

# IZOLACE BARVIV Z ODPADNÍCH VOD Z BARVENÍ BAVLNY A MOŽNOSTI JEJICH DALŠÍHO POUŽITÍ V DROGISTICKÝCH VÝROBCÍCH

OLEJNÍK R.<sup>1</sup>, WEIDLICH T.<sup>2</sup>

1 Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra obecné a anorganické chemie, Pardubice

2 Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Skupina chemických technologií, Pardubice, tomas.weidlich@upce.cz

*Problematika levného a účinného čištění odpadních vod produkovaných při výrobě a aplikaci vodorozpustných barviv je celosvětově intenzivně zkoumána, protože biologická odbouratelnost mnoha syntetických barviv je běžnými postupy čištění používanými v biologických čistírnách odpadních vod velmi omezená. Výsledkem čištění vod kontaminovaných syntetickými barvivami pak často bývá voda, která sice může splňovat požadavky dané kanalizačním řádem, ale její znečištění definované chemickou spotřebou kyslíku (CHSKCr) a především její zbarvení jsou odlišné od přírodního toku, do kterého je vypouštěna. Tento fakt je negativně vnímán veřejností a může vést k tomu, že veřejné mínění se staví do opozice proti provozovatelům výroby a aplikace zmiňovaných barviv. Univerzita Pardubice vyvinula levnou metodu účinného odstraňování kyselých barviv z kontaminovaných vod chemisorpcí na iontové kapaliny a hlinité nebo železitě koagulanty. Chemisorpcí separovaná barviva byla následně testována v receptuře na bázi neionogenních tenzidů při laboratorní přípravě závěsných sanitárních prostředků a airfresherů.*

## 1 Úvod

V současné době je díky velké spotřebě přírodních zdrojů kladen velký důraz na opakované použití materiálů v souladu s principy cirkulární ekonomiky, tedy na možnosti, jak využít produkované odpady jako suroviny [1]. Typickou ukázkou cirkulární ekonomiky je moderní management vodního hospodářství v chemickém průmyslu, kde je hlavním cílem zpracovat odpadní vody takovým způsobem, aby je bylo možné vypustit zpět do vodního toku v kvalitě stejné nebo lepší, nebo ji dokonce znovu použít v technologickém procesu.

Hlavním problémem průmyslu výroby a použití kyselých barviv, které tvoří hlavní skupinu barviv používaných pro barvení přírodních vláken, je jejich nízká biologická odbouratelnost. Výskyt vyšších koncentrací syntetických barviv v odpadních vodách proto způsobuje problémy při biologických postupech čištění takových vod, navíc, během jejich neúplného biologického odbourávání mohou vznikat toxičtější a biologicky ještě hůře odbouratelné (mezi)produkty (např. aromatické nitrosloucheniny, fenoly apod.). Typickým projevem neúplného odstranění syntetických barviv z vod je změna zbarvení těchto vod a dále zvyšování souhrnných parametrů indikujících znečištění vod, jakými jsou CHSKCr (chemická spotřeba kyslíku stanovená chromanovou metodou) a AOX (adsorbovatelné organicky vázané halogeny) [2,3].

Proto jsou pro čištění odpadních vod z výroby a aplikace syntetických barviv používány speciální postupy čištění [3–5]. Jednou z nejlépe propracovaných speciálních technik čištění odpadních vod je použití adsorpce na aktivní uhlí. V současnosti je dodáván granulovaný aktivní uhlí používaný pro čištění odpadních vod velmi často vyráběno z biomasy a některými dodavateli je navíc garantována jeho následná reaktivace v duchu cirkulární ekonomiky. V ČR takové služby nabízí např. firma Donauchem, s.r.o. [4]. Nevýhodou adsorpce na aktivní uhlí je ale skutečnost, že s rostoucí polaritou a rostoucí mírou disociace molekul kontaminantu účinnost adsorpce velmi výrazně klesá (odkaz [3], str. 109–114), následkem čehož neúnosně rostou provozní náklady při aplikaci této techniky na záchyt kyselých barviv.

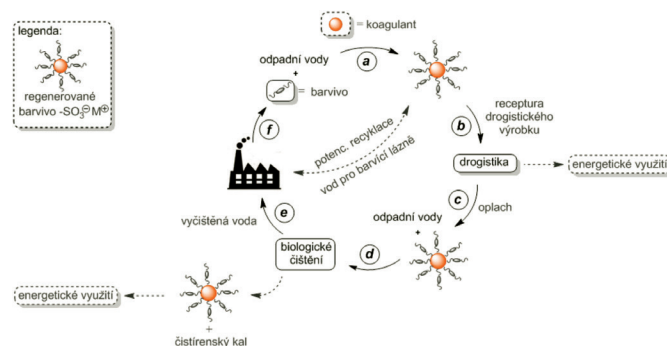
Z výše uváděných důvodů je prováděn intenzivní výzkum zaměřený na problematiku odstraňování kyselých barviv z vod i jinými technikami [3–5], konkrétně založenými na membránových separacích, na chemické redukci, na (elektro)chemické nebo tzv. mokré oxidaci, a dále na koagulaci a flokulaci s následným dočištěním vystupujících vod biologickými metodami čištění. Hlavními nevýhodami výše uvedených postupů jsou vysoké provozní náklady spojené s technologickým provozováním těchto procesů a pouze jednorázová využitelnost používaných činidel.

Tato studie představuje jeden z přístupů použitelných k izolaci kyselých barviv z kontaminovaných odpadních vod za současného čištění

těchto vod v duchu cirkulární ekonomiky, které potenciálně umožňuje účinně separovat rozpuštěná barviva procesem iontové výměny [3] s využitím speciálních typů kapalných iontoměničů (hydrofobních iontových kapalin) doprovázené srážením a současně recyklovat zasolené, avšak odbarvené vody do procesu výroby barviv nebo v procesu barvení textilních vláken. Tento inovativní proces separace kyselých barviv z kontaminovaných vod vyvinutý na Univerzitě Pardubice je založen na srážení kyselých barviv z vodných roztoků s využitím nízkotajících, cenově dostupných kvartérních amoniových nebo fosfoniových solí a hlinitých  $Al^{III}$  nebo železitých  $Fe^{III}$  koagulantů (obr. 1) [6,7]. Tento postup využívá tvorby ve vodě nerozpustných iontových párů barvivo- $SO_3^-Q^+$  (kde  $Q^+$  je tetraalkylamoniový nebo tetraalkylfosfoniový kation), které jsou sorbovány na povrchu koagulujících hydratovaných oxidů hlinitého nebo železitého (obr. 1a). Takto sorbované barvivo je následně mechanicky odstraněno (filtrace, obr. 1a-b) a bez další úpravy opětovně použito, např. v receptuře drogistického výrobku (obr. 1b-c) [8,9]. Výhodou tohoto přístupu může být i přímá aplikace barviva v pevné fázi a jeho rozpuštění v jedné z předkládaných surovin (neionogenní tenzid apod.).

Díky tomu, že použitá recyklovaná barviva ve formě iontových párů barvivo- $SO_3^-M^+$  jsou ve vodě velmi omezeně rozpustná, lze předpokládat jejich snadné odloučení z komunálních odpadních vod během čištění v centrální biologické čistírně odpadních vod spolu se vznikajícím čistírenským kalem podobně, jak k tomu dochází při použití aviváže na bázi kationaktivních tenzidů. Nejbezpečnějším využitím čistírenského kalu je jeho následné energetické využití (obr. 1 c-e).

**Obr. 1 – Recyklace barviv z modelových barvicích lázní a jejich další aplikace**



**Při srážení kyselých barviv z kontaminovaných vod (a.) působením koagulantů je rovnováha reakce posunována ve směru produktů vylučováním sráženy Barvivo- $SO_3^-Q^+$ :  $Barvivo-SO_3^-Na^+_{(aq)} + Q^+X^-_{(aq)} \rightarrow Barvivo-SO_3^-Q^+_{(s)} + Na^+X^-_{(aq)}$**

## 2 Experimentální část

### 2.1 Separace barviv z modelových použitých barvicích lázní

#### 2.1.1 Separace barviv s použitím síranu hlinitého [7]

Do 250 ml vodného roztoku použité modelové barvicí lázně obsahující zhydrolyzované reaktivní barvivo Ostazinová modř H-3R s naměřenou absorpční po 50násobném zředění demi vodou  $A_{587}=0,289$  (což odpovídá koncentraci 1 mmol/l barviva (tj. 3 mmol/l sulfoskupin), s  $pH=12,5\pm 0,1$  a naměřenou hodnotou  $CHSK_{Cr} = 3425$  mg  $O_2/l$ , bylo nadávkováno tolik vodného roztoku obsahujícího 0,4 mol/l  $Al_2(SO_4)_3$ , až hodnota pH směsi dosáhla  $pH=6,2\pm 0,1$ . Objem roztoku byl doplněn destilovanou vodou na celkový objem 500 ml. Takto vzniklá směs byla míchána 2 hodiny, následně byla směs zfiltrována, přičemž u získaných vodných filtrátů byla změřena hodnota absorpance 25krát zředěné vodné vrstvy při 587 nm  $A_{587} = 0,1069$ , což odpovídá účinnosti odstranění barviva 63 %. Naměřená hodnota  $CHSK_{Cr} = 470$  mg  $O_2/l$ .

Ner rozpustný podíl byl vysušen do konstantní hmotnosti v horkovzdušné sušárně při 120 °C, čímž byla získána práškovitá hlinitá sůl hydrolyzované Ostazinové modři H-3R sorbované na oxidu hlinitém (OM H-3R/ $Al_2O_3$ ).

Podobně byla z použité modelové barvicí lázně separována a následně pro barvení neionogenní receptury aplikována hlinitá sůl Ostazinové oranž H-2R (ozn. OO H-2R/ $Al_2O_3$ ) s účinností odbarvení použité barvicí lázně 58 %.

#### 2.1.1 Separace barviv s použitím iontové kapaliny a anorganického koagulantu [7]

Do 250 ml vodného roztoku použité modelové barvicí lázně s absorpční 25krát zředěného roztoku při vlnové délce 427 nm byla  $A_{427}=0,646$ , která obsahuje zhydrolyzované reaktivní barvivo Ostazinovou žlut V-4G o koncentraci 1 mmol/l (2 mmol/l sulfoskupin),  $CHSK_{Cr}=9643$  mg  $O_2/l$ , bylo nadávkováno 10 ml vodného roztoku 0,05 mol/l tributylhexadecylfosfonium chloridu ( $Bu_3C_{16}P/Cl$ ), což je ekvimolární množství iontové kapaliny  $Bu_3C_{16}P/Cl$  vůči látkovému množství sulfoskupin vázaných ve struktuře barviva OŽ V-4G. Následně byla hodnota pH směsi upravena přidávkou vodného roztoku 0,2 mol/l  $Al_2(SO_4)_3$  na  $pH=6\pm 0,5$  a objem vznikající suspenze byl za míchání doplněn destilovanou vodou na 1000 ml. Takto vzniklá směs byla míchána 2 hodiny, následně byla zfiltrována a u vodných filtrátů byla změřena hodnota absorpance neředěné vodné vrstvy  $A_{612}=0,02$ , což odpovídá účinnosti odstranění barviva 99,5 %,  $CHSK_{Cr}=159$  mg  $O_2/l$ .

Ner rozpustný podíl byl vysušen do konstantní hmotnosti v horkovzdušné sušárně při 90 °C, čímž byla získána práškovitá  $Bu_3C_{16}P^+$  sůl hydrolyzované Ostazinové žlut V-4G sorbované na hydratovaném oxidu hlinitém ( $2Bu_3C_{16}P/OŽ V-4G/Al(OH)_3$ ).

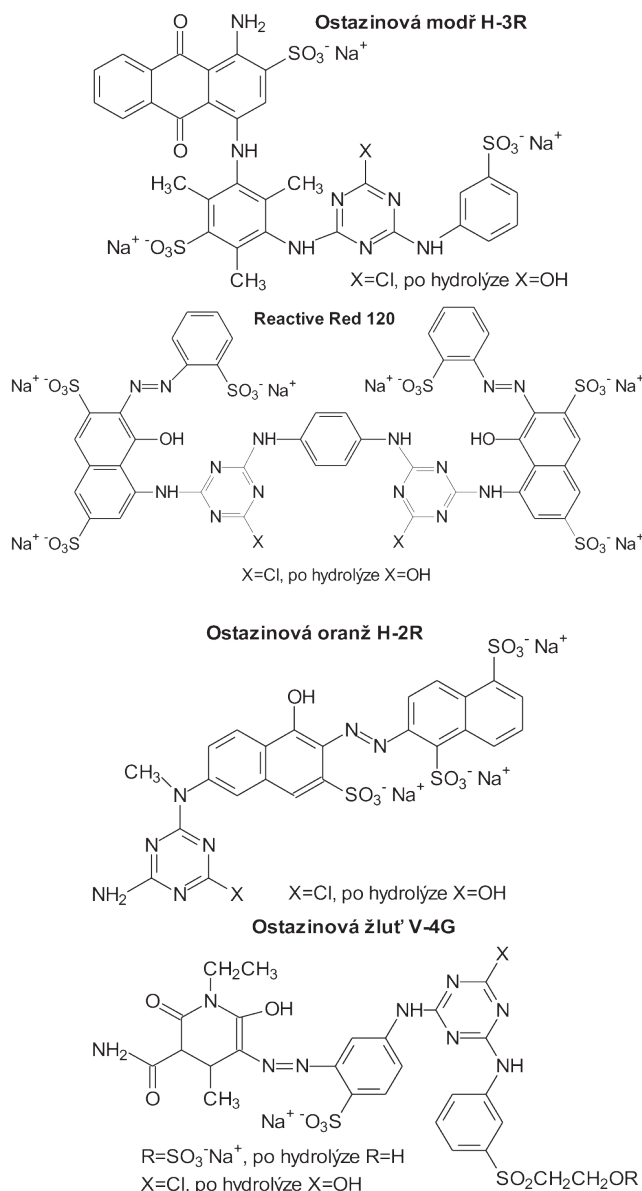
Dle analogického postupu s použitím ekvimolárního množství iontové kapaliny  $Bu_3C_{16}P/Cl$  vůči látkovému množství sulfoskupin vázaných ve struktuře barviva RR120 byla z použité modelové barvicí lázně s pomocí síranu železitého separována a následně pro barvení neionogenní receptury aplikována  $Bu_3C_{16}P^+$  sůl hydrolyzovaného barviva Reactive Red 120 (ozn.  $6Bu_3C_{16}P/RR120/Fe(OH)_3$ ) s účinností odbarvení použité barvicí lázně 96,2 %.

### 2.2 Barvicí receptury pro airfreshery a WC-bloky pomocí barviv separovaných z použitých barvicích lázní

Receptura pro airfreshery a WC-bloky je shodná, liší se jen druhem parfumace.

Separované barvivo (v množství 0,1 g barviva/100 g výrobku) bylo za intenzivního míchání a při zvýšené teplotě (70 °C/3 hod) rozpuštěno/dispergováno v malém množství neionogenního tenzidu. Tenzid s barvivem a určenou násadou vody byly předloženy do kádinky umístěné v olejové lázni a předehřáté na 75–80 °C. Následně byly za intenzivního míchání (750–800 rpm) zapracovány zbylé složky receptury, konzervující přísady, parfém a zbylé množství neionogenního tenzidu. Celková doba přípravy jedné náplně se pohybovala v rozmezí 20–25 min. Ještě rozehrátý materiál byl transferován do formy. Připravené gely byly

Obr. 2 – Struktura studovaných kyselých reaktivních barviv používaných pro barvení bavlny



vizuálně posouzeny a rovněž byly sledovány jejich základní parametry (stabilita ve vodě, teplotní stabilita, odpar atd.). Použitá neionogenní receptura je uvedena v tabulce 1.

Tab. 1 – Neionogenní receptura

Vstupní surovina	Hmotnostní procenta v násadě [%]	Hmotnostní procenta aktivní komponenty v násadě [%]
voda	44,57	54,15
neionogenní tenzid (100 %)	37,40	37,4
amfolytický tenzid (30 %)	13,68	4,10
parfém	4,00	4,0
gelovací a zahušťovací činidlo	0,35	0,35
konzervant	max. 0,1	max. 0,1
barvivo	max. 0,1	max. 0,1

## 3 Výsledky a diskuze

Během studie byly ověřeny dva postupy čištění barvicích lázní z barvení bavlny, přičemž první byl založen na konvenčním postupu srážení barviv ve formě ve vodě omezeně rozpustných hlinitých solí, kdy účinn

nost odbarvení lázni nebyla dostatečná, pohybovala se kolem 60±5 %. Druhý postup odstraňování zbytků hydrolyzovaných barviv z použitých barvicích lázní z barvení bavlny byl založen na použití nového postupu vyvinutého na Univerzitě Pardubice [7], který je založen na tvorbě iontových párů mezi objemným kationtem iontové kapaliny a aniontem kyselého barviva a na následném vyvložkování vznikajícího ve vodě málo rozpustného iontového páru IL/barvivo na vznikajícím hydroxidu hlinitém, přičemž tento postup poskytoval účinnost odstranění barviv přes 99 %, což by mohlo potenciálně umožnit opětovné využití takto odbarvené lázně v následném barvicím procesu.

V této práci byla použita iontová kapalina tributylhexadecylfosfonium bromid (CAS: 14937-45-2), který je běžně průmyslově používanou iontovou kapalinou, která je nabízena za cenu cca 16,5 USD/kg [10]. Na vyčištění silně kontaminované modelové barvicí lázně uváděné v bodě 2.1.2 je spotřeba tributylhexadecylfosfonium bromidu 1kg na 1 m<sup>3</sup> těchto vod, přičemž iontová kapalina tvoří cca 1/4 hmotnosti produkovaného iontového páru barvivo-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup> sorbovaného na hydratovaném oxidu hlinitém.

Následně byla ověřována možnost využití separovaných barviv pro barvení gelů drogistických výrobků. Do receptury byly zapracovány vybrané druhy recyklovaných barviv na bázi hlinitých sloučenin izolované z modelových odpadních vod textilního průmyslu (obr. 3).

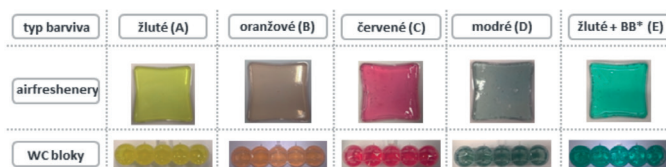
**Obr. 3 – Testovaná barviva (pravá část); modré OM H-3R/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), oranžové OO H-2R/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B), červené 6Bu<sub>3</sub>C<sub>16</sub>P/RR120/Fe(OH)<sub>3</sub> (C) a žluté 2Bu<sub>3</sub>C<sub>16</sub>P/OŽ V-4G/Al(OH)<sub>3</sub> (D); neionogenní tenzid + červené 6Bu<sub>3</sub>C<sub>16</sub>P/RR120/Fe(OH)<sub>3</sub> (C), modré OM H-3R/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), žluté 2Bu<sub>3</sub>C<sub>16</sub>P/OŽ V-4G/Al(OH)<sub>3</sub> s Eucert Brilliant Blue FCF (5g/500ml), E), žluté 2Bu<sub>3</sub>C<sub>16</sub>P/OŽ V-4G/Al(OH)<sub>3</sub> (D), oranžové OO H-2R/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B)**



Roztuštění/dispergace barviv v neionogenním tenzidu probíhala za intenzivního míchání a zvýšené teploty 70 °C / 3 hod, přičemž takto byly připraveny zásobní roztoky o koncentraci cca 0,2 g barviva / 50 ml tenzidu (obr. 3 pravá část). Připravené roztoky barviv byly stabilní, nicméně po několika dnech až týdnech byl u všech testovaných pigmentů pozorován vznik malého množství sedimentu, který se neochotně rozpouštěl i při opětovném zahřátí (70 °C / 3 hod). V případě použití modrého barviva (obr. 3A) docházelo ke smísení s původní světle žlutou barvou tenzidu a výsledné zbarvení gelu bylo světle zelené (obr. 4B).

Neionogenní receptura obohacená o recyklovaná barviva byla použita pro přípravu závěsných sanitárních prostředků a osvěžovačů vzduchu. Tyto dva druhy výrobků reprezentují typické představitele soudržných gelů nalévaných drogistických produktů, které jsou rozpustné ve vodě (WC bloky) nebo je možné je recyklovat spolu s ostatními plasty (airfreshenery). Smíchání všech komponent nášady bylo bezproblémové, z čehož lze usuzovat, že použitá barviva nemají negativní vliv na zbylé složky receptury. Další výhodou testovaných barviv je inertnost vůči těm komerčně dostupným, což umožňuje jejich vzájemnou kombinaci a docílení pestřejší barevné palety produktů (obr. 4-E). Finální výrobky (obr. 4) byly senzorky posouzeny, přičemž barvivo bylo rovnoměrně zapracováno, připravené gely byly transparentní a stabilní při orientačních teplotních testech (37 °C / 8 hod a 45 °C / 8 hod). V případě závěsných WC bloků docházelo k rovnoměrnému vymývání gelu ze všech komor formy.

**Obr. 4 – Vzhled gelů po aplikaci žlutého 2Bu<sub>3</sub>C<sub>16</sub>P/OŽ V-4G//Al(OH)<sub>3</sub> (A), oranžového OO H-2R/Al(OH)<sub>3</sub> (B), červeného 6Bu<sub>3</sub>C<sub>16</sub>P/RR120/Fe(OH)<sub>3</sub> (C), modrého OM H-3R/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (D), žlutého 2Bu<sub>3</sub>C<sub>16</sub>P/OŽ V-4G/Al(OH)<sub>3</sub> s Brilliant Blue FCF (5g/500ml, E) barviva**



#### 4 Závěr

V této práci byly ověřeny dva různé postupy odbarvení použitých barvicích lázní z barvení bavlny, konkrétně méně účinný konvenčně používaný postup využívající anorganický koagulant síran hlinitý a mnohem účinnější postup dle patentu Univerzity Pardubice [7], kombinující účinek iontových kapalin s anorganickými koagulanty. Oba použité postupy vedly k separaci hydrolyzovaných reaktivních barviv ve formě dobře schnoucího kalu ve formě iontových párů sorbovaných na hydroxidu hlinitém nebo hydroxidu železitém, které byly dále s úspěchem využívány v receptuře drogistických výrobků.

*Poděkování: Děkujeme za finanční podporu TA ČR v rámci projektu GAMA č. TG02010058 s názvem Podpora aktivit proof-of-concept na Univerzitě Pardubice.*

#### Literatura

[1] STAHEL W.R.: Circular Economy. *Nature*, 2016, 531, s. 435–438.  
 [2] WEIDLICH T., VÁCLAVÍKOVÁ J., JAŠŮREK B., SOCHA F.: Alternativní postupy čištění technologických vod z výroby barviv. *Chemagazín*, 2015, XXV(2), s. 8–10.  
 [3] Dokument BREF Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC) Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách Čištění odpadních vod a odpadních plynů; Systémy managementu v chemickém průmyslu, únor 2003. Dostupné na: www.ipcc.cz [citováno 12. listopadu 2018].  
 [4] <https://www.donauchem.cz/Products-Solutions/Range-of-goods/Activated-Carbon> [citováno 12. listopadu 2018].  
 [5] REIFE A., FREEMANN H.S. *Environmental Chemistry of Dyes and Pigments*. New York: Wiley, 1996, ISBN 0-471-58927-6.  
 [6] WEIDLICH T., MARTINKOVÁ J.: Application of Tetraphenyl- and Ethyltriphenylphosphonium Salts for Separation of Reactive Dyes from Aqueous Solution. *Separation Science and Technology* 47(9), s. 1310–1315 (2012).  
 [7] WEIDLICH T., MARTINKOVÁ J.: *Způsob srážení barviv z vodních roztoků*. CZ303942 (B6), 2013.  
 [8] DETTINGER J., JAESCHKE E., SEIDEL, D.: *Gel-bases Cleaning Block for Lavatory Hygiene with Permanent Air Scenting*, EP0864637B1, 1997.  
 [9] KUMAR SURI S., MUKHOPADHYAY K., *Toilet cleaning block*, US20020035049A1, 1997.  
 [10] [http://www.molbase.com/en/search.html?search\\_keyword=14937-45-2&%3Futm\\_source=google&utm\\_medium=cpc&utm\\_term=14937-45-2&gclid=EAlaIqobChMIIMSXruzK3gIVCd-yCh2u-qwq1EAAyAAEgIf9\\_D\\_BwE&page=3](http://www.molbase.com/en/search.html?search_keyword=14937-45-2&%3Futm_source=google&utm_medium=cpc&utm_term=14937-45-2&gclid=EAlaIqobChMIIMSXruzK3gIVCd-yCh2u-qwq1EAAyAAEgIf9_D_BwE&page=3) [citováno 21. listopadu 2018].

#### Abstract

#### POSSIBILITIES OF RECYCLING AQUEOUS DYE EFFLUENT FROM COTTON DYEING BATH AND UTILIZATION OF SEPARATED DYES IN HOUSEHOLD PRODUCTS

**Summary:** The issue of the inexpensive and effective removal of anionic dyes from textile wastewater is intensively studied because the biodegradability of synthetic dyes in standard biological wastewater treatment plants is very limited. The result of treatment of waste water containing dyes is often water, which may well satisfy the requirements of the sewerage system, but its color and chemical oxygen demand parameter (CODCr) is evidently different from the natural stream into which it is discharged. This fact is negatively perceived by the public and it can lead to the situation that public opinion is in opposition to the producers and users of synthetic dyes. University of Pardubice now developed an inexpensive method for the chemisorption of hydrolyzed reactive dyes from spent dyeing baths used for cotton dyeing using ionic liquids and/or aluminum-based coagulants. The separated dyes were tested for coloring of products based on nonionic surfactants, especially for WC block and airfreshener formula composition.

**Key words:** dyeing bath recycling, reactive dye, chemisorption, ion exchange, ionic liquids