrace anorganických solí však zvyšuje osmotický tlak vody, čímž způsobuje dehydrataci buněk mikroorganismů a má tak inhibující efekt. Z tohoto důvodu nesmí obsah rozpuštěných solí po smíšení překročit 1 %, a tento způsob odbourávání je tedy velmi náročný na spotřebu vody. Odpadní vody s nízkou hodnotou poměru BSK/CHSK jsou obtížně biologicky odbouratelné, se snižující se hodnotou tohoto parametru klesá účinnost celého

procesu biodegradace. Výhodu biologického zpracování tvoří nižší provozní náklady a minimální spotřeba chemikálií [13, 14].

Za anaerobních podmínek lze pomocí bakterií obsahujících enzym azoreduktázu dosáhnout rozštěpení azoskupiny za vzniku příslušných aminů. Tyto často toxické metabolity jsou dále účinně degradovány aerobními mikroorganismy [15]. Pro dosažení potřebné dekolorizace a snížení CHSK je nutné oba procesy kombinovat. Většinou se tak děje v sekvenovaných anaerobních/aerobních zařízeních s oddělenými reaktory [16]. Relativně novým přístupem je použití technologie SBR (Sequencing batch reactor), kdy jsou oba procesy odděleny časově a mohou tak být prováděny v jednom reaktoru. Děje se tak během čtyř fází, kterými jsou napouštění, anaerobní reakce, aerobní reakce a vypouštění. Vyčištěnou vodu je poté nutné vhodnými separačními metodami zbavit aktivovaného kalu [17].

Ve studii Çınara a kol. byla zkoumána možnost využití SBR reaktoru pro odstranění azobarviva Remazol Brilliant Violet 5R. Objem čištěné vody byl 5 dm^3 , koncentrace barviva činila 100 mg/l . Experiment byl prováděn při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a pH 7,2–7,3, rychlost míchání byla zvolena na 450 ot./min. Po 24 hodinách (12 hodin bez přístupu kyslíku, 12 hodin za intenzivního provzdušňování) dosaženo účinnosti snížení CHSK až o 86 % a odstranění barviva o 89 %. K největšímu poklesu CHSK došlo během prvních tří hodin, jak je patrné z obrázku 3 [17].



Obrázek 3 – Průběh snižování CHSK [17]

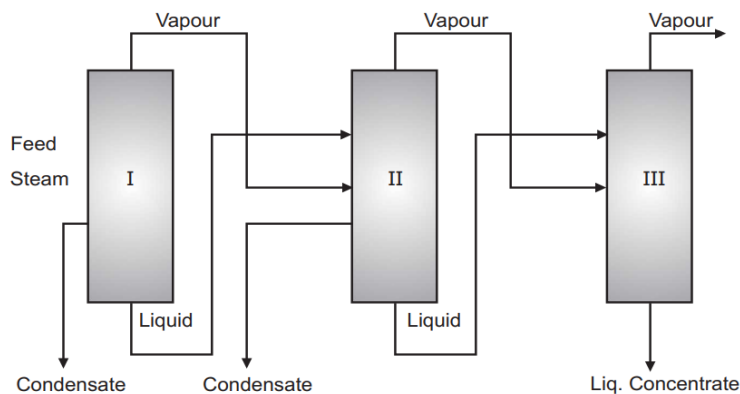
1.5.2 Evaporace

Evaporační technologie jsou založeny na zahřívání odpadní vody pomocí kondenzující vodní páry přes kovovou přepážku, čímž dochází k odpaření části rozpouštědla a zahuštění rozpuštěných látek ve vodě. Ze vzniklého koncentrátu lze krystalizací získat část cenných složek zpět. Touto metodou lze čistit odpadní vody s obsahem těžkých kovů, rozpustných organických i anorganických solí či emulgovaných olejů. Podmínkou je nepřítomnost

těkavých látek, které by odcházely v plynné směsi s vodní parou. Kromě zpětného získávání cenných látek krystalizací z koncentráту se touto metodou produkuje i čistá voda ve formě vodní páry, která může být vypuštěna do atmosféry nebo po zkondenzování znovu použita ve výrobě či jako chladicí médium [18].

Evaporace je metoda vysoce energeticky náročná, proto je věnována pozornost hledání technologických řešení, jak spotřebu energie snížit. Jednou z možností je použití solárních evaporačních nádrží. Znečištěná voda je vypuštěna do mělkých otevřených nádrží, ve kterých dochází k odpaření části vody vlivem slunečního záření a větru. Tato metoda má řadu nevýhod, mezi které patří například často vznikající zápach či závislost na počasí. Zejména problematické je použití solárních evaporačních nádrží v deštivých obdobích, kdy místo k zakonzentrování látek v odpadní vodě může dojít k jejich dalšímu naředění vodou dešťovou [19].

Další možností snížení spotřeby energie je použití technologie „multiple effect evaporation“, známé také jako několikastupňové odpařování. Jedná se o sériové zapojení několika výparníků, kdy vznikající pára v prvním výparníku slouží jako zdroj tepla v následujícím, jak je zobrazeno na obrázku 4.



Obrázek 4 – Několikastupňové odpařování [20]

Účinnost tohoto procesu se dá vyjádřit pomocí „steam economy“, což je výraz značící poměr mezi množstvím vypařené vody a množstvím použité vodní páry. V ideálním případě by se tento poměr při použití jednostupňové evaporace rovnal jedné, tedy při spotřebě jednoho kilogramu vodní páry by se odpařil jeden kilogram rozpouštědla. Reálně je ovšem díky tepelným ztrátám dosahováno poměru přibližně 0,8. Přesná hodnota závisí na vstupních teplotách vodní páry a odpadní vody a dále na tlaku, při kterém je evaporace prováděna. Při použití více výparníků lze „steam economy“ odhadnout jako $0,8n$, kdy n značí počet výparníků. Účinnost tří sériově zapojených výparníků tak bude přibližně 2,4 [20, 21].

1.5.3 Koagulace a flokulace

Jedná se o chemicko-fyzikální proces srážení a shlukování částic ve vodě, které lze následně obvykle dekantací oddělit. K tomu se používají pomocné látky, nazývané jako flokulanty a koagulanty. Obvykle se jedná o hlinité nebo železité soli, nicméně v dnešní době jsou zkoumány i další látky s podobnými vlastnostmi. Kromě úpravy pitné vody se koagulace a flokulace používá i pro čištění odpadních vod včetně těch ze syntézy a aplikace azobarviv. Výhodou koagulačních a flokulačních procesů je jejich jednoduchost a nízká cena. Jejich účinek závisí na vlastnostech odstraňovaného barviva, lépe se separují nerozpustná barviva, v případě dobře rozpustných barviv je účinnost velmi nízká. Nevýhodami této metody je nutnost přidavku dalších chemikálií a vznik odpadního, často toxického, kalu, který je nutné dále zpracovat [22].

Szyguła a kol. zkoumali využití polysacharidu chitosanu jako koagulantu a flokulantu. Na rozdíl od hlinitých solí, které ve vysokých koncentracích mají negativní vliv na organismus, je chitosan netoxický. Azobarvivy použitými ve studii byly Acid Black 1, Acid Violet 5 a Reactive Black 5. Násada v reakčních baňkách se skládala ze 300 ml roztoku barviva o koncentracích 25, 50, 100 a 200 mg/l a testovaného množství chitosanu rozpuštěného ve vodě s přidavkem kyseliny octové. Po přidání koagulantu byla směs v baňce nejprve míchána rychlostí 200 ot./min po dobu 3 minut, dále rychlostí 40 ot./min po dobu 15 minut a nakonec bylo míchání vypnuto a po dobu dalších 2 hodin probíhala sedimentace vzniklých vloček. Při koncentraci barviv 100 mg/l a pH 3 bylo dosaženo účinnosti odbarvení 85–95% v závislosti na odstraňovaném barvivu [23].

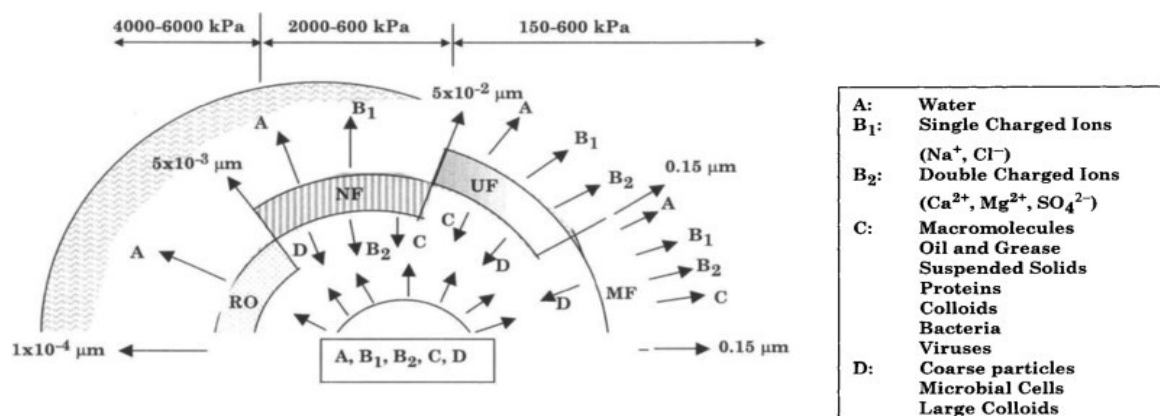
1.5.4 AOPs

Advanced oxidation processes (AOPs) je soubor metod využívající k odstranění organických kontaminantů z vody volné radikály (zejména pak hydroxylový radikál), jejichž působením dochází k oxidaci organických látek. Použití AOPs je výhodné zejména u odpadních vod znečištěných biologicky obtížně rozložitelnými látkami. Oxidací lze dosáhnout úplné mineralizace kontaminantů nebo rozložení na jednodušší látky, které lze následně odbourat biologicky. Tento způsob bývá obvykle ekonomicky výhodnější. Vzniku hydroxilového radikálu lze dosáhnout mnoha způsoby, obvykle se tak děje za použití peroxidu vodíku, ozonu, UV záření či jejich vzájemná kombinace. Velmi rozšířené je také jejich použití s katalyzátory, zejména s kationty železa (Fentonova reakce) nebo oxidem titaničitým [24].

Ve studii Papiće a kol. porovnávající účinnost Fentonovy reakce, ozonizace a spolupůsobení ozonu a peroxidu vodíku na modelových vodách obsahujících azobarviva Acid Orange 7, Direct Orange 39 nebo Mordant Yellow 10 bylo dosaženo ve všech provedených experimentech dekolorizace nejméně 90 %. Míra organického znečištění byla měřena jako celkový obsah organického uhlíku (TOC). Nejlepšího výsledku odstranění TOC bylo dosaženo kombinací ozonu a peroxidu vodíku, a to s účinností 60-70 % v závislosti na použitém azobarvivu. Účinek Fentonovy reakce byl v prováděných experimentech přibližně 40 %. Z výsledků studie vyplývá, že hydroxilový radikál účinně štěpí azoskupinu za vzniku jednodušších látek odolnějších působení radikálu [25].

1.5.5 Tlakové membránové procesy

Tlakovými membránovými procesy se označují separační techniky využívající polopropustnou přepážku a rozdíl tlaků jako hnací sílu. Patří mezi ně mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza [26]. Jednotlivé metody se od sebe liší velikostí separovaných částic a provozních tlaků, jak je znázorněno na obrázku 5.



Obrázek 5 – Rozdělení tlakových membránových procesů [27]

V případě mikrofiltrace jsou póry v přepážce příliš velké a membrána není schopná účinně zachytit rozpuštěné organické látky ve vodě. I přesto tato metoda nachází uplatnění při čištění odpadních vod v kombinaci s jinými procesy či jak předčišťující stupeň k nanofiltraci nebo reverzní osmóze. Ve studii Sutherlanda a kol. se její autoři zabývali nanášením částic železa v oxidačním stavu Fe⁰ ve směsi s nanokompozitními materiály na povrch mikrofiltrační membrány, které následně v elektrickém poli fungovaly jako katalyzátor pro rozklad azobarviv. Účinnost degradace methyloranže za použití této technologie dosahovala v permeátu 87 % [28]. Ve studii Kertésze a kol. byla mikrofiltrace použita pro separaci částic oxidu titaničitého po fotokatalytické degradaci azobarviva Acid Red 1 [29].

Ultrafiltračními metodami lze z odpadní vody účinně odstranit makromolekuly a pevné částice, nicméně rozpuštěné látky jako například barviva membránou částečně procházejí [30]. Účinnost a použití membrány závisí především na jejím složení a velikosti molekuly separovaného barviva, jak dokazuje například studie Benkhaya a kol. Jejím předmětem byla výroba ultrafiltračních membrán z polysulfonu a polyetherimidu a jejich následné použití pro separaci vybraných azobarviv. Membrány byly zhotoveny v provedeních s obsahem polyetherimidu 5, 10, 15 a 20 %, jejichž účinnost při separaci barviva Acid Orange 74 dosahovala 60,7 %, 63,5 %, 65,6 % a 68,5%. S rostoucí účinností naopak klesala rychlost průtoku permeátu, která se při porovnání membrán s 5% a 20% obsahem polyetherimidu snížila z 21,92 L/h m² na 10,08 L/h m² [31]. Kromě polymerních materiálů jsou pro výrobu ultrafiltračních membrán používány i materiály anorganického původu. Studie Karima a kol. zabývající se vývojem membrán s vrstvou redukovaného oxidu grafenu na keramickém nosiči uvádí účinnost odstranění barviva Methyl Orange až 95 % [32]. V studii Sajy a kol. byla testována ultrafiltrační membrána z jílového materiálu bentonit na perlitovém nosiči. Při separaci azobarviva Direct Red 80 bylo dosaženo účinnosti 97 %, v případě Rhodaminu B 80,1 %. Při této studii bylo také pozorováno, že při použití bentonitu se kromě síťového efektu uplatňují i elektrostatické interakce mezi membránou a disociovanými molekulami barviva, což zvyšuje účinnost separace [33].

Nanofiltrace představuje efektivní membránovou metodu pro odstranění nízkomolekulárních látek včetně barviv či některých anorganických solí. Ve studii Kabira a kol. byla testována keramická nanofiltrační membrána na modelových odpadních vodách obsahujících azobarvivo Reactive Black 5 a síran sodný (Na₂SO₄), případně chlorid sodný (NaCl). Filtrace byla prováděna v režimu cross flow, výsledky účinnosti separace dosahovaly 98 % pro azobarvivo, 22,85 % pro síran sodný a 7,4 % pro chlorid sodný. Zvyšování teploty nástřiku nemělo vliv na účinnost separace zkoumaných látek, nicméně pozitivně ovlivňovalo rychlost průtoku permeátu. Zalkalizování nástřiku z pH 8 na pH 10 mělo za následek pokles účinnosti odstranění barviva v roztoku se síranem sodným přibližně o 4 %, v roztoku s chloridem sodným přibližně o 1 % [34].

Posledním tlakovým membránovým procesem je reverzní osmóza, která propouští pouze čisté rozpouštědlo a zadržuje všechny rozpuštěné látky včetně jednomocných kationtů, které v případě nanofiltrace přecházejí s rozpouštědlem do permeátu. Z tohoto důvodu je nejvýznamnějším použitím reverzní osmózy odsolování mořské vody [35]. Využití této

metody k čištění odpadních vod je limitováno především rychlým zanášením membrány, tzv. foulingu a scalingu [36]. Z tohoto důvodu je vhodné odpadní vodu předčistit jinou metodou, typicky mikrofiltrací nebo ultrafiltrací. Výhodou reverzní osmózy oproti předchozím membránovým procesům je také v produkci demineralizované vody, která může být zpětně použita v průmyslu. V Abidově studii byla porovnávána účinnost reverzní osmózy a nanofiltrace na barvivech Acid Red, Reactive Black a Reactive Blue (barviva nejsou ve studii blíže specifikována). Při teplotě nástřiku 39 °C a tlaku 800 kPa byla zjištěna účinnost reverzní osmózy pro zmíněná barviva 97,2 %, 99,58 % a 99,9 %. Za stejných podmínek byla provedena i nanofiltrace s výsledky 93,77 %, 95,67 % a 97 %. S rostoucím tlakem a pH vzrůstala i účinnost odstranění. Stejně tak s rostoucí koncentrací barviva a soli (chlorid sodný) bylo dosaženo lepší účinnosti, ovšem za cenu snížení rychlosti průtoku permeátu. Naopak vedení nástřiku při vyšší teplotě se na účinnosti projevilo negativně. Během této studie byla také pozorována dvojnásobná rychlost průtoku permeátu a přibližně poloviční spotřeba elektrické energie při použití nanofiltrace oproti reverzní osmóze [37].

1.5.6 Adsorpce

Adsorpcí se značí separační proces, kdy dochází k zachycení molekul látky (adsorbátu) z kapaliny nebo plynu na povrch pevné fáze (adsorbentu). Z hlediska interakce mezi adsorbátem a adsorbentem lze rozlišit adsorpci fyzikální a chemickou, nazývanou obvykle chemisorpce. K fyzikální adsorpci dochází vlivem působení slabých Van der Waalsových sil, nedochází tedy ke změnám složení adsorbentu a jedná se tak o vratný děj. Molekuly adsorbátu jsou při něm vázány k povrchu adsorbentu v několika vrstvách. Při chemisorpci dochází k tvorbě chemické, nejčastěji kovalentní vazby, adsorbovaná látka se tak váže pouze v jedné vrstvě. Tento typ interakce je mnohem stabilnější než Van der Waalsovy síly a děj je proto zpravidla nevratný [38, 39].

Proces adsorpce probíhá do ustanovení dynamické rovnováhy mezi adsorpcí a desorpcí, která je závislá na tlaku a teplotě. Obecně platí, že adsorpce probíhá lépe za nižší teploty a vyššího tlaku. Rovnováhu lze matematicky a graficky vyjádřit pomocí izobar a izoterm, z nichž nejpoužívanějšími jsou izotermy Freundlichova a Langmuirova [39]. Dalšími faktory ovlivňujícími účinnost adsorpce jsou počáteční koncentrace barviva, kontaktní doba, pH a specifické vlastnosti adsorbentu i adsorbátu [40, 41].

Důležitou vlastností adsorbentů je jejich kapacita, která značí množství zachycené látky v miligramech na 1 gram adsorbentu. Kapacitu lze rozdělit na statickou a dynamickou.

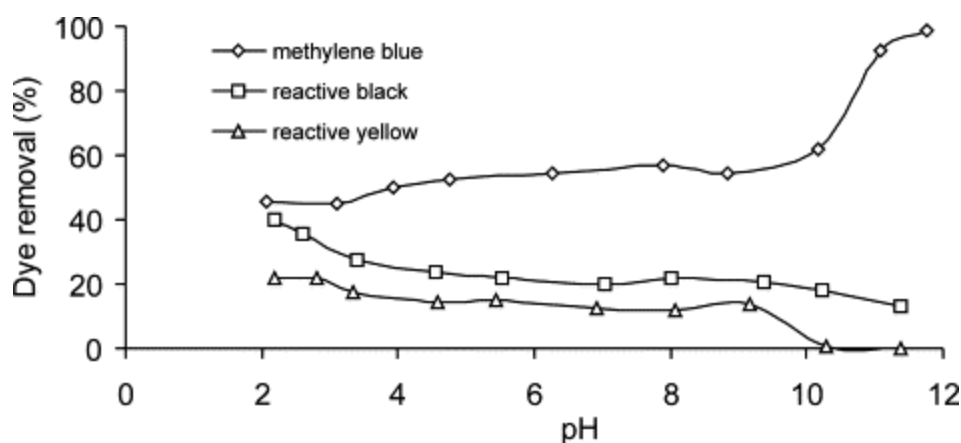
Statická kapacita označuje celkové množství adsorbátu které lze navázat na 1 gram adsorbentu, dynamická množství adsorbátu, které bude zachyceno, dokud se sorbovaná látka neobjeví v efluentu [42]. Kapacita závisí především na vnitřním povrchu, který v případě běžně používaných adsorbentů dosahuje 300-1200 m²/g, v některých případech až 3000 m². Velikost povrchu je dána pórovitostí adsorbentu. Z hlediska velikosti pórů jsou rozlišovány makropóry (tranzitní póry), jejichž průměr je větší než 50 nm, mezopóry s průměrem od 2 nm do 50 nm, a mikropóry, které jsou užší než 2 nm [43].

Požadavky kladené na adsorpční materiály jsou vysoká adsorpční kapacita, selektivita, životnost materiálu a nízká cena [44]. Nejčastěji používaným adsorbentem je díky svým vlastnostem aktivní uhlí. To se vyznačuje velkým vnitřním povrchem a adsorpční kapacitou, chemickou i termickou stabilitou a přítomností mnoha funkčních skupin, které se podílí na sorpci [45, 46]. Aktivní uhlí je obvykle vyráběno ze dřeva, kokosových skořápek nebo ligninu či dalších organických materiálů s vysokým obsahem uhlíku zahřátím za nepřístupu vzduchu přibližně na 450 °C, kdy dochází k odpaření těkavých látek. Takto vzniklé uhlí je dále aktivováno obvykle vodní parou při teplotě 800–1000°C, což vede k částečnému zplynování, vytvoření porézní struktury a zvětšení vnitřního povrchu [43, 47]. Z důvodu vysoké ceny aktivního uhlí jsou předmětem výzkumu alternativní možnosti, mezi které patří například použití jílových materiálů, jako je bentonit, zeolitů, polymerních pryskyřic, kompozitních materiálů nebo biocharu [45]. V dalších podkapitolách jsou blíže popsány adsorbenty používané v experimentální části.

1.5.6.1 Křemelina

Křemelina, také známá pod pojmem diatomit, je porézní materiál vzniklý usazováním schránek převážně rozsivek na dně moří [48]. Je tvořena přibližně z 90 % oxidem křemičitým, dále oxidem hlinitým a oxidy železa. Díky své velké pórovitosti, permeabilitě, tepelné stabilitě a inertnosti k většině chemických látek má křemelina široké spektrum využití [49]. Je využívána především v potravinářství při filtraci alkoholických a nealkoholických nápojů. Dále se používá jako inertní plnidlo při výrobě papíru, plastů, barev apod [48]. Jako adsorbent může být křemelina využita pro zachycení těžkých kovů či některých barviv v odpadních vodách [49, 50]. Největším světovým producentem křemeliny je USA, které vlastní obrovská ložiska v Nevadě, Oregonu, Idahu či na Floridě. Další naleziště křemeliny jsou například v Dánsku či Číně [51].

Efektivní použití křemeliny závisí na pH prostředí, jak dokazuje studie Al-Ghoutiho a kol. Na povrchu křemeliny se nachází funkční, převážně hydroxilové skupiny, které v závislosti na pH prostředí mění povrchový náboj adsorbentu. Ten má značný vliv na průběh adsorpce, jak je patrné z experimentu provedeném v téže studii. Při něm byl sledován vliv pH na adsorpci tří různých barviv na křemelinu. V případě barviva Methylene Blue účinnost zachytu se vzrůstajícím pH stoukala, naopak u barviv Reactive Black a Reactive Yellow byl sledován pokles účinku [49]. Výsledky jsou zobrazeny na obrázku 6.



Obrázek 6 – Vliv pH na účinnost adsorpce vybraných barviv na křemelinu [49]

1.5.6.2 Biochar

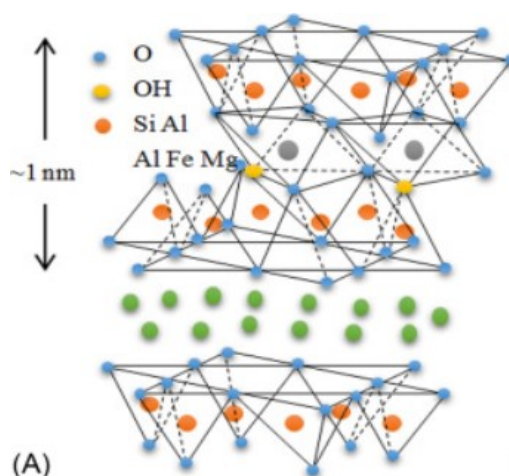
Biochar, jinak řečeno biouhel je materiál vznikající při pyrolýze biomasy, typicky odpadních materiálů jako například zbytky dřeva nebo čistírenský kal. Oproti aktivnímu uhlí probíhá zplynování při teplotách 350-700 °C. Biochar se také dále neaktivuje, což jsou spolu s nižší pyrolýzní teplotou důvody relativně nízké ceny v porovnání s aktivním uhlím [52, 53]. Rozdílný postup přípravy má také za následek podstatný rozdíl ve velikosti vnitřního povrchu, který je u biocharu několikanásobně nižší [54]. Účinnost adsorpce ovšem záleží také na povaze zachycované látky, kdy například ve studii porovnávající použití biocharu a aktivního uhlí při odstraňování pěti různých kovů bylo dosaženo lepších výsledků právě s biocharem, zejména při následné desorpci [54].

Jadhavova studie byla zaměřena na charakterizaci biocharu vyrobeného z odpadních stonků banánovníku *musa acuminata*. Biomasa byla nejprve vysušena a poté z ní byl pyrolýzou při 450 °C vytvořen biochar. Jeho adsorpční účinek byl studován na azobarvivech Congo Red a Brilliant Blue. Naměřená adsorpční kapacita při teplotě 30 °C činila 175,57 mg/g v prvním případě a 135,18 mg/g ve druhém. Studie zahrnuje také porovnání s výsledky

dalších studií zaměřených na adsorpci stejných barviv biochary vyrobenými z jiných zdrojů. Z něho vyplývá, že účinnost biocharu velmi závisí na materiálu ze kterého byl vyroben [55].

1.5.6.3 Bentonit

Bentonitem je nazýván každý jíl vulkanického původu, který ve své struktuře obsahuje minerál montmorillonit. Ten se skládá ze záporně nabitých vrstev hlinitokřemičitanů širokých přibližně 1 nm, mezi kterými je volný prostor vyplněný kationty. Z tohoto důvodu mají bentonity velký vnitřní povrch vhodný pro adsorpci a zároveň výměnu kationtů [56]. Struktura montmorillonitu je znázorněna na obrázku 7.



Obrázek 7 – Struktura montmorillonitu [57]

Výhodami bentonitu jsou jeho relativně nízká cena (cca 2100 Kč/t) a velké světové zásoby, jeho těžba probíhá i v České republice [58]. Tento materiál má pro své vlastnosti široké spektrum použití ve stavebnictví, slévárenství, chovatelství nebo čištění odpadních vod. Lze ho využít například k separaci kationtů kovů, fosfátů, kyanidů, dusičnanů nebo organických barviv [59, 60].

Ve studii Tahira a kol. byl bentonit použit k separaci malachitové zeleně, při které byl zjištěn významný vliv hodnoty pH modelového roztoku na účinnost adsorpce. Nejdokonalejšího odstranění barviva (91 %) bylo dosaženo při pH 9 a použití 0,05 g bentonitu na 100 ml modelového roztoku. Dále byl sledován průběh adsorpce v čase, kdy k dosažení rovnováhy při teplotě 25°C došlo po 10 minutách aktivního míchání bentonitu v modelovém roztoku [61].

V experimentální části je bentonit používán především k adsorpci kvartérní amoniové soli. Toto téma bylo i předmětem studie Kozaka a kol. Do roztoků o objemu 20 ml pěti různých

kvartérních amoniových solí o koncentracích 2 g/dm^3 bylo nadávkováno testované množství bentonitu, směs byla míchána po dobu 20 minut, zfiltrována a následně analyzována. Nejlepších výsledků odstranění bylo dosaženo při nejvyšší dávce bentonitu (0,1 g), a to v rozmezí od 16 do 30 % v závislosti na použité kvartérní amoniové soli. Studie dále prokázala, že množství bentonitu není přímo úměrné účinnosti odstranění amoniové soli, kdy naopak lepší relativní účinnosti bylo dosahováno při nižších dávkách adsorbentu [62].

1.5.7 Iontová výměna

Iontová výměna je jakákoliv chemická reakce dvou iontových látek, při níž dochází k výměně jejich iontů [63]. Obvykle se tak děje mezi pevnou fází, nazývanou iontoměnič, a látkou rozpuštěnou v kapalině do ustavení rovnováhy. Iontoměniče jsou zpravidla nerozpustné látky, které na svém povrchu nesou s okolím vyměnitelné ionty. Podle náboje vyměňovaného iontu je lze rozdělit na katexy (dochází k výměně kationtu), anexy (dochází k výměně aniontu) a amfoterní iontoměniče, které jsou schopny s okolím vyměňovat kladně i záporně nabité ionty. Při iontové výměně dochází k nahrazení iontů na povrchu iontoměniče stechiometricky odpovídajícím množstvím iontů z roztoku tak, že náboj na povrchu iontoměniče i v roztoku se nezmění. Množství ekvivalentních iontů, které může iontoměnič s okolím vyměnit, se nazývá iontovýměnná kapacita [64].

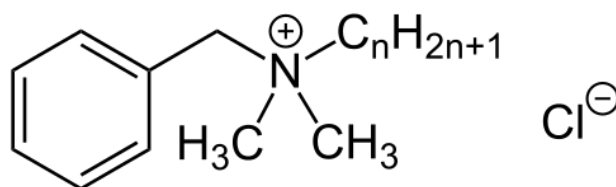
Schopnost vyměňovat ionty s okolím mají například některé druhy půd. Typicky se jedná o jílovité půdy s hlinitokřemičitým skeletem, na který jsou navázány kationty, nejčastěji K^+ a Ca^{2+} . Při styku s kapalnou fází potom mohou být nahrazeny jinými kationty, tato schopnost některých jílů je zmíněna již v kapitole 1.5.6.3 o bentonitech [63].

Iontoměniče používané v průmyslu jsou nečastěji vyrobeny ze syntetických polymerních pryskyřic. Lze je rozdělit na silné a slabé katexy a anexy. Rozdíl mezi silným a slabým ionxem spočívá v jejich použitelnosti v různě kyselém a zásaditém prostředí, například silný katex lze použít při pH 0–14, kdežto slabý katex pouze v rozmezí pH 7–14. Pro separaci azobarviv mohou být použity pouze anexy, katexy mají s rozpuštěnými azobarvivy shodně záporný náboj. Ve studii Karchera a kol. byl porovnáván účinek silného anexu S6328a a slabého anexu MP62 při separaci azobarviva Reactive Black 5. Zjištěná kapacita slabého anexu vůči vybranému barvivu dosahovala $1200 \text{ } \mu\text{mol/g}$ a téměř dvojnásobně přesahovala kapacitu silného anexu [65].

Kromě pevných iontoměníčů existují i iontoměníče kapalné, jako například iontové kapaliny. Ty lze definovat jako soli organických sloučenin kapalné při teplotách pod 100 °C [66]. Weidlich s Martínkovou uvádí ve svém patentu postup, kdy je k vodnému roztoku kyselého azobarviva obsahujícího sulfoskupiny $-\text{SO}_3\text{H}$ a $-\text{SO}_3^-$ přidána iontová kapalina (kvartérní amoniová sůl) s objemným organickým kationtem. Při iontové výměně dochází k vytvoření iontového páru mezi barvivem a iontovou kapalinou a následnému vysrážení vzniklé objemné sloučeniny. Tu lze dále oddělit sedimentací či filtrací [67].

Novými postupy v použití kvartérních amoniových solí při separaci azobarviv je jejich impregnace vybraného adsorbentu, který funguje jako nosič. Touto metodou se ve své studii zabývali Ke a kol., ve které byl adsorbent chitosan sycen 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylamonium chloridem a následně použit při separaci barviva Methyl Orange o koncentraci 20 mg/l, teplotě 35 °C a dávce impregnovaného chitosanu 15 mg bylo dosaženo účinnosti odstranění barviva 98,9 %. Použitý modifikovaný chitosan byl dále regenerován vymýváním a sušením. Účinnost takto recyklovaného adsorbentu s každým dalším cyklem klesla přibližně o dvě procenta, při pátém cyklu bylo dosaženo účinnosti dekolorizace 87,2 % [68].

Použitím kvartérní amoniové soli pro odstranění vybraného azobarviva z modelové odpadní vody se zabývá i tato práce. Kvartérní amoniovou solí používanou v této práci byl benzalkonium chlorid (alkyldimethylbenzylamoniumchlorid), jehož struktura je zobrazena na obrázku 8. Při použití velkého množství iontové kapaliny dochází sice k účinné dekolorizaci, rapidně ovšem narůstá znečištění přidávanou chemikálií. Proto byl dále zkoumán vliv přídavku tří různých adsorbentů na zachycení nadbytečné iontové kapaliny.



$$n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$$

Obrázek 8 – benzalkonium chlorid [69]

2 Experimentální část

2.1 Seznam použitých pomůcek a přístrojů

250ml baňka, váhy, 25ml pipeta, 5ml pipeta, pipetovací balonek, elektromagnetické míchadlo, nástavec Starfish, míchadélko vajíčkové, skleněná nálevka, filtrační papír, 250ml Erlenmeyerova baňka, spektrofotometr – Hach Lange DR3900, spektrofotometr – Spectroquant Prove 300, mineralizační termostat – Hach Lange LT200, horkovzdušná sušárna – VENTI LINE 53

2.2 Seznam použitých chemikálií

- Saturnová hněď LB (Synthesia a.s.)
- 50% roztok benzalkonium chloridu ($C_6H_5CH_2N(CH_3)_2RCl$ ($R=C_8H_{17}$ až $C_{18}H_{37}$)) (Sigma-Aldrich s.r.o)
- Biochar (ÚČHP)
- Křemelina F60 (LB Minerals, s.r.o.)
- Bentonit, hnědý ultra (Most)
- Kyvetové testy LCK 514 (100 – 2000 mg O_2/L) (Hach Lange, Praha)
- Kyvetové testy LCK 014 (1000 – 10000 mg O_2/L) (Hach Lange, Praha)

2.3 Analytické metody použité pro vyhodnocení experimentů

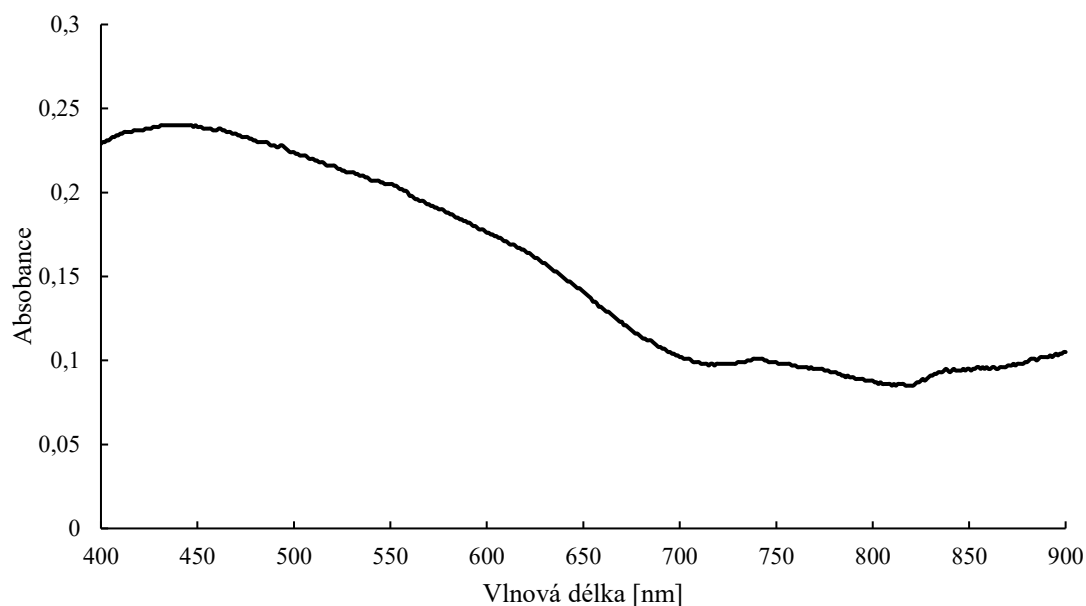
2.3.1 Stanovení úbytku koncentrace barviva pomocí spektrofotometrie

Z důvodu, že barvivo Saturnová hněď LB není chemické individuum (nelze stanovit přesnou molární hmotnost), nebyla stanovována samotná koncentrace barviva, ale pouze její pokles. Ten byl v měřených vzorcích stanoven spektrofotometricky. Tato metoda je založena na měření absorpce záření o definované vlnové délce stanovovanou látkou ve zkoumaném roztoku. Pro výpočet účinnosti odstranění barviva byl použit Lambert-Beerův zákon (rovnice 3), ve kterém A značí absorbanci, ε molární absorpční koeficient, l délku, kterou záření prochází vzorkem, a c koncentraci látky ve vzorku. Z této rovnice vyplývá, že absorbance je přímo úměrná koncentraci látky.

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (3)$$

Měření absorbance ve spektrofotometru probíhá následovně: záření produkované ve zdroji je pomocí monochromátoru upraveno na vybranou vlnovou délku a dále prochází kyvetou se vzorkem, kde je část paprsku absorbována. Z intenzity prošlého záření, které je měřeno v detektoru, je přístrojem vypočítána absorbance. Ta je vždy vztažena k referentnímu vzorku, kterým je obvykle destilovaná voda. Měření by mělo probíhat při vlnové délce, která odpovídá absorpčnímu maximu stanovované látky.

Stanovení absorpčního maxima Saturnové hnědi LB bylo provedeno pomocí spektrofotometru Spectroquant Prove 300. Přístroj byl nejprve vynulován proti kyvetě s destilovanou vodou a poté byl do kyvety umístěn vzorek roztoku barviva, u kterého bylo proměřeno absorpční spektrum. Záznam měření je uveden na obrázku 9. Maximum absorpčního spektra bylo zjištěno při vlnové délce 435 nm.



Obrázek 9 – Absorpční spektrum azobarviva Saturnová hněď LB

Stanovení absorbance u zásobních roztoků a po jejich čištění bylo prováděno na spektrofotometru Hach Lange DR3900 při zjištěné vlnové délce absorpčního maxima. Při měření absorbance zásobních roztoků byl vzorek ředěn destilovanou vodou v poměru 1:100 tak, aby výsledná hodnota byla v rozsahu 0 až 1. U některých vzorků převyšovala naměřená absorbance i po vyčištění hodnotu 1, v těchto případech byl vzorek zředěn v poměru 1:10. Výsledná absorbance uvedená v tabulkách byla poté vypočtena z naměřených hodnot a poměru ředění. Pro výpočet účinnosti odstranění barviva byla použita rovnice 4, kde A_0 značí absorbanci zásobního roztoku a A_1 absorbanci roztoku po vyčištění. Výsledek je uveden v procentech.

$$\eta_A = 100 - \left(\frac{A_1}{A_0} \cdot 100 \right) \quad (4)$$

2.3.2 Stanovení $CHSK_{Cr}$ pomocí kyvetových testů

Chemická spotřeba kyslíku je jedním z ukazatelů znečištění vod organickými látkami. Při této metodě je stanovováno množství kyslíku odpovídající množství dichromanu draselného spotřebovaného pro oxidaci všech organických látek v odpadní vodě. Výsledek se udává v hmotnostních jednotkách O_2 na 1 litr odpadní vody. Pro stanovení $CHSK_{Cr}$ byly v experimentální práci použity kyvetové testy od společnosti HACH. Tyto testy obsahují kromě dichromanu draselného v roztoku kyseliny sírové také síran stříbrný, sloužící jako katalyzátor, a síran rtuťnatý, který maskuje rušivý vliv chloridů. Při oxidaci organických látek se chrom z oxidačního stavu Cr^{VI+} redukuje na Cr^{III+} , což se projevuje barevnou změnou obsahu kyvety ze žluté do modrozelené barvy. Změnu zbarvení lze měřit spektrofotometricky a tím testy vyhodnotit.

Pro stanovení $CHSK_{Cr}$ byly v experimentech používány testy LCK 514 (rozsah použití 100–2000 mg O_2/L) a LCK 014 (rozsah použití 1000–10000 mg O_2/L). Nejprve byla kyveta protřepána tak, aby došlo k promíchání usazenin na dně, poté bylo do kyvety odměřeno množství vzorku specifické pro daný test. Kyveta byla poté uzavřena, znovu protřepána a umístěna do mineralizačního termostatu Hach Lange LT200 vytemperovaného na 148 °C na dvě hodiny. Test byl následně vyhodnocen spektrofotometrem Hach Lange DR3900, který dle naměřené absorbance a čárového kódu na kyvetě stanovil hodnotu $CHSK_{Cr}$.

Výpočet účinnosti odstranění $CHSK_{Cr}$ byl proveden dle rovnice 5, kde $CHSK_{Cr1}$ značí hodnotu naměřenou ve zkoumaném vzorku a $CHSK_{Cr0}$ hodnotu původního zásobního roztoku.

$$\eta_{CHSK_{Cr}} = 100 - \left(\frac{CHSK_{Cr1}}{CHSK_{Cr0}} \cdot 100 \right) \quad (4)$$

2.4 Příprava modelové odpadní vody

Do zásobní lahve o objemu 1 l byl vždy navážen 1 g směsného barviva a 1000 ml vody. Roztoky byly promíchávány dokud nedošlo ke kompletnímu rozpuštění tuhé fáze. Po uplynutí jednoho týdne byl z každého roztoku odebrán vzorek, u kterého byla změřena absorbance při vlnové délce 435 nm a stanoveno $CHSK_{Cr}$ s využitím kyvetových testů LCK 514. Z důvodu rozdílů v naměřených hodnotách je u každého experimentu v této práci uvedeno číslo zásobního roztoku, ke kterému se vztahuje výpočet účinnosti poklesu absorbance a $CHSK_{Cr}$.

Tabulka 1 – Příprava modelové odpadní vody

Zásobní roztok MOV	Násada	A_{435}	$CHSK_{Cr}$ [mg/l]
1	1 g ShLB + 1000 ml H ₂ O	21,64	800
2	1 g ShLB + 1000 ml H ₂ O	19	813
3	1 g ShLB + 1000 ml H ₂ O	17,8	679
4	1 g ShLB + 1000 ml H ₂ O	18,3	879
5	1 g ShLB + 1000 ml H ₂ O	21,15	970
6	1 g ShLB + 1000 ml H ₂ O	19,35	815
7	1 g ShLB + 1000 ml H ₂ O	20,75	815
8	1 g ShLB + 1000 ml H ₂ O	20,43	869
9	1 g ShLB + 1000 ml H ₂ O	19,65	820
10	1 g ShLB + 1000 ml H ₂ O	20,9	841
11	1 g ShLB + 1000 ml H ₂ O	21,9	823

2.5 Vliv sorpce na filtrační papír během filtrace

Do baňky bylo odměřeno 100 ml modelové odpadní vody, která byla následně míchána rychlostí 400 ot./min po dobu 20 minut. Poté byl roztok přefiltrován přes skládaný filtr (filtrace probíhala pomalu) a u filtrátu byla stanovena hodnota absorbance spektrofotometricky a CHSK_{Cr} s využitím kyvetových testů LCK 514 (1105JM5, viz tab. 2).

Tabulka 2 – Filtrace modelové odpadní vody

Exp. č.	Zásobní roztok MOV	Násada	A	η_{A} [%]	CHSK_{Cr} [mg /l]	$\eta_{\text{CHSK}_{\text{Cr}}}$ [%]
1105JM5	10	100 ml MOV (po filtraci)	13,8	33,97	528	37,22

2.6 Použití iontové kapaliny benzalkonium chloridu

2.6.1 Použití tuhého BKC

Do baňky bylo odměřeno 100 ml modelové odpadní vody. Zásobní láhev s tuhým BKC byla umístěna do sušárny, ze které bylo po částečném rozpuštění obsahu odebráno 0,29 g BKC a převedeno do baňky. Nádobí s ulpělými zbytky BKC použité při vážení bylo následně opláchnuto 100 ml destilované vody taktéž do baňky. Obsah baňky byl míchán 20 minut rychlostí 400 ot./min. Vzniklá sraženina byla zfiltrována přes skládaný filtr do připravené předlohy. U filtrátu byla stanovena hodnota absorpance spektrofotometricky a $CHSK_{Cr}$ s využitím kyvetových testů LCK 514 (1110JM1, viz tab. 3).

2.6.2 Použití 50% roztoku BKC

Do baňky bylo naváženo 0,05 g 50% roztoku BKC a přidáno 100 ml modelové odpadní vody. Směs byla míchána rychlostí 400 ot./min po dobu 20 minut. Poté byla směs zfiltrována a u filtrátu byla změřena absorpance spektrofotometricky a $CHSK_{Cr}$ s využitím kyvetových testů LCK 514 (1906JM1, viz tab. 3). Shodným postupem byly provedeny další experimenty s rozdílnou navázkou 50% roztoku BKC (viz tab. 3). V případě experimentu 1810JM3 byl použit kyvetový test LCK014.

Tabulka 3 – Použití iontové kapaliny benzalkonium chloridu

Exp. č.	Zásobní roztok MOV	Násada	A_{435}	η_A [%]	$CHSK_{Cr}$ [mg/l]	$\eta_{CHSK_{Cr}}$ [%]
1110JM2	1	100 ml MOV + 0,29 g BKC + 100 ml H ₂ O	0,96	95,54	1837	0,00
1906JM1	10	0,05 g 50% \odot BKC + 100 ml MOV	1,36	93,97	147	79,42
2103JM1	7	0,12 g 50% \odot BKC + 100 ml MOV	1,26	93,93	173	78,77
0205JM1	9	0,22 g 50% \odot BKC + 100 ml MOV	0,05	99,76	380	53,66
0205JM2	9	0,33 g 50% \odot BKC + 100 ml MOV	0,45	97,73	1343	0,00
1810JM3	1	0,41 g 50% \odot BKC + 100 ml MOV	0,11	99,47	2398	0,00

2.7 Spolupůsobení iontové kapaliny BKC a křemeliny

2.7.1 Použití samotné křemeliny

Do baňky bylo naváženo 0,26 g křemeliny F60 a následně přidáno 100 ml modelové odpadní vody. Obsah baňky byl míchán rychlostí 400 ot./min po dobu 20 minut a poté zfiltrován na skládaném filtru. U filtrátu byla změřena absorbance spektrofotometricky a $CHSK_{Cr}$ s využitím kyvetových testů LCK 514 (0905JM1, viz tab. 4). Experiment byl opakován za použití rozdílného množství adsorbentu (viz tab. 4).

Tabulka 4 – Účinnost odstranění azobarviva ShLB s využitím sorbentu křemelina F60

Exp. č.	Zásobní roztok MOV	Násada	A_{435}	η_A [%]	$CHSK_{Cr}$ [mg/l]	$\eta_{CHSK_{Cr}}$ [%]
0905JM1	9	0,26 g křemelina F60 + 100 ml MOV	5,14	73,84	238	70,98
0905JM2	10	0,52 g křemelina F60 + 100 ml MOV	5,89	71,82	257	69,44
0905JM3	10	1 g křemelina F60 + 100 ml MOV	5,61	73,16	254	69,80
0905JM4	10	1,5 g křemelina F60 + 100 ml MOV	5,52	73,59	244	70,99
1306JM1	11	2 g křemelina F60 + 100 ml MOV	5,64	72,40	258	70,31

2.7.2 Použití 50% Θ BKC aplikovaného zasáknutím do křemeliny

Do baňky bylo naváženo 2,02 g křemeliny F60, do které bylo následně zasáknuto 0,24 g 50% Θ BKC. Dále bylo přidáno 100 ml modelové odpadní vody, obsah baňky byl míchán rychlostí 400 ot./min po dobu 20 minut a poté zfiltrován přes skládaný filtr (filtrace probíhala pomalu). U filtrátu byla změřena absorbance spektrofotometricky a $CHSK_{Cr}$ s využitím kyvetových testů LCK 514 (0405JM1, viz tab. 5). Experiment byl opakován za použití rozdílného množství 50% Θ BKC (viz tab. 5). V případě experimentu 0405JM2 byl použit kyvetový test LCK014.

Tabulka 5 – Účinnost odstranění azobarviva ShLB s využitím sorbentu křemelina F60 a 50% Θ BKC aplikovaného zasáknutím

Exp. č.	Zásobní roztok MOV	Násada	A_{435}	η_A [%]	$CHSK_{Cr}$ [mg/l]	$\eta_{CHSK_{Cr}}$ [%]
1906JM2	11	2 g křemelina F60 + 0,09 g 50% Θ BKC (zasáknutí) + 100 ml MOV	0,91	95,84	125	84,81
0405JM1	9	2 g křemelina F60 + 0,24 g 50% Θ BKC (zasáknutí) + 100 ml MOV	0,02	99,90	277	66,22
1906JM3	11	2 g křemelina F60 + 0,29 g 50% Θ BKC (zasáknutí) + 100 ml MOV	1,78	91,87	1155	0,00
0405JM2	9	2 g křemelina F60 + 0,41 g 50% Θ BKC (zasáknutí) + 100 ml MOV	1,29	93,44	1974	0,00

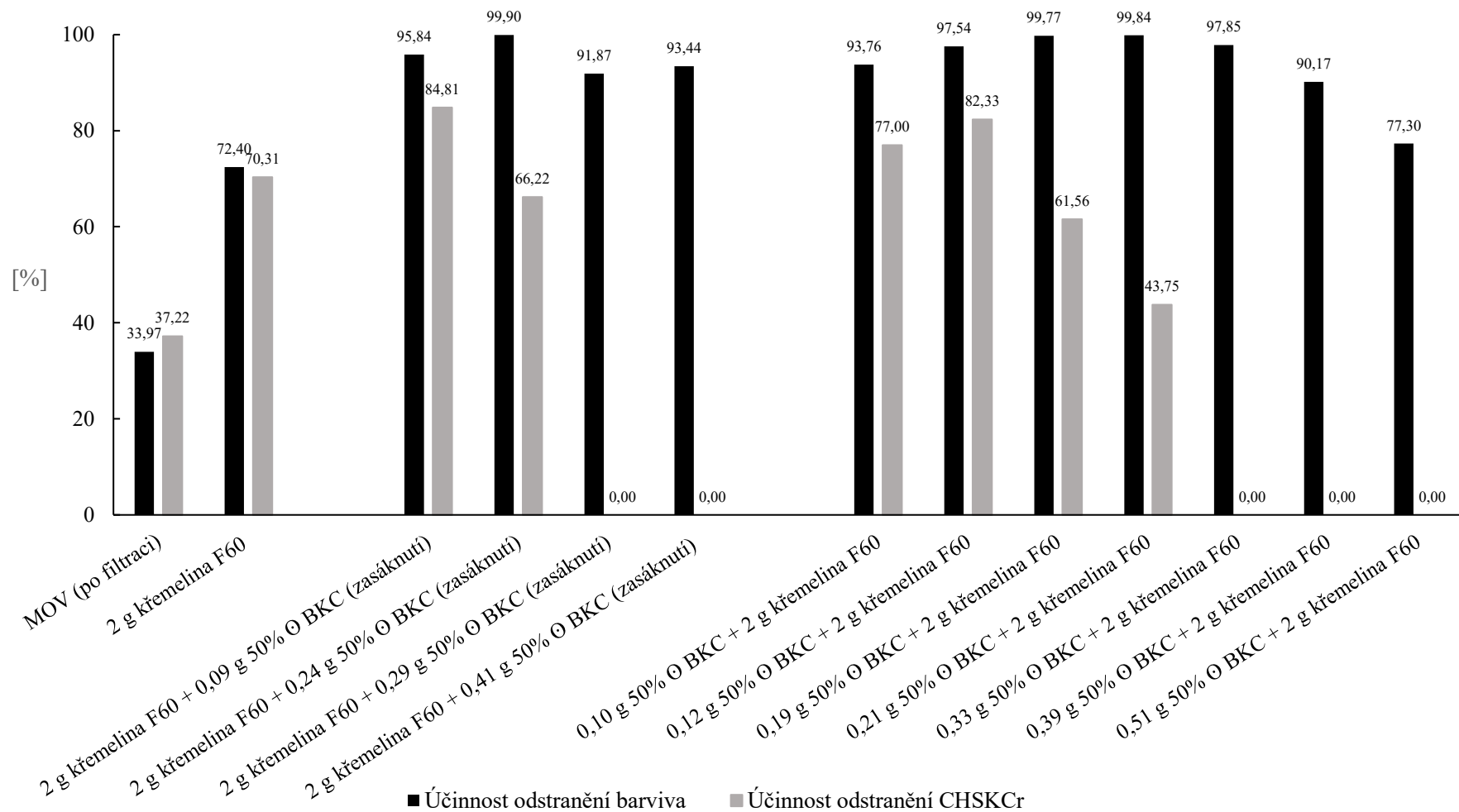
2.7.3 Použití 50% Θ BKC a křemeliny aplikovaných postupným dávkováním

Do baňky bylo naváženo 0,1 g 50% Θ BKC a přidáno 100 ml modelové odpadní vody. Následně byly ke směsi přidány 2 g křemeliny F60. Směs byla míchána rychlostí 400 ot./min po dobu 20 minut. Poté byla směs zfiltrována a u filtrátu byla změřena absorbance spektrofotometricky a CHSK_{Cr} s využitím kyvetových testů LCK 514 (2211JM5, viz tab. 6).

Analogicky k experimentu 2211JM5 byla provedena série pokusů se shodným postupem, ale za použití rozdílného množství 50% Θ BKC. Filtrace probíhala vždy pomalu. V případě experimentu 2211JM4 byl ve filtrátu okem pozorovatelný zákal, filtrace byla z tohoto důvodu provedena podruhé přes stejný filtr. U filtrátů byla po ukončení filtrace změřena absorbance spektrofotometricky a CHSK_{Cr} kyvetovými testy LCK 514 a LCK 014. Výsledky této série experimentů byly zaznamenány do tabulky 6. Výsledky experimentů spolupůsobení křemeliny F60 a 50% Θ BKC jsou mezi sebou porovnány na obrázku 10.

Tabulka 6 – Účinnost odstranění azobarviva ShLB s využitím křemeliny F60 a za spolupůsobení 50% Θ BKC aplikovaných postupným dávkováním

Exp. č.	Zásobní roztok MOV	Násada	A_{435}	η_A [%]	CHSK_{Cr} [mg/l]	η_{CHSKCr} [%]
2211JM5	1	0,1 g 50% Θ BKC + 100 ml MOV + 2 g křemelina F60	1,35	93,76	184	77,00
2012JM1	3	0,12 g 50% Θ BKC + 100 ml MOV + 2 g křemeliny F60	0,44	97,54	120	82,33
2012JM2	3	0,19 g 50% Θ BKC + 100 ml MOV + 2 g křemeliny F60	0,04	99,77	261	61,56
0111JM3	1	0,21 g 50% Θ BKC + 100 ml MOV + 2 g křemeliny F60	0,03	99,84	450	43,75
2211JM4	1	0,33 g 50% Θ BKC + 100 ml MOV + 2 g křemelina F60	0,47	97,85	1250	0,00
2012JM4	3	0,39 g 50% Θ BKC + 100 ml Θ ShLB + 2 g křemelina F60	1,75	90,17	1824	0,00
2012JM5	3	0,51 g 50% Θ BKC + 100 ml Θ ShLB + 2 g křemelina F60	4,04	77,30	3279	0,00



Obrázek 10 – Účinnost odstranění azobarviva ShLB a snížení CHSK_{Cr} ve 100 ml MOV při aplikaci 2 g křemeliny F60 a různého množství 50% Ø BKC zasáknutím a postupným přidavkem

2.8 Spolupůsobení iontové kapaliny BKC a biocharu

2.8.1 Použití samotného sorbentu biochar

Do baňky bylo naváženo 0,25 g sorbentu biochar a následně bylo přidáno 100 ml modelové odpadní vody. Směs byla z důvodu špatné smáčivosti biocharu nejprve intenzivně promíchána a poté umístěna do starfish nástavce, kde byla míchána rychlostí 400 ot./min po dobu 20 minut. Poté byla reakční směs zfiltrována (filtrace probíhala velmi pomalu), u filtrátu byla změřena absorbance spektrofotometricky a $CHSK_{Cr}$ s využitím kyvetových testů LCK 514 (1403JM5, viz tab. 7). Stejným způsobem byla provedena série experimentů se zvyšujícím se množstvím biocharu. Výsledky byly zaznamenány do tabulky 7.

Tabulka 7 – Účinnost odstranění azobarviva ShLB s využitím uhlíkatého sorbentu biochar

Exp. č.	Zásobní roztok MOV	Násada	A_{435}	η_A [%]	$CHSK_{Cr}$ [mg/l]	$\eta_{CHSK_{Cr}}$ [%]
1403JM5	6	0,25 g biochar + 100 ml MOV	2,92	86,19	145	83,50
1403JM4	6	0,5 g biochar + 100 ml MOV	1,72	91,87	111	87,37
1403JM3	6	0,75 g biochar + 100 ml MOV	1,34	93,66	85	90,28
1403JM2	6	1 g biochar + 100 ml MOV	0,74	96,50	69	92,10
1403JM1	6	1,51 g biochar + 100 ml MOV	0,50	97,64	90	89,78
0404JM1	6	2 g biochar + 100 ml MOV	0,83	95,71	106	86,99

2.8.2 Použití 50% Θ BKC aplikovaného zasáknutím do biocharu

Do baňky byly naváženy 2 g biocharu, do kterých bylo následně zasáknuto 0,22 g 50% Θ BKC. Dále bylo přidáno 100 ml modelové odpadní vody. Směs byla míchána rychlostí 400 ot./min po dobu 20 minut. Poté byl obsah baňky zfiltrován, u filtrátu byla změřena absorbance spektrofotometricky a CHSK_{Cr} s využitím kyvetových testů LCK 514 (0405JM3, viz tab. 8). Experiment byl opakován s rozdílnou navázkou 50% Θ BKC, výsledky experimentů byly zaznamenány do tabulky 8.

Tabulka 8 – Účinnost odstranění azobarviva ShLB s využitím uhlíkatého sorbentu biochar a 50% Θ BKC aplikovaným metodou zasáknutí

Exp. č.	Zásobní roztok MOV	Násada	A_{435}	η_A [%]	CHSK_{Cr} [mg/l]	$\eta_{\text{CHSK}_{\text{Cr}}}$ [%]
1906JM3	11	2 g biochar + 0,10 g 50% Θ BKC (zasáknutí) + 100 ml Θ ShLB	0,672	96,93	86,4	89,50
0405JM3	9	2 g biochar + 0,22 g 50% Θ BKC (zasáknutí) + 100 ml Θ ShLB	0,01	99,96	42,40	94,83
1306JM2	11	2 g biochar + 0,3 g 50% Θ BKC (zasáknutí) + 100 ml Θ ShLB	0,01	99,95	84	89,79
1906JM4	11	2 g biochar + 0,41 g 50% Θ BKC (zasáknutí) + 100 ml Θ ShLB	0,21	99,04	707,00	14,09

2.8.3 Použití 50% Θ BKC a biocharu aplikovaných postupným dávkováním

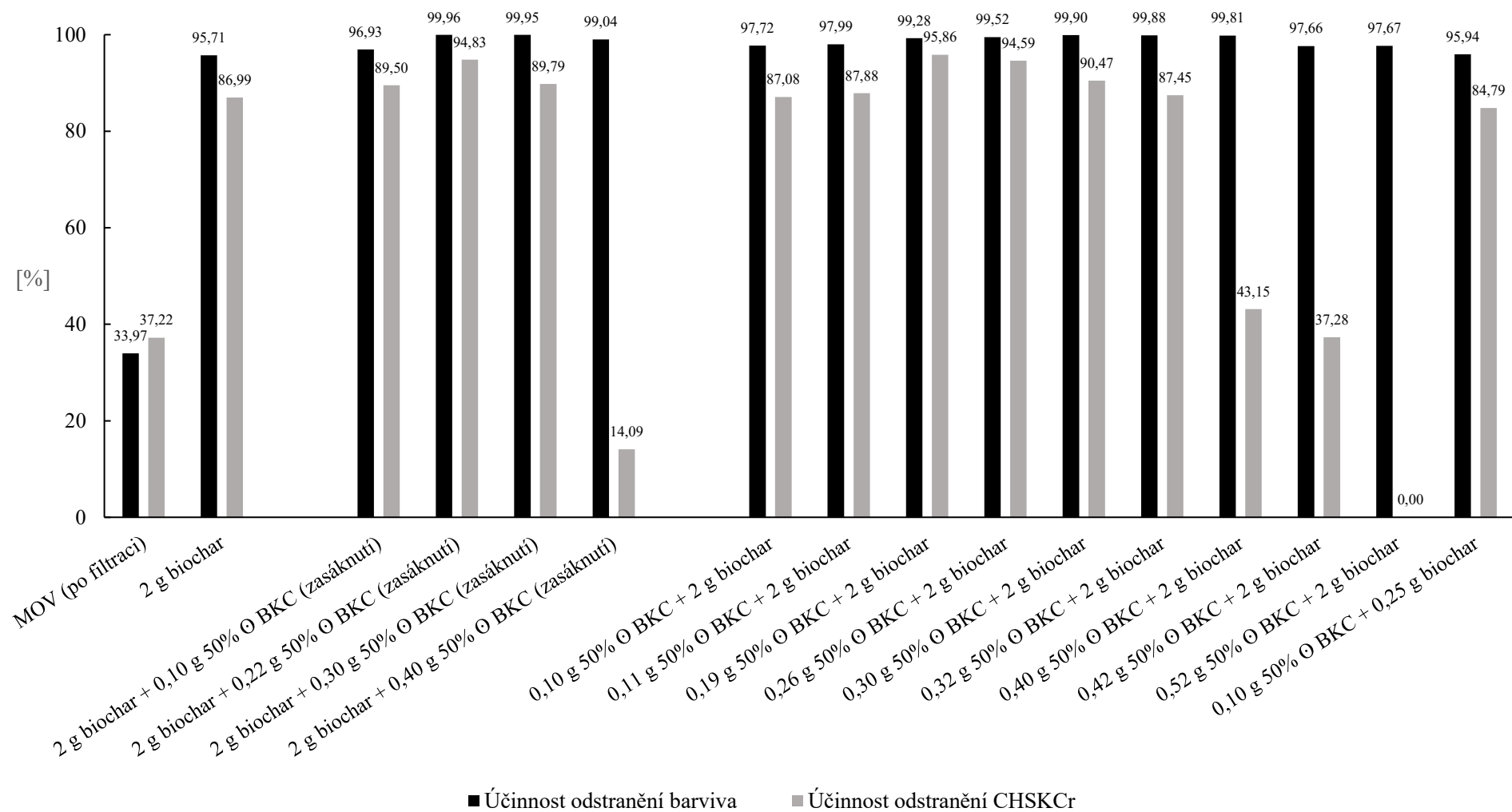
Do baňky bylo naváženo 0,1 g 50% Θ BKC a přidáno 100 ml modelové odpadní vody. Následně byly ke směsi přidány 2 g biocharu a obsah baňky byl intenzivně promíchán. Baňka byla poté umístěna do starfish nástavce a míchána rychlostí 400 ot./min po dobu 20 minut. Poté byla směs zfiltrována (filtrace probíhala velmi pomalu) a u filtrátu byla změřena absorbance spektrofotometricky a CHSK_{Cr} s využitím kyvetových testů LCK 514 (2911JM1, viz tab. 9).

Analogicky k experimentu 2911JM1 byla provedena série pokusů se shodným postupem, ale rozdílným množstvím 50% Θ BKC (viz tab. 9). Filtrace probíhaly pomalu. U filtrátů byla po ukončení filtrace změřena absorbance spektrofotometricky a CHSK_{Cr} s využitím kyvetových testů LCK 514 a LCK 014. Výsledky této série experimentů byly zaznamenány do tabulky 9.

Experiment 2103JM2 byl proveden se stejným postupem jako experiment 2911JM1, ovšem s rozdílnou navázkou biocharu (0,25 g) a 50% Θ BKC (0,10 g). Filtrace probíhala oproti předchozím experimentům rychle. U filtrátu byla změřena absorbance spektrofotometricky a CHSK_{Cr} s využitím kyvetových testů LCK 514 (2103JM2, viz tab. 9). Výsledky experimentů spolupůsobení biocharu a 50% Θ BKC jsou mezi sebou porovnány na obrázku 11.

Tabulka 9 – Účinnost odstranění azobarviva ShLB s využitím uhlíkatého sorbentu biochar a 50% Θ BKC aplikovaným metodou postupného přidavku

Exp. č.	Zásobní roztok MOV	Násada	A_{435}	η_A [%]	CHSK _{Cr} [mg/l]	η_{CHSKCr} [%]
2911JM1	2	0,1 g 50% Θ BKC + 100 ml MOV + 2 g biochar	0,43	97,72	105	87,08
1312JM1	3	0,11 g 50% Θ BKC + 100 ml MOV + 2 g biochar	0,36	97,99	82	87,88
0205JM3	8	0,19 g 50% Θ BKC + 100 ml MOV + 2 g biochar	0,15	99,28	36	95,86
0205JM4	8	0,26 g 50% Θ BKC + 100 ml MOV + 2 g biochar	0,10	99,52	47	94,59
1312JM3	3	0,30 g 50% Θ BKC + 100 ml MOV + 2 g biochar	0,02	99,90	65	90,47
2911JM2	2	0,32 g 50% Θ BKC + 100 ml MOV + 2 g biochar	0,02	99,88	102	87,45
1312JM4	3	0,40 g 50% Θ BKC + 100 ml MOV + 2 g biochar	0,03	99,81	386	43,15
0205JM5	8	0,42 g BKC + 100 ml MOV + 2 g biochar	0,48	97,66	545,00	37,28
1312JM5	3	0,52 g 50% Θ BKC + 100 ml MOV + 2 g biochar	0,41	97,67	1270	0,00
2103JM2	7	0,10 g 50% Θ BKC + 100 ml MOV + 0,25 g biochar	0,84	95,94	124	84,79



Obrázek 11 – Účinnost odstranění azobarviva ShLB a snížení CHSK_{Cr} ve 100 ml MOV při aplikaci 2 g (0,25 g) biocharu a různého množství 50% ⊖ BKC zasáknutím a postupným přidávkem

2.9 Spolupůsobení iontové kapaliny BKC a bentonitu

2.9.1 Použití samotného sorbentu bentonit

Do baňky bylo odměřeno 100 ml modelové odpadní vody a přidáno 2,04 g bentonitu. Baňka byla umístěna do Starfish nástavce a míchána rychlostí 400 ot./min. po dobu 20 minut. Reakční směs byla poté zfiltrována a u filtrátu byla změřena absorbance spektrofotometricky a CHSK_{Cr} s využitím kyvetových testů LCK 514 (2211JM3, viz tab. 10)

Analogicky k experimentu 2211JM3 byla provedena série pokusů se shodným postupem, ale rozdílnou navázkou bentonitu. Filtrace probíhala u všech experimentů pomalu. U filtrátů byla změřena absorbance spektrofotometricky a CHSK_{Cr} s využitím kyvetových testů LCK 514. Výsledky této série experimentů byly zaznamenány do tabulky 10.

Tabulka 10 – Účinnost odstranění azobarviva ShLB s využitím sorbentu bentonit

Exp. č.	Zásobní roztok MOV	Násada	A_{435}	η_A [%]	CHSK_{Cr} [mg/l]	$\eta_{\text{CHSK}_{\text{Cr}}}$ [%]
2102JM4	4	0,26 g bentonit + 100 ml MOV	3,33	81,80	227	74,18
2102JM3	4	0,52 g bentonit + 100 ml MOV	2,69	85,30	195	77,82
2102JM2	4	1 g bentonit + 100 ml MOV	1,83	90,00	154	82,48
2102JM1	4	1,21 g bentonit + 100 ml MOV	1,74	90,49	156	82,25
1402JM4	4	1,41 g bentonit + 100 ml MOV	1,92	89,51	144	83,62
1402JM3	4	1,62 g bentonit + 100 ml MOV	1,80	90,16	145	83,50
1402JM2	4	1,8 g bentonit + 100 ml MOV	1,79	90,22	154	82,48
2211JM3	1	2,04 g bentonit + 100 ml MOV	2,08	90,39	124	84,50
1402JM1	4	2,21 g bentonit + 100 ml MOV	1,67	90,87	161	81,68

2.9.2 Použití 50% Θ BKC a bentonitu aplikovaných postupným dávkováním

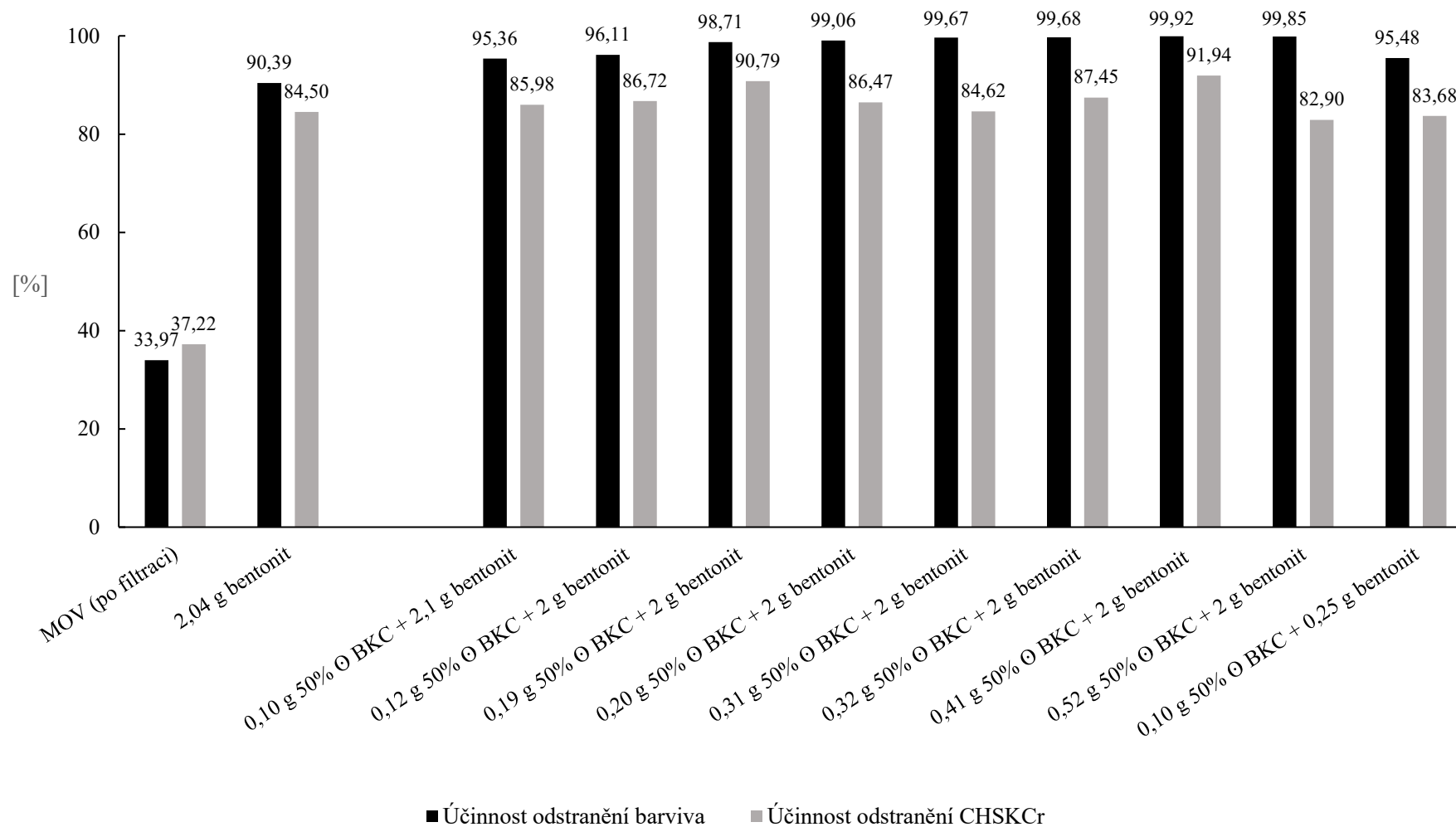
Do baňky bylo naváženo 0,10 g 50% Θ BKC a odměřeno 100 ml modelové odpadní vody. Dále byly přidány 2 g bentonitu. Baňka byla umístěna do Starfish nástavce a míchána rychlostí 400 ot./min. po dobu 20 minut. Směs byla dále zfiltrována a u filtrátu byla změřena absorbance spektrofotometricky a CHSK_{Cr} s využitím kyvetových testů LCK 514 (2911JM3, viz tab. 11)

Analogicky k experimentu 2911JM3 byla provedena série pokusů se shodným postupem, ale s narůstajícím množstvím 50% Θ BKC (viz tab. 7). Filtrace probíhala rychle, se zvyšujícím se přídatkem 50% Θ BKC rychlost mírně vzrůstala. U filtrátů byla po ukončení filtrace změřena absorbance spektrofotometricky a CHSK_{Cr} s využitím kyvetových testů LCK 514. Výsledky této série experimentů byly zaznamenány do tabulky 11.

Stejným postupem byl proveden i experiment 2103JM3, ovšem s navázkou bentonitu 0,25 g a 50% Θ BKC 0,10 g. Filtrace probíhala velmi rychle. Výsledky měření absorbance a CHSK_{Cr} testu jsou uvedeny v tabulce 11. Výsledky experimentů spolupůsobení bentonitu a 50% Θ BKC jsou mezi sebou porovnány na obrázku 12.

Tabulka 11 – Účinnost odstranění azobarviva ShLB s využitím sorbentu bentonit

Exp. č.	Zásobní roztok MOV	Násada	A ₄₃₅	η _A [%]	CHSK _{Cr} [mg/l]	η _{CHSK_{Cr}} [%]
2911JM3	2	0,10 g 50% Ø BKC + 100 ml MOV + 2 g bentonit	0,88	95,36	114	85,98
0612JM1	2	0,12 g 50% Ø BKC + 100 ml MOV + 2 g bentonit	0,74	96,11	108	86,72
1804JM5	8	0,19 g BKC + 100 ml MOV + 2 g bentonit	0,26	98,71	80	90,79
0612JM2	2	0,2 g 50% Ø BKC + 100 ml MOV + 2 g bentonit	0,18	99,06	110	86,47
0612JM3	2	0,31 g 50% Ø BKC + 100 ml MOV + 2 g bentonit	0,06	99,67	125	84,62
2911JM4	2	0,32 g 50% Ø BKC + 100 ml MOV + 2 g bentonit	0,06	99,68	102	87,45
1804JM1	8	0,42 g 50% Ø BKC + 100 ml MOV + 2 g bentonit	0,02	99,92	70,00	91,94
0612JM5	2	0,52 g 50% Ø BKC + 100 ml MOV + 2 g bentonit	0,03	99,85	139	82,90
2103JM3	7	0,10 g 50% Ø BKC + 100 ml MOV + 0,25 g bentonit	0,94	95,48	133	83,68

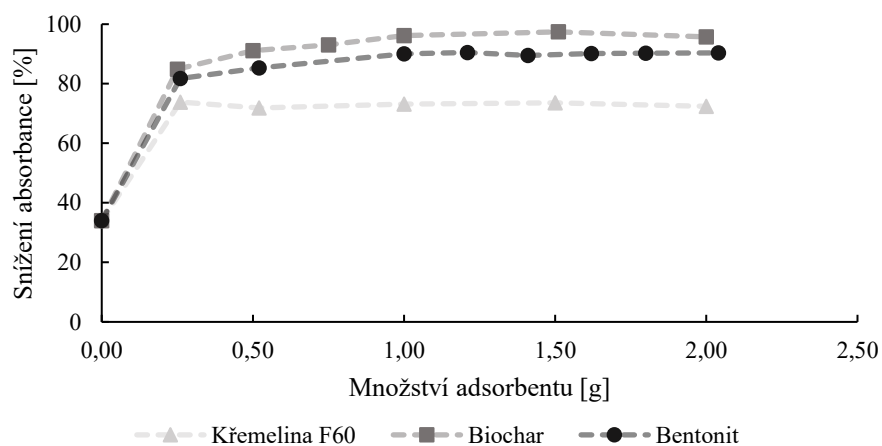


Obrázek 12 – Účinnost odstranění azobarviva ShLB a snížení CHSK_{Cr} ve 100 ml MOV při aplikaci 2 g (0,25 g) bentonitu a různého množství 50% Ø BKC postupným přidávkem

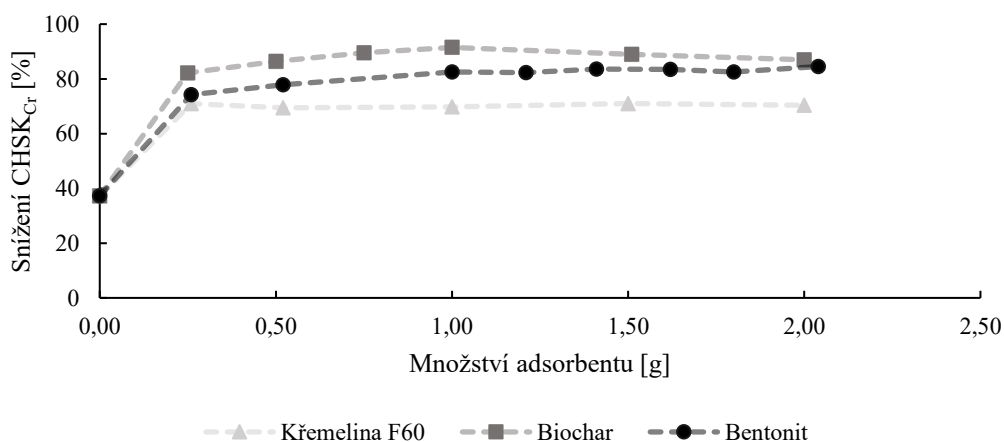
3 Výsledky a diskuze

3.1 Srovnání účinnosti samotných adsorbentů

Při použití samotných adsorbentů vykazoval nejlepší účinnost biochar, a to jak z hlediska dekolorizace, tak i snižování parametru $CHSK_{Cr}$ (viz obr. 13 a 14). Při aplikaci 1 g biocharu bylo dosaženo odstranění barviva o 96,18 % a snížení $CHSK_{Cr}$ o 91,48 %. Jako slibný adsorbent pro separaci zvoleného barviva se jeví i jílovitý materiál bentonit, jehož účinnost při aplikaci stejného množství činila 90 %, resp. 82,48%. Nejméně efektivní bylo použití křemeliny, která dosahovala míry odstranění barviva i snížení $CHSK_{Cr}$ o 70 %. Během experimentů byl zjištěn i nezanedbatelný vliv sorpce barviva na filtrační papír. Při filtraci samotného modelového roztoku došlo vlivem sorpce na přepážku ke snížení absorbance o 33,97 % a $CHSK_{Cr}$ o 37,22 % (viz tab. 2).



Obrázek 13 – Účinek dekolorizace při použití křemeliny, biocharu a bentonitu

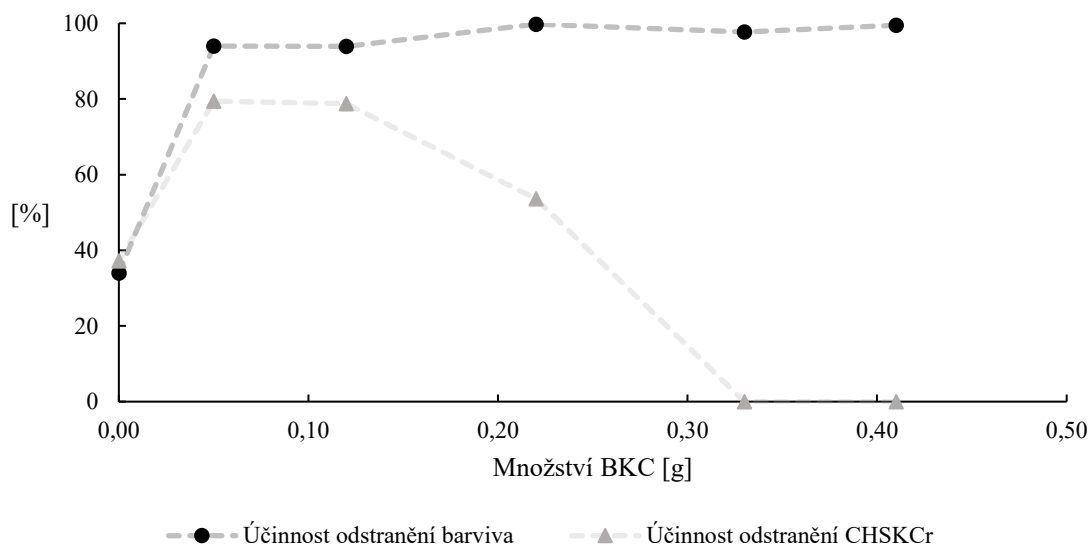


Obrázek 14 – Účinek snížení $CHSK_{Cr}$ při použití křemeliny, biocharu a bentonitu

3.2 Účinek iontové kapaliny benzalkonium chloridu

Při použití samotné kvartérní amoniové soli benzalkonium chloridu byla zkoumána tvorba iontových párů s azobarvivem ShLB a jeho následným vysrážením. Zároveň byl sledován parametr CHSK_{Cr} z důvodu sekundárního znečištění vzniklého příliš velkou dávkou iontové kapaliny. K dispozici byl BKC v tuhé formě a jako 50% vodný roztok. Manipulace s tuhým BKC byla díky jeho voskovité konzistenci velmi obtížná, zároveň se jeho použití ukázalo oproti kapalně formě méně efektivní. Z těchto důvodů byl pro další experimenty preferován 50% vodný roztok.

Účinnost 50% roztoku BKC při dekolorizaci modelové odpadní vody dosahovala přes 99 %, ovšem negativně ovlivňovala parametr CHSK_{Cr} , který s rostoucím množstvím iontové kapaliny strmě narůstal (viz tab. 3 a obr. 15). Z tohoto důvodu je použití samotné iontové kapaliny nevýhodné.



Obrázek 15 – Účinnost dekolorizace a snížení CHSK_{Cr} při použití 50% roztoku BKC

3.3 Účinek použití iontové kapaliny benzalkonium chloridu v kombinaci s vybranými adsorbenty

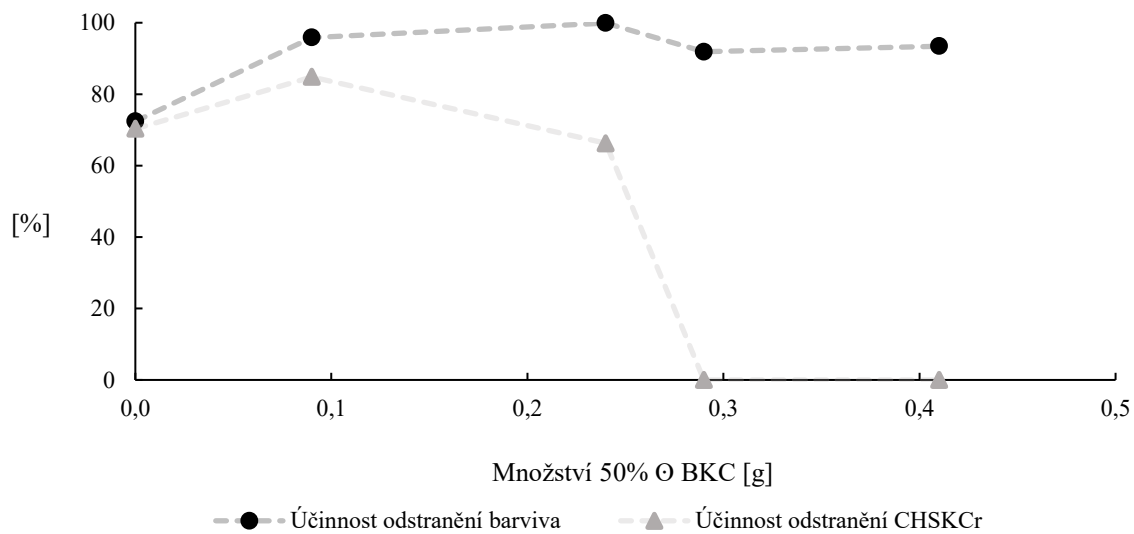
Pro snížení sekundárního znečištění iontovou kapalinou bylo zkoumáno využití třech různých adsorbentů, jejichž účelem bylo vázat přebytečné množství kvartérní amoniové soli a zamezit tím nežádoucímu nárůstu parametru $CHSK_{Cr}$. Dále se adsorbenty podílely na zachycení samotného barviva, čímž snižovaly spotřebu benzalkonium chloridu.

3.3.1 Účinek spolupůsobení benzalkonium chloridu a křemeliny F60

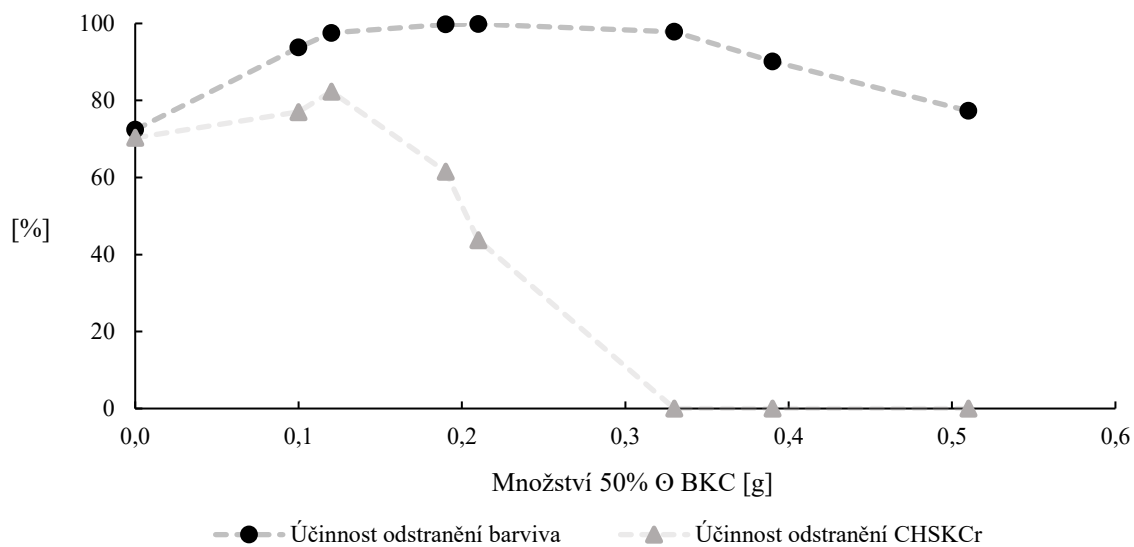
Aplikace iontové kapaliny a křemeliny byla testována dvěma způsoby, zasáknutím a postupným přidavkem.

Aplikací zasáknutím iontové kapaliny do 2 g křemeliny F60 bylo dosaženo nejlepšího výsledku při násadě 0,09 g 50% roztoku BKC, a to v případě dekolorizace 95,84 % a odstranění $CHSK_{Cr}$ 84,81 % (viz tab. 3 a obr. 16).

Při aplikaci postupným přidavkem bylo nejlepšího účinku (99,84 %, resp. 84,18 %) dosaženo při násadě 0,21 g 50% roztoku BKC a 2 g křemeliny F60 (viz tab. 4 a obr. 17). K nárůstu hodnot $CHSK_{Cr}$ docházelo při navážkách 50% roztoku BKC vyšších než 0,1 g. V porovnání s účinkem samotného 50% roztoku BKC jsou naměřená data téměř shodná, účinek křemeliny F60 je tedy prakticky zanedbatelný. Při experimentech s množstvím 50% roztoku BKC 0,29 a 0,41 g byl výsledný filtrát zbarven šedě až černě, což negativně ovlivňovalo účinnost dekolorizace. Vznik zbarvení byl pravděpodobně zapříčiněn interakcí mezi benzalkonium chloridem a křemelinou, při použití jiných adsorbentů nebyl podobný jev pozorován.



Obrázek 16 – Účinek odstranění barviva a CHSK_{Cr} při použití 50% Θ BKC aplikovaného zasáknutím do 2 g křemeliny F60

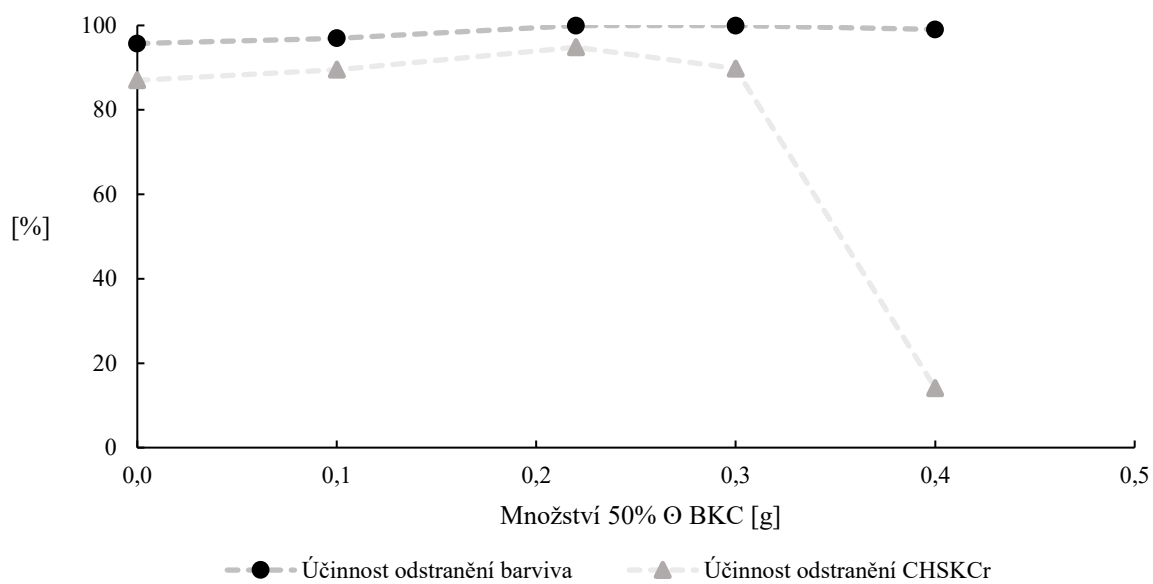


Obrázek 17 – Účinek odstranění barviva a CHSK_{Cr} při použití 2 g křemeliny a 50% Θ BKC aplikovaného postupným přidavkem

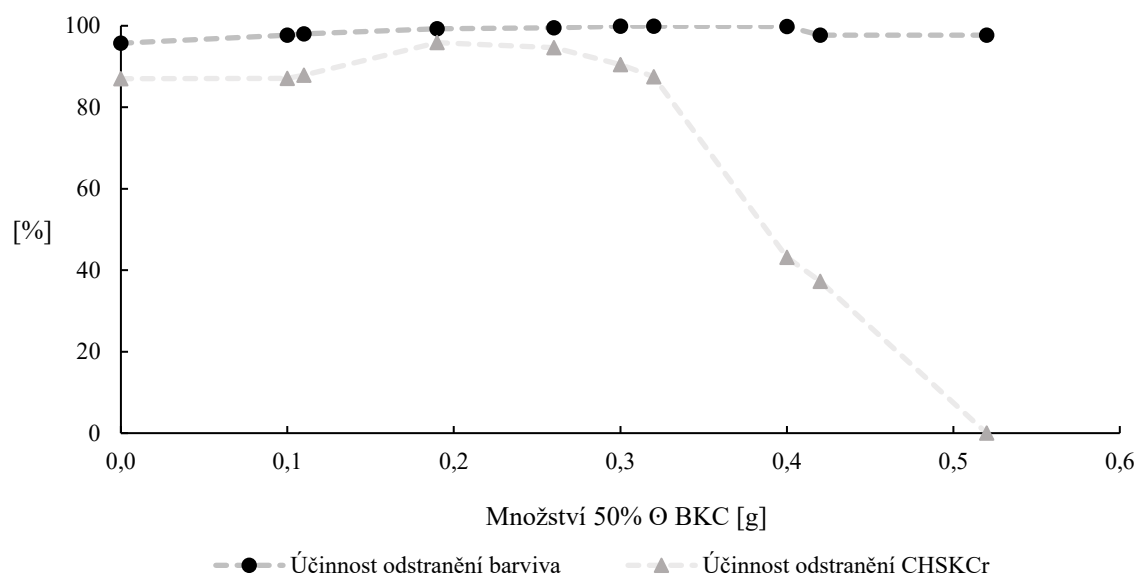
3.3.2 Účinek spolupůsobení benzalkonium chloridu a biocharu

Dalším zkoumaným adsorbentem pro použití v kombinaci s BKC byl uhlíkatý adsorbent biochar. Opět byly testovány různé metody aplikace, a to zasáknutím a postupným dávkováním. Nevýhodou biocharu při jeho použití je jeho špatná smáčivost vodou, proto musel být obsah baněk po přidavku biocharu vždy nejprve intenzivně promíchán a až poté umístěn do Starfish nástavce.

Při aplikaci metodou zasáknutí bylo nejlepšího výsledku dekolorizace (99,96 %) a snížení $CHSK_{Cr}$ (94,83 %) při násadě 0,22 g biocharu (viz tab. 8 a obr. 18). V rámci postupného dávkování 50% roztoku BKC a biocharu bylo dosaženo optimálních výsledků při navážce 0,19 g 50 % roztoku BKC a 2 g biocharu (viz tab. 9 a obr. 19). Míra dekolorizace v tomto případě činila 99,28 % a snížení $CHSK_{Cr}$ 95,86 %. Z naměřených výsledků vyplývá, že postup aplikace nemá na účinnost téměř žádný vliv. Dále byla prokázána schopnost biocharu částečně zachytávat přebytečné množství benzalkonium chloridu. Oproti použití samotné iontové kapaliny byl sledován pokles hodnoty $CHSK_{Cr}$ při navážkách 50% roztoku BKC 0,3 g a vyšších.



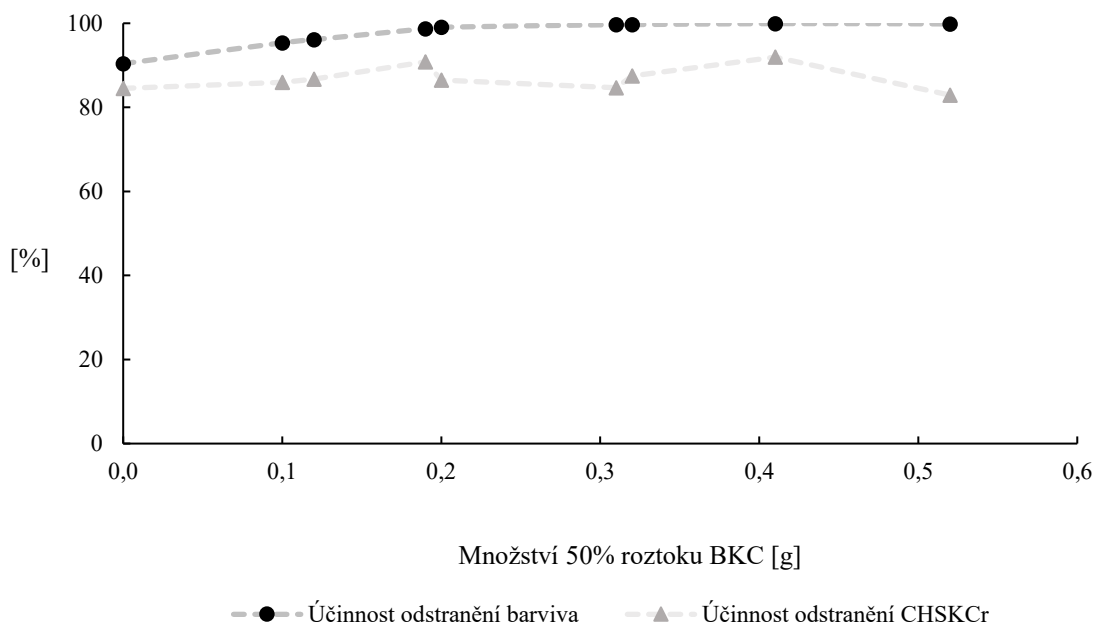
Obrázek 18 – Účinek odstranění barviva a CHSK_{Cr} při použití 50% Θ BKC aplikovaného zasáknutím do 2 g biocharu



Obrázek 19 – Účinek odstranění barviva a CHSK_{Cr} při použití 2 g biocharu a 50% Θ BKC aplikovaného postupným přídatkem

3.3.3 Účinek spolupůsobení benzalkonium chloridu a bentonitu

Aplikace bentonitu a BKC byla kvůli granulované formě adsorbentu prováděna pouze postupným přidavkem. Při navážce 0,2 g 50% roztoku BKC a 2 g bentonitu bylo dosaženo účinnosti odstranění barviva 99,06 %, s vyšším přidavkem iontové kapaliny činila dosahovaná účinnost až 99,92 % (viz tab. 11 a obr. 20). Účinnost odstranění CHSK_{Cr} neklesla ani v jednom experimentu pod 80 %. Při snížené násadě bentonitu (0,25 g) a 0,10 g 50% roztoku BKC bylo dosaženo dekolorizace 95,48 % a snížení CHSK_{Cr} o 83,68 %. Z testovaných adsorbentů se tedy bentonit jeví jako nejefektivnější adsorbent pro použití v kombinaci s benzalkonium chloridem.



Obrázek 20 – Účinek odstranění barviva a CHSK_{Cr} při použití 2 g bentonitu a 50% O BKC aplikovaného postupným přidavkem

Závěr

Tato práce byla zaměřena na možnosti odstraňování obtížně biologicky odbouratelného barviva Saturnové hnědi LB pomocí tvorby iontových párů s iontovou kapalinou. Tou byla v této práci kvartérní amoniová sůl benzalkonium chlorid. Při použití samotné iontové kapaliny (jejího 50% vodného roztoku) bylo dosaženo dekolorizace přes 99 %, ovšem docházelo i k sekundárnímu znečištění nezreagovanou iontovou kapalinou, což se projevilo nárůstem parametru $CHSK_{Cr}$. Z tohoto důvodu byly dále testovány tři vybrané adsorbenty (křemelina F60, biochar a bentonit) a jejich spolupůsobení s iontovou kapalinou. Význam jejich použití byl především v navázání nezreagovaného benzalkonium chloridu a snížení tak sekundárního znečištění. V případě křemeliny F60 a biocharu byly také zkoumány rozdílné postupy aplikace, a to zasáknutím iontové kapaliny do sorbentu před přidáním roztoku barviva a postupné dávkování iontové kapaliny a sorbentu do roztoku barviva. Z naměřených výsledků ovšem vyplývá, že postup neměl na účinnost vliv. Použití křemeliny F60 se ukázalo jako neefektivní, její přídavek neměl na parametr $CHSK_{Cr}$ žádný vliv. Zároveň při vyšších dávkách benzalkonium chloridu docházelo k neočekávané interakci mezi iontovou kapalinou a křemelinou, která se projevila šedočerným zbarvením filtrátu a snížení účinku dekolorizace. Při použití biocharu bylo dosaženo dobrých výsledků dekolorizace i snížení $CHSK_{Cr}$ při nízkých dávkách iontové kapaliny, nicméně jeho adsorpční kapacita byla relativně rychle vyčerpána, a při dávkách nad 0,3 g benzalkonium chloridu byl zaznamenán výrazný nárůst $CHSK_{Cr}$. Aplikaci biocharu dále ztěžovala jeho špatná smáčivost vodným roztokem barviva. Výborných výsledků bylo dosaženo při použití bentonitu, kdy účinnost snížení $CHSK_{Cr}$ ve všech prováděných experimentech neklesla pod 80 %. I přesto, že nejlepšího výsledku bylo dosaženo při použití biocharu ve specifickém poměru dávkovaných činidel, nejlepším adsorbentem pro použití v kombinaci s benzalkonium chloridem k odstranění Saturnové hnědi LB se jeví bentonit. Je to především díky jeho vysoké účinnosti zachycení benzalkonium chloridu a nízké ceně. Optimální poměr při dávkování byl stanoven na 1,9 g benzalkonium chloridu a 20 g bentonitu na 1 l roztoku s obsahem rozpuštěného barviva 1 g, při kterém bylo dosaženo dekolorizace 98,71 % a snížení $CHSK_{Cr}$ 90,79 %.

Použitá literatura

- [1] IBRAHIM, Salihu, et al. Mathematical Modelling of the Growth of Yeast *Candida tropicalis* TL- F1 on Azo Dyes. *Journal of Biochemistry, Microbiology and Biotechnology* [online]. 2021, **9**(1), 43-47 [cit. 2023-06-23]. Dostupné z: doi:10.54987/jobimb.v9i1.575
- [2] BORODKIN, Vasilij Fedorovič. *Chemie organických barviv*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987.
- [3] BAFANA, Amit, Sivanesan Saravana DEVI a Tapan CHAKRABARTI. Azo dyes: past, present and the future. *Environmental Reviews* [online]. 2011, **19**, 350-370 [cit. 2023-06-23]. Dostupné z: <https://www.jstor.org/stable/envirevi.19.350>
- [4] HERKOMMEROVÁ, Klára a Iva PICHOVÁ. Biodegradace textilních barviv v odpadních vodách pomocí lakas. *Chemické listy* [online]. 2017, **111**(12), 798-803 [cit. 2023-06-23]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/2823>
- [5] CHUDGAR, Rasik J. Azo Dyes. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* [online]. John Wiley & Sons, 2000 [cit. 2023-06-22]. ISBN 9780471238966. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471238961.01261503082104.a01>
- [6] KOGAN, J. M. *Chemie barviv*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1960.
- [7] BENKHAYA, Said, Souad M'RABET a Ahmed EL HARFI. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon* [online]. 2020, **6**(1) [cit. 2023-06-23]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03271>
- [8] Azo dye. *Encyclopedia Britannica*. [cit. 22.06.2023]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/azo-dye>
- [9] Synthesis of Organol Brown N. In: *Wikimedia Commons* [online]. 16.1.2010 [cit. 22.6.2023]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Synthesis_of_Organol_Brown_N.svg
- [10] CHO, Jaehoon et al. Optimization of salting-out crystallization for an efficient in situ separation of synthetic anthraquinone- and azo-type reactive dyes. *Separation and Purification Technology* [online]. **2009**, 68 (2), 138-144.

- [11] HANDLÍŘ, Karel, MOŠNER, Petr, NÁDVORNÍK, Milan, VLČEK, Miroslav. Krystalizace, chlazení. *Laboratorní cvičení z obecné a anorganické chemie I*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2014, s. 41-48. ISBN 978-80-7395-767-4
- [12] FIERZ-DAVID, Hans Eduard a Louis BLANGEY. *Fundamental Processes of Dye Chemistry* [online]. New York: Interscience Publishers, 1949 [cit. 2023-06-22]. ISBN 9780598456250. Dostupné z: https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKewjx6Iup6Nb_AhVa_7sIHWnCC9MQFnoECA8QAQ&url=https%3A%2F%2Flibrary.sciencemadness.org%2Flibrary%2Fbooks%2Ffundamental_processes_of_dye_chemistry.pdf&usg=AOvVaw3_U6WpUsY18Efai8jAkwjS&opi=89978449
- [13] SHANGHAI SHIYUAN ENVIRONMENT PROT TECHNOLOGY CO LTD. Treatment method and treatment system of dye salting-out waste water. Inventors: DONGSHU, Zhan, BAOPENG, Gan, LIJUN, Qiu. IPC: C02F9/04. CN103910448A. 9. 7. 2014.
- [14] How to Treat High Salinity Organic Wastewater?. *Hongtek filtration* [online]. Huizhou, 10.12.2010 [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: <https://www.hongtefiltration.com/news/high-salinity-organic-wastewater-treatment.html>
- [15] OZTEKIN, Rukiye, KAPDAN Ilgi Karapinar. The effect of hydraulic residence time and initial COD concentration on color and COD removal performance of the anaerobic–aerobic SBR system. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2006, **136**(3), 896-901 [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.034>
- [16] SESHADRI, Sanjay, BISHOP Paul L.. Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater. *Waste management* [online]. 1994, 1994, **14**(2), 127-137 [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/0956-053X\(94\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0956-053X(94)90005-1)
- [17] ÇINAR, Özer et. al. Effect of cycle time on biodegradation of azo dye in sequencing batch reactor. *Process Safety and Environmental Protection* [online]. 2008, **86**(6), 455-460 [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.psep.2008.03.001>

- [18] PANKRATZ, Tom M. Evaporation - A Wastewater Treatment Alternative. *Wastewater Digest* [online]. 28.12.2000 [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: <https://www.wwdmag.com/biosolids-management/evaporators/article/10917014/evaporation-a-wastewater-treatment-alternative>
- [19] Zero liquid discharge by means of evaporation ponds. *Condorchem Envitech* [online]. [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: <https://condorchem.com/en/blog/zero-liquid-discharge-by-means-of-evaporation-ponds/>
- [20] Multiple Effect Evaporator - How it Works?. *Soln Pharma* [online]. [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: <https://www.solnpharma.com/2022/03/multiple-effect-evaporator-how-it-works.html>
- [21] CHOUDHARY, Ankur. Principle, Construction, Working, Uses, Merits and Demerits of Multiple Effect Evaporator and Its Economy. *Pharmaguideline* [online]. [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: <https://www.pharmaguideline.com/2007/02/principle-construction-working-uses-merits-demerits-of-multiple-effect-evaporator.html>
- [22] VERMA, Akshaya Kumar, Rajesh Roshan DASH a Puspendu BHUNIA. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management* [online]. 2012, **93**(1), 154-168 [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.09.012>
- [23] SZYGUŁA, Agata, Eric GUIBAL, Montserrat RUIZ a Ana Maria SASTRE. The removal of sulphonated azo-dyes by coagulation with chitosan. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2008, **330**(2-3), 219-226 [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.08.001>
- [24] BETHI, Bhaskar, Gidla Bhanu RADHIKA a Shirish Hari SONAWANE. Chapter 11 - Fundamentals of advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment: Challenges and opportunities. In: *Novel Approaches Towards Wastewater Treatment and Resource Recovery Technologies* [online]. 2022, s. 209-220 [cit. 2023-06-22]. ISBN 978-0-323-90627-2. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323906272000228>

- [25] PAPIĆ, Sanja, et al. Advanced Oxidation Processes in Azo Dye Wastewater Treatment. *Water Environment Research* [online]. 2006, **78**(6), 572-579 [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: <https://www.jstor.org/stable/25053549>
- [26] Tlakové membránové procesy. *CZEMP* [online]. [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: <http://www.czemp.cz/cs/membranove-procesy/tlakove-membranove-procesy>
- [27] EL-DESSOUKY, Hisham T. a Hisham M. ETTOUNEY. Chapter 7 - Reverse Osmosis. In: *Fundamentals of Salt Water Desalination* [online]. 2002, s. 409-437 [cit. 2023-06-22]. ISBN 978-0-444-50810-2. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-044450810-2/50009-9>
- [28] SUTHERLAND, Alexander J., Maria-Ximena RUIZ-CALDAS a Charles-François DE LANNOY. Electro-catalytic microfiltration membranes electrochemically degrade azo dyes in solution. *Charles-François de Lannoy* [online]. 2020, **611**(1), 118-335 [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118335](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118335)
- [29] KERTÈSZ, Szabolcs, Jiří CAKL a Hana JIRÁNKOVÁ. Submerged hollow fiber microfiltration as a part of hybrid photocatalytic process for dye wastewater treatment. *Desalination* [online]. 2014, **343**, 106-112 [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.11.013](https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.11.013)
- [30] ALLÈGRE, C., P. MOULIN, M. MAISSEU a F. CHARBIT. Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. *Journal of Membrane Science* [online]. 2006, **269**(1-2), 15-34 [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.06.014](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.06.014)
- [31] Synthesis of new low-cost organic ultrafiltration membrane made from Polysulfone/Polyetherimide blends and its application for soluble azoic dyes removal. *Journal of Materials Research and Technology* [online]. 2020, **9**(3), 4763-4772 [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.02.102](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.02.102)
- [32] KARIM, A, et al. Development of reduced graphene oxide membrane on flat Moroccan ceramic pozzolan support. Application for soluble dyes removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2018, **6**(1), 1475-1485 [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.055](https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.055)

- [33] SAJA, S, et al. Fabrication of low-cost ceramic ultrafiltration membrane made from bentonite clay and its application for soluble dyes removal. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2020, **40**(6), 2453-2462 [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.057>
- [34] KABIR, Shekh Md. Mamun, Hassan MAHMUD a Harald SCHÖENBERGER. Recovery of dyes and salts from highly concentrated (dye and salt) mixed water using nano-filtration ceramic membranes. *Heliyon* [online]. 2022, **8**(11) [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11543>
- [35] GREENLEE, Lauren F, et al. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. *Water Research* [online]. 2009, **43**(9), 2317-2348 [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.010>
- [36] TAN, Yu-Jun, et al. Fouling characteristics and fouling control of reverse osmosis membranes for desalination of dyeing wastewater with high chemical oxygen demand. *Desalination* [online]. 2017, **419**, 1-7 [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.04.029>
- [37] ABID, Mohammad Fadhil, Abeer Muhssen ABID-ALAMEER a Mumtaz Abdulahad ZABLOUK. Experimental study of dye removal from industrial wastewater by membrane technologies of reverse osmosis and nanofiltration. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering* [online]. 2012, **9**(17) [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1186/1735-2746-9-17>
- [38] DAŃBROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2001, **93**(1-3), 135-224 [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
- [39] ARTIOLI, Y. Adsorption. In: *Encyclopedia of Ecology* [online]. 2008, s. 60-65 [cit. 2023-06-22]. ISBN 978-0-08-045405-4. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00252-4>
- [40] SINGH, Mayank. Comparative assessment for removal of anionic dye from water by different waste-derived biochar vis a vis reusability of generated sludge. *Biochar* [online]. 2022, **4**(13) [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1007/s42773-022-00140-7>

- [41] SEVIM, Fatih, Omer LACIN, Emre FATI H EDIZ a Fatih DEMIR. Adsorption capacity, isotherm, kinetic, and thermodynamic studies on adsorption behavior of malachite green onto natural red clay. *Environmental Progress & Sustainable Energy* [online]. 2020, **40**(1) [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/ep.13471>
- [42] MOKHATAB, Saeid, William A. POE a John Y. MAK. Chapter 9 - Natural Gas Dehydration and Mercaptans Removal. In: *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing* [online]. 4th edition. 2019, s. 307-348 [cit. 2023-06-22]. ISBN 978-0-12-815817-3. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815817-3.00009-5>
- [43] THOMAS, W. John a Barry CRITTENDEN. *Adsorption Technology and Design* [online]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998 [cit. 2023-06-22]. ISBN 0 7506 1959 7. Dostupné z: https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=tXOqBBn8m-sC&oi=fnd&pg=PA7&dq=adsorption+process&ots=gahX4RcZMX&sig=a4lYw0qv_BVjq6q1WlqIfeiREd&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
- [44] POURHAKKAK, Pouran, Mohsen TAGHIZADEH, Ali TAGHIZADEH a Mehrorang GHAEDI. *Chapter 2 - Adsorbent* [online]. In: . 2021, s. 71-210 [cit. 2023-06-22]. ISBN 978-0-12-818805-7. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00009-6>
- [45] IWUOZOR, Kingsley O, et al. Adsorption of methyl orange: A review on adsorbent performance. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* [online]. 2021, **4**, 100-179 [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100179>
- [46] HEIDARINEJAD, Zoha, et al. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters* [online]. **18**, 393–415 [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>
- [47] PALLARÉS, Javier, Ana GONZÁLEZ-CENCERRADO a Inmaculada ARAUZO. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2018, **115**, 64-73 [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.04.015>
- [48] Diatomaceous earth. *Britannica* [online]. [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/diatomaceous-earth>

- [49] AL-GHOUTI, M.A., M.A.M. KHRAISHEH, S.J. ALLEN a M.N. AHMAD. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of Environmental Management* [online]. 2003, **69**(3), 229-238 [cit. 2023-06-23]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.09.005>
- [50] ELSAYED, ElSayed ElBastamy. Natural diatomite as an effective adsorbent for heavy metals in water and wastewater treatment (a batch study). *Water Science* [online]. 2018, **32**(1), 32-43 [cit. 2023-06-23]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.wsj.2018.02.001>
- [51] GARSIDE, M. Major countries in diatomite mine production in 2022. *Statista* [online]. 2023 [cit. 2023-06-23]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/264935/global-diatomite-production/>
- [52] KELM, Miguel Antônio Pires, et al. Removal of azo dye from water via adsorption on biochar produced by the gasification of wood wastes. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2019, **26**, 28558–28573 [cit. 2023-06-23]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1007/s11356-018-3833-x>
- [53] AMBAYE, T. G., et al. *Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater* [online]. 2021, **18**, 3273–3294 [cit. 2023-06-23]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1007/s13762-020-03060-w>
- [54] KOŁODYŃSKA, D., J. KRUKOWSKA a P. THOMAS. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2017, **307**, 353-363 [cit. 2023-06-23]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.088>
- [55] JADHAV, Shridhar K. a Sanjaykumar R. THORAT. Adsorption of Azo Dyes Using Biochar Prepared from Regional Crop Waste Material. *Biosci Biotech Res Asia* [online]. 2022, **19**(1) [cit. 2023-06-23]. Dostupné z: doi:<http://dx.doi.org/10.13005/bbra/2973>
- [56] MAROUF, Réda. Study of Adsorption Properties of Bentonite Clay. In: *Montmorillonite Clay* [online]. 2021 [cit. 2023-06-23]. ISBN 978-1-83968-604-7. Dostupné z: 10.5772/intechopen.96524

- [57] ZHOU, Chunhui, Dongshen TONG a Weihua YU. 7 - Smectite Nanomaterials: Preparation, Properties, and Functional Applications. In: *Nanomaterials from Clay Minerals* [online]. 2019, s. 335-364 [cit. 2023-06-23]. ISBN 978-0-12-814533-3. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814533-3.00007-7>
- [58] GARSIDE, M. Average bentonite price in the United States from 2010 to 2022. *Statista* [online]. 2023 [cit. 2023-06-23]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/248186/average-bentonite-price/>
- [59] RAUF, M. A., M. J. IQBAL, M. IKRAM a N. RAUF. Adsorption Studies of Ni(II) from Aqueous Solution onto Bentonite. *Journal of Trace and Microprobe Techniques* [online]. 2003, **21**(2), 337-342 [cit. 2023-06-23]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1081/TMA-120020267](https://doi.org/10.1081/TMA-120020267)
- [60] KAHKHA, Mohammad reza Rezaei, Gholamreza EBRAHIMZADEH a Neda RANJBAR. Removal of Cyanide, Phosphate, and Nitrate from Wastewater Using Granulated Activated Bentonite. *Advances in Bioresarch* [online]. 2017, **8**(1), 138-144 [cit. 2023-06-23]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/303822516_Removal_of_cyanide_phosphate_and_nitrate_from_wastewater_using_granulated_activated_bentonite
- [61] TAHIR, S.S. a Naseem RAUF. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere* [online]. 2006, **63**(11), 1842-1848 [cit. 2023-06-23]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.10.033](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.10.033)
- [62] KOZAK, M., A. SKRZYPCZAK a L. DOMKA. Adsorption of the quaternary ammonium salts on bentonite. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* [online]. 2002, **36**, 299-306 [cit. 2023-06-23]. Dostupné z: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.baztech-article-BAT6-0001-0028/tab/summary>
- [63] WALTON, Harold F. Ion-exchange reaction. *Britannica* [online]. [cit. 2023-06-23]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/ion-exchange-reaction>

- [64] HELFFERICH, Friedrich. *Ion exchange* [online]. New York: Dover Publications, 1995 [cit. 2023-06-23]. ISBN 0-486-68784-8. Dostupné z: https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=F9OQMEA88CAC&oi=fnd&pg=PA1&dq=ion+exchange&ots=849DXN2Q3x&sig=3yEtBc1zQSsFlaqq6we5I6klp7s&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
- [65] KARCHER, Silke, Anja KORNMÜLLER a Martin JEKEL. Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewaters. *Water Research* [online]. 2002, **36**(19), 4717-4724 [cit. 2023-06-23]. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00195-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00195-1)
- [66] GHANDI, Khashayar. A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. *Green and Sustainable Chemistry* [online]. 2014, **4**(1), 44-53 [cit. 2023-06-23]. Dostupné z: doi:[10.4236/gsc.2014.41008](https://doi.org/10.4236/gsc.2014.41008)
- [67] WEIDLICH, Tomáš a Jana MARTÍNKOVÁ. *Způsob srážení barviv z vodných roztoků*. Česká republika. CZ 303942. Uděleno 22.05.2013. Zapsáno 03.07.2013.
- [68] KE, Ping, et al. Preparation of Quaternary Ammonium Salt-Modified Chitosan Microspheres and Their Application in Dyeing Wastewater Treatment. *ACS Omega* [online]. 2020, **5**(38), 24700–24707 [cit. 2023-06-23]. Dostupné z: doi:[10.1021/acsomega.0c03274](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03274)
- [69] File:Benzalkonium chloride Structure V.1.svg. *Wikimedia commons* [online]. 2013 [cit. 2023-06-23]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Benzalkonium_chloride_Structure_V.1.svg