

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2025

Jonáš Malý

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Odstraňování kyselých azobarviv z vod

Diplomová práce

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2024/2025

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jonáš Malý**  
Osobní číslo: **C23301**  
Studijní program: **N0711A130013 Chemické a procesní inženýrství**  
Specializace: **Ochrana životního prostředí**  
Téma práce: **Odstraňování kyselých azobarviv z vod**  
Zadávající katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

## Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši (od roku 2000 včetně) zaměřenou na nenáročné metody odstraňování kyselých azobarviv z kontaminovaných vod. Pozornost zaměřte především na metody oxidativního odbourávání vzdušným kyslíkem a ozonem, použití amoniových solí a použití anorganických koagulantů.
2. Navrhněte průběh experimentální práce se zaměřením na porovnání ekonomické náročnosti a efektivity odstraňování barviv Reactive Orange 12 a Direct Yellow 28 z vodných roztoků s použitím amoniových solí, dále s použitím metod založených na působení sloučenin hliníku, železa a na použití ozonu.
3. Výsledky experimentů vhodným způsobem zpracujte, proveďte jejich diskusi, zejména se zaměřte na množství a cenu vstupních činidel, na kvalitu dekontaminovaných vod a na množství a druhy vznikajících odpadních proudů.
4. Diplomovou 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 diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

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

Datum zadání diplomové práce: **5. února 2025**  
Termín odevzdání diplomové práce: **9. května 2025**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.**  
děkan

---

**prof. Ing. Liběna Tetřevová, Ph.D.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 5. února 2025

Prohlašuji:

Práci s názvem Odstraňování kyselých azobarviv z vod 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 7. 5. 2025

Bc. Jonáš Malý v.r.

## **PODĚKOVÁNÍ**

Tímto bych rád poděkoval svému vedoucímu diplomové práce, prof. Ing. Tomášovi Weidlichovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, vstřícnost a ochotu během celé doby vypracovávání mé práce. Dále děkuji prof. Ing. Jaromíře Chýlkové, CSc. za zajištění TOC analýz. Poděkování patří také mé rodině, přátelům a především mé snoubence za jejich trpělivost a podporu.

## **ANOTACE**

Tato práce se zabývá problematikou separace kyselých azobarviv z odpadních vod. V teoretické části jsou charakterizována kyselá azobarviva a jejich vliv životního prostředí. Dále jsou zde popsány vybrané metody separace kyselých azobarviv, mezi které patří srážení ve formě iontových párů, koagulace a flokulace a ozonizace. V experimentální části byly tyto metody použity pro separaci kyselých azobarviv Ostazinová žlut H-R a Saturnová žlut LFF 200. Bylo prokázáno, že z testovaných kvartérních amoniových solí jsou pro využití v praxi nejvhodnější benzalkonium chlorid a polydiallyldimethylamonium chlorid. S kyselými azobarvivy tvořil separovatelné iontové páry i terciární amin trihexylamin, ovšem podmínkou této reakce bylo silně kyselé prostředí. Při použití anorganických koagulantů byla zjištěna velmi dobrá účinnost této metody pro separaci kyselého azobarviva DY28, pro odstraňování azobarviva RO12 je však tato metoda výrazně méně účinná. Nejeefektivnějším koagulantem byl pro obě barviva síran hlinitý. Dále byla ověřována účinnost kombinace vybraných kvartérních amoniových solí a síranu hlinitého. Bylo zjištěno, že koagulant nemá pozitivní vliv na samotnou separaci azobarviva, nicméně při jeho aplikaci docházelo ke snížení parametru CHSK. V případě ozonizace byla zjištěna výrazně lepší odbouratelnost Ostazinové žluti H-R oproti Saturnové žluti LFF 200.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

kyselá azobarviva, Ostazinová žlut H-R, Saturnová žlut LFF 200, iontová výměna, kvartérní amoniové soli, terciární aminy, koagulace a flokulace, ozonizace

## **TITLE**

Removal of acidic azo dyes from water

## **ANNOTATION**

This thesis deals with the issue of removing acidic azo dyes from wastewater. The theoretical part characterizes acidic azo dyes and their environmental impacts. Selected methods for their removal are described, including ion-pair precipitation, coagulation and flocculation, as well as ozonation. In the experimental part, these methods were applied to the separation of the acidic azo dyes Reactive orange 12 and Direct yellow 28. It was demonstrated that among the tested quaternary ammonium salts, benzalkonium chloride and polydiallyldimethylammonium chloride are the most suitable for practical use. The tertiary amine trihexylamine also formed separable ion pairs with acidic azo dyes. However, this reaction requires a strongly acidic environment. Using inorganic coagulants proved to be a highly effective method for the separation of the acidic dye DY28, but was less efficient for the removal of RO12. The highest removal efficiency for both dyes was achieved using aluminum sulfate. The effectiveness of combining selected quaternary ammonium salts with aluminum sulfate was also evaluated. It was found that the coagulant did not enhance dye separation itself, however, its application led to a decrease in COD values. In the case of ozonation, Ostazin Yellow H-R showed significantly better degradability compared to Saturn Yellow LFF 200.

## **KEYWORDS**

acidic azo dyes, Reactive orange 12, Direct yellow 28, ion exchange, quaternary ammonium salts, tertiary amines, coagulation and flocculation, ozonation

# Obsah

Seznam obrázků.....	12
Seznam tabulek.....	14
Seznam zkratk a značek.....	16
Úvod.....	17
1. Teoretická část.....	18
1.1. Charakteristika kyselých azobarviv.....	18
1.1.1. Chemická struktura a dělení kyselých azobarviv.....	18
1.1.2. Zdroje znečištění.....	20
1.1.3. Environmentální dopady.....	21
1.1.4. Legislativní omezení.....	22
1.2. Vybrané metody odstraňování kyselých azobarviv z odpadních vod.....	24
1.2.1. Iontová výměna.....	24
1.2.1.1. Iontoměniče.....	24
1.2.1.2. Iontové kapaliny.....	26
1.2.2. Koagulace a flokulace.....	29
1.2.3. Oxidace vzdušným kyslíkem a ozonem.....	31
2. Cíle práce.....	34
3. Experimentální část.....	35
3.1. Seznam použitých pomůcek a přístrojů.....	35
3.2. Seznam použitých chemikálií.....	36
3.3. Specifikace testovaných azobarviv.....	37
3.4. Příprava zásobních roztoků a směsí.....	39
3.5. Stanovení koncentrace azobarviva ve vzorku.....	42
3.5.1. Stanovení koncentrace azobarviv srovnáním vypočteného TSK a změřeného $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ .....	42
3.5.2. Stanovení koncentrace azobarviv pomocí TOC.....	43

3.6. Analytické metody použité pro vyhodnocení experimentů .....	44
3.6.1. Stanovení koncentrace azobarviva pomocí spektrofotometrie.....	44
3.6.1.1. Vliv sorpce azobarviva na filtrační papír.....	46
3.6.2. Stanovení $CHSK_{Cr}$ .....	47
3.7. Aplikace kvartérních amoniových solí .....	48
3.7.1. Testování vlivu pH na průběh experimentu .....	48
3.7.2. Separace kyselého azobarviva RO12 pomocí kvartérních amoniových solí .	51
3.7.2.1. Testování kvartérních amoniových solí pro separaci azobarviva RO12 .....	51
3.7.2.2. Optimalizace dávky činidla benzalkonium chlorid pro separaci azobarviva RO12 .....	55
3.7.2.3. Optimalizace dávky činidla polyDADMAC pro separaci azobarviva RO12.....	57
3.7.3. Separace kyselého azobarviva DY28 pomocí kvartérních amoniových solí .	58
3.7.3.1. Testování kvartérních amoniových solí pro separaci azobarviva DY28 .....	58
3.7.3.2. Optimalizace dávky činidla benzalkonium chlorid pro separaci azobarviva DY28 .....	62
3.7.3.3. Optimalizace dávky činidla polyDADMAC pro separaci azobarviva DY28.....	64
3.8. Aplikace terciárních aminů.....	65
3.8.1. Testování terciárních aminů pro separaci azobarviva RO12 .....	65
3.8.2. Testování terciárních aminů pro separaci azobarviva DY28 .....	67
3.9. Aplikace anorganických koagulantů.....	69
3.9.1. Testování anorganických koagulantů pro separaci azobarviva RO12 .....	69
3.9.2. Testování anorganických koagulantů pro separaci azobarviva DY28 .....	74
3.10. Spolupůsobení kvartérních amoniových solí a anorganických koagulantů .....	79
3.10.1. Spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého .....	79

3.10.1.1. Spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého pro separaci azobarviva RO12 .....	80
3.10.1.2. Spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého pro separaci azobarviva DY28 .....	86
3.10.2. Spolupůsobení polyDADMAC a síranu hlinitého .....	92
3.10.2.1. Spolupůsobení polyDADMAC a síranu hlinitého pro separaci azobarviva RO12 .....	92
3.10.2.2. Spolupůsobení polyDADMAC a síranu hlinitého pro separaci azobarviva DY28 .....	97
3.11. Ozonizace .....	102
4. Výsledky a diskuse .....	105
4.1. Vyhodnocení aplikace kvartérních amoniových solí .....	105
4.1.1. Vyhodnocení vlivu pH .....	105
4.1.2. Vliv struktury kvartérních amoniových solí na účinnost separace azobarviv .....	107
4.1.3. Vyhodnocení optimalizace dávky činidla benzalkonium chlorid .....	110
4.1.4. Vyhodnocení optimalizace dávky činidla polyDADMAC .....	112
4.2. Vyhodnocení aplikace terciárních aminů .....	114
4.3. Vyhodnocení aplikace anorganických koagulantů .....	116
4.4. Vyhodnocení spolupůsobení kvartérních amoniových solí a anorganických koagulantů .....	119
4.4.1. Vyhodnocení spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého .....	119
4.4.2. Vyhodnocení spolupůsobení polyDADMAC a síranu hlinitého .....	122
4.5. Vyhodnocení ozonizace .....	125
4.6. Srovnání použitých metod pro praktické využití .....	127
Závěr .....	129
Použitá literatura .....	131
Seznam příloh .....	138

## Seznam obrázků

<b>Obrázek 1:</b>	Struktura kyselého azobarviva (Congo Red) [5] .....	18
<b>Obrázek 2:</b>	Schéma výroby azobarviv [11], upraveno autorem .....	20
<b>Obrázek 3:</b>	Proces koagulace a flokulace [50], upraveno autorem .....	30
<b>Obrázek 4:</b>	Absorpční spektra roztoků azobarviv RO12 a DY28 o koncentraci 0,01 g/l .....	45
<b>Obrázek 5:</b>	Vliv pH na srážení azobarviva RO12 kvartérní amoniovou solí (exp. 2111JM1, 2111JM2, 2111JM3).....	106
<b>Obrázek 6:</b>	Vliv pH na srážení azobarviva DY28 kvartérní amoniovou solí (1510JM1, 1510JM2, 1510JM3).....	106
<b>Obrázek 7:</b>	Srovnání účinnosti vybraných kvartérních amoniových solí pro separaci azobarviva RO12 .....	108
<b>Obrázek 8:</b>	Porovnání účinnosti vybraných kvartérních amoniových solí pro separaci azobarviva DY28 .....	109
<b>Obrázek 9:</b>	Účinnost odstranění azobarviva RO12 a $CHSK_{Cr}$ v závislosti na relativní dávce benzalkonium chloridu .....	110
<b>Obrázek 10:</b>	Účinnost odstranění azobarviva DY28 a $CHSK_{Cr}$ v závislosti na relativní dávce benzalkonium chloridu .....	111
<b>Obrázek 11:</b>	Účinnost odstranění azobarviva RO12 a $CHSK_{Cr}$ v závislosti na relativní dávce polyDADMAC .....	112
<b>Obrázek 12:</b>	Účinnost odstranění azobarviva DY282 a $CHSK_{Cr}$ v závislosti na relativní dávce polyDADMAC .....	113
<b>Obrázek 13:</b>	Srovnání účinnosti vybraných terciárních aminů pro separaci azobarviva DY28 v kyselém prostředí .....	115
<b>Obrázek 14:</b>	Srovnání účinnosti vybraných terciárních aminů pro separaci azobarviva RO12 v kyselém prostředí .....	115
<b>Obrázek 15:</b>	Porovnání výsledků separace azobarviva RO12 pomocí anorganických koagulantů v poměrech 1:1, 2:1 a 10:1 (vztaženo k ekvivalentnímu množství náboje kationtu koagulantu a množství sulfoskupin azobarviva).....	117
<b>Obrázek 16:</b>	Porovnání výsledků separace azobarviva DY28 pomocí anorganických koagulantů v poměrech 1:1, 2:1 a 10:1 (vztaženo k ekvivalentnímu množství náboje kationtu koagulantu a množství sulfoskupin azobarviva).....	118
<b>Obrázek 17:</b>	Účinnost samotného benzalkonium chloridu a ve směsi se síranem hlinitým při separaci azobarviva RO12.....	120
<b>Obrázek 18:</b>	Vliv přídavku samotného benzalkonium chloridu a ve směsi se síranem hlinitým na parametr $CHSK_{Cr}$ při separaci azobarviva RO12.....	120
<b>Obrázek 19:</b>	Účinnost samotného benzalkonium chloridu a ve směsi se síranem hlinitým při separaci azobarviva DY28.....	121
<b>Obrázek 20:</b>	Vliv přídavku samotného benzalkonium chloridu a ve směsi se síranem hlinitým na parametr $CHSK_{Cr}$ při separaci azobarviva DY28.....	121

- Obrázek 21:** Účinnost samotného polyDADMAC a ve směsi se síranem hlinitým při separaci azobarviva RO12 ..... 123
- Obrázek 22:** Vliv přídatku samotného polyDADMAC a ve směsi se síranem hlinitým na parametr  $CHSK_{Cr}$  při separaci azobarviva RO12 ..... 123
- Obrázek 23:** Účinnost samotného polyDADMAC a ve směsi se síranem hlinitým na separaci azobarviva DY12 ..... 124
- Obrázek 24:** Vliv přídatku samotného polyDADMAC a ve směsi se síranem hlinitým na parametr  $CHSK_{Cr}$  při separaci azobarviva DY28 ..... 124
- Obrázek 25:** Porovnání výsledků ozonizace vodných roztoků barviv RO12 a DY28 o koncentraci 0,107 mmol/l ..... 125
- Obrázek 26:** Účinnost snížení absorbance a  $CHSK_{Cr}$  při ozonizaci zásobního roztoku azobarviva RO12 ..... 126

## Seznam tabulek

<b>Tabulka 1:</b>	Limitní koncentrace vybraných parametrů dle nařízení vlády č. 401/2015 Sb. ....	23
<b>Tabulka 2:</b>	Vazebná energie sodných solí a vybraných iontových kapalin v kJ.mol <sup>-1</sup> [43], upraveno autorem.....	27
<b>Tabulka 3:</b>	Charakteristika azobarviva Reaktivní žluť H-R (RO12) .....	37
<b>Tabulka 4:</b>	Charakteristika azobarviva Saturnová žluť LFF (DY28) .....	38
<b>Tabulka 5:</b>	Vliv sorpce testovaných kyselých azobarviv na filtrační papír .....	46
<b>Tabulka 6:</b>	Výsledky experimentů testujících vliv pH na tvorbu iontového páru mezi kvartérní amoniou solí a azobarvivem RO12 .....	49
<b>Tabulka 7:</b>	Výsledky experimentů testujících vliv pH na tvorbu iontového páru mezi kvartérní amoniou solí a azobarvivem DY28 .....	50
<b>Tabulka 8:</b>	Výsledky experimentů porovnávajících účinnost vybraných kvartérních amoniou solí pro separaci azobarviva RO12 .....	53
<b>Tabulka 9:</b>	Výsledky optimalizace činidla benzalkonium chlorid pro separaci azobarviva RO12 .....	56
<b>Tabulka 10:</b>	Výsledky optimalizace činidla polyDADMAC pro separaci azobarviva RO12 .....	57
<b>Tabulka 11:</b>	Výsledky experimentů porovnávajících účinnost vybraných kvartérních amoniou solí pro separaci azobarviva DY28 .....	60
<b>Tabulka 12:</b>	Výsledky optimalizace činidla benzalkonium chlorid pro separaci azobarviva DY28.....	63
<b>Tabulka 13:</b>	Výsledky optimalizace činidla polyDADMAC pro separaci azobarviva DY28.....	64
<b>Tabulka 14:</b>	Výsledky experimentů porovnávajících účinnost vybraných terciárních aminů pro separaci azobarviva RO12 .....	66
<b>Tabulka 15:</b>	Výsledky experimentů porovnávajících účinnost vybraných terciárních aminů pro separaci azobarviva DY28 v kyselém prostředí .....	68
<b>Tabulka 16:</b>	Výsledky experimentů srážení azobarviva RO12 pomocí anorganických koagulantů při poměru 1:1 (vztaženo k ekvivalentnímu množství náboje kationtu koagulantu a množství sulfoskupin azobarviva).....	70
<b>Tabulka 17:</b>	Výsledky experimentů srážení azobarviva RO12 pomocí anorganických koagulantů při poměru 2:1 (vztaženo k ekvivalentnímu množství náboje kationtu koagulantu a množství sulfoskupin barviva) .....	71
<b>Tabulka 18:</b>	Výsledky experimentů srážení azobarviva RO12 pomocí anorganických koagulantů při poměru 10:1 (vztaženo k ekvivalentnímu množství náboje kationtu koagulantu a množství sulfoskupin barviva) .....	73
<b>Tabulka 19:</b>	Výsledky experimentů srážení azobarviva DY28 pomocí anorganických koagulantů při poměru 1:1 (vztaženo k ekvivalentnímu množství náboje kationtu koagulantu a množství sulfoskupin barviva) .....	75

<b>Tabulka 20:</b>	Výsledky experimentů srážení azobarviva DY28 pomocí anorganických koagulantů při poměru 1:2 (vztaženo k ekvivalentnímu množství náboje kationtu koagulantu a množství sulfoskupin barviva) .....	76
<b>Tabulka 21:</b>	Výsledky experimentů srážení azobarviva DY28 pomocí anorganických koagulantů při poměru 1:10 (vztaženo k ekvivalentnímu množství náboje kationtu koagulantu a množství sulfoskupin barviva) .....	78
<b>Tabulka 22:</b>	Výsledky spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého aplikovaných postupným dávkováním pro separaci azobarviva RO12 .....	81
<b>Tabulka 23:</b>	Výsledky spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého aplikovaných ve směsi BKC-AL-1 pro separaci azobarviva RO12 .....	83
<b>Tabulka 24:</b>	Výsledky spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého aplikovaných ve směsi BKC-AL-2 pro separaci azobarviva RO12 .....	85
<b>Tabulka 25:</b>	Výsledky spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého aplikovaných postupným dávkováním pro separaci azobarviva DY28.....	87
<b>Tabulka 26:</b>	Výsledky spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého aplikovaných ve směsi BKC-AL-1 pro separaci azobarviva DY28 .....	89
<b>Tabulka 27:</b>	Výsledky spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého aplikovaných ve směsi BKC-AL-2 pro separaci azobarviva DY28 .....	91
<b>Tabulka 28:</b>	Výsledky spolupůsobení polyDADMAC a síranu hlinitého aplikovaných postupným dávkováním pro separaci azobarviva RO12 .....	93
<b>Tabulka 29:</b>	Výsledky spolupůsobení polyDADMAC a síranu hlinitého aplikovaných ve směsi PDM-AL-2 pro separaci azobarviva RO12 .....	95
<b>Tabulka 30:</b>	Výsledky spolupůsobení polyDADMAC a síranu hlinitého aplikovaných ve směsi PDM-AL-2 pro separaci azobarviva RO12 .....	96
<b>Tabulka 31:</b>	Výsledky spolupůsobení polyDADMAC a síranu hlinitého aplikovaných postupným dávkováním pro separaci azobarviva RO12 .....	98
<b>Tabulka 32:</b>	Výsledky spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého aplikovaných ve směsi PDM-AL-1 pro separaci azobarviva DY28.....	100
<b>Tabulka 33:</b>	Výsledky spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého aplikovaných ve směsi PDM-AL-2 pro separaci azobarviva DY28.....	101
<b>Tabulka 34:</b>	Výsledky ozonizace vodných roztoků azobarviv RO12 a DY28 .....	103
<b>Tabulka 35:</b>	Naměřené hodnoty absorbance a $CHSK_{Cr}$ při ozonizaci roztoku RO12 o koncentraci 1 g/l.....	104

## Seznam zkratk a značek

CHSK <sub>Cr</sub> :	Chemická spotřeba kyslíku (dichromanová metoda)
BSK <sub>5</sub> :	Biologická spotřeba kyslíku za 5 dní
RAS:	Rozpuštěné anorganické soli
AOX:	Halogenované organické sloučeniny
RO12:	Ostazinová žlut' H-R (Reactive Orange 12)
DY28:	Saturnová žlut' LFF 200 (Direct yellow 28)
TOC:	Celkový organický uhlík
Ø:	Roztok
polyDADMAC:	Polydiallyldimethylamonium chlorid
TSK:	Teoretická spotřeba kyslíku
BKC:	Benzalkonium chlorid
A <sub>max</sub> :	Absorbance měřená při absorpčním maximu barviva
η:	Účinnost
MeOct <sub>3</sub> NCl:	Methyltrioctylamonium chlorid
DDAC:	Didecyldimethylamonium chlorid
A336:	Aliquat 336
Meth <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> :	Hexamethonium bromid
But <sub>4</sub> NBr:	Tetrabutylamonium bromid
Oct <sub>3</sub> N:	Trioktylamin
N-Me(CyHex) <sub>2</sub> N:	N-methyldicyklohexylamin
Hex <sub>3</sub> N:	Trihexylamin

## Úvod

V současnosti je používání barviv běžnou a neodmyslitelnou součástí většiny průmyslových odvětví. Zatímco v minulosti se k tomuto účelu využívaly výhradně látky vyskytující se v přírodě, rozvoj chemického průmyslu vedl k jejich nahrazení syntetickými alternativami. Nejvýznamnější skupinou uměle vyrobených barviv jsou azobarviva, která vynikají výbornou stálostí, sytostí barevných odstínů a v neposlední řadě také nízkou cenou a jednoduchou výrobou. Jejich masové využití je však spojeno s významným dopadem na životní prostředí, kdy zvláště při jejich výrobě a nedokonalé aplikaci se tyto látky dostávají ve formě odpadních vod do vodních toků. Azobarviva jsou často obtížně biologicky odbouratelná, navíc při jejich rozkladu mohou vznikat vysoce toxické aromatické aminy. Z tohoto důvodu je nezbytné věnovat pozornost jejich odstraňování z odpadních průmyslových vod ještě před jejich vypuštěním a zamezit tak kontaminaci životního prostředí.

Pro separaci azobarviv z odpadních vod je využíváno mnoho metod, z nichž každá má své výhody a nevýhody a je vhodná pro jiný typ znečištění nebo provozních podmínek. Mezi běžně používané metody patří adsorpce, membránová separace, chemická oxidace, koagulace a flokulace nebo biologická degradace. Výběr vhodné technologie závisí na struktuře a vlastnostech barviva, jeho koncentraci ve vodě, přítomnosti dalších látek, objemu čištěné vody, požadavcích na účinnost separace a v neposlední řadě také ekonomických nákladech.

V této práci je popsána charakteristika kyselých azobarviv a vybrané metody jejich odstraňování. Experimentální část je zaměřena na separaci kyselých azobarviv Ostazinové žluti H-R a Saturnové žluti LFF-200 třemi metodami, kterými byly srážení ve formě iontových párů, koagulace a flokulace a ozonizace. Cílem práce bylo zjistit, zda lze pomocí těchto metod výše zmíněná azobarviva z vod separovat a následně diskutovat výhody a nevýhody těchto metod.

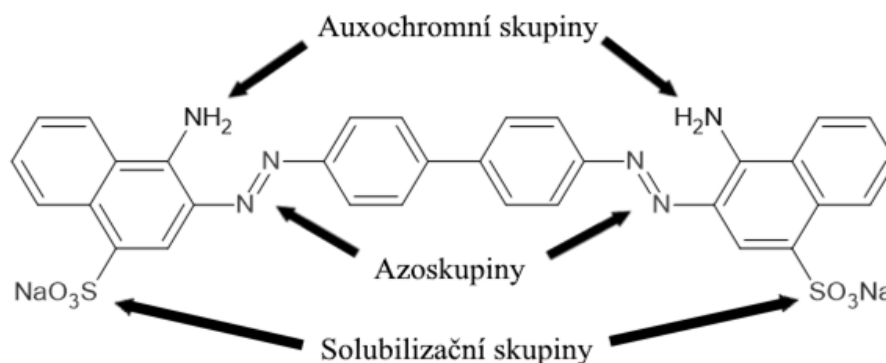
# 1. Teoretická část

## 1.1. Charakteristika kyselých azobarviv

Azobarviva představují nerozsáhlejší skupinu synteticky vyráběných barviv na světě, tvoří více než 70 % uměle vyrobených barviv [1]. Jejich vysoká produkce a použití je dáno především jejich vlastnostmi, mezi které patří široká škála barev a odstínů, nenáročná výroba a aplikace a vysoká stálost. Azobarviva jsou používána prakticky ve všech odvětvích průmyslu, především pak v textilním, potravinářském, polygrafickém či při zpracování plastů[2]. Komerčně je vyráběno přibližně 2000 druhů azobarviv, jejichž roční produkce je odhadována na 700 000 tun, dle některých zdrojů až 1 000 000 tun [3; 4]. Postup jejich výroby je blíže popsán v mé bakalářské práci [5].

### 1.1.1. Chemická struktura a dělení kyselých azobarviv

Azobarviva patří mezi organické, synteticky připravené látky, které se vyznačují přítomností jedné či více azoskupinami ve své struktuře. Tu tvoří dva atomy dusíku spojené dvojnou vazbou propojující dva arylové zbytky, zpravidla aromáty. Dle počtu azoskupin v molekule jsou pak azobarviva dělena na monoazobarviva, disazobarviva a polyazobarviva. Azoskupina v molekule azobarviva je označována jako chromofor, tedy část molekuly způsobující barevnost látky. Barva a její odstín se pak odvíjí od druhu arylového zbytku a na něj navázaných auxochromních skupin, kterými jsou obvykle aminy, ethery, hydroxyskupiny a další [6]. Struktura azobarviv je schematicky vyznačena na příkladu azobarviva Congo Red na obrázku 1. Azobarviva, spolu s ostatními typy barviv, lze rozdělovat do skupin dle různých kritérií, nejčastěji dle jejich struktury, chemických vlastností nebo způsobu použití. V následujících odstavcích jsou popsány některé skupiny barviv, především pak skupiny, do kterých spadají azobarviva použitá v praktické části této práce.



Obrázek 1: Struktura kyselého azobarviva (Congo Red) [5]

Dle chemických vlastností jsou rozlišovány barviva kyselá či bazická. Kyselá barviva se vyznačují svými kyselými vlastnostmi, které jsou obvykle dány přítomností sulfoskupin v molekule barviva. Méně často může být kyselý charakter barviv podmíněn přítomností karboxylových, hydroxylových, sulfamidových nebo alkylsulfonových skupin a zesílen nitroskupinami[7]. Tyto barviva jsou běžně využívána k vybarvování vlny, hedvábí a polyamidových vláken (nylon) z kyselé, slabě kyselé nebo neutrální vodní lázně. Z tohoto důvodu nesmí docházet ke změně jejich odstínu v rozsahu pH 2-9. Důležitou vlastností kyselých barviv je jejich rozpustnost ve vodě. Ta stoupá s počtem sulfoskupin v molekule barviva, a naopak klesá s rostoucí molekulovou hmotností. S rostoucí rozpustností barviva se zlepšují i jeho egalizační vlastnosti, tj. schopnost rovnoměrně obarvovat vlnu. Další podstatnou vlastností kyselých barviv je jejich afinita k barvenému vláknu. Ta je důležitá pro stálost barviv při praní, negativně ovšem ovlivňuje egalizační vlastnosti barviva. Na rozdíl od rozpustnosti afinita s rostoucím počtem sulfoskupin v molekule klesá, snižuje jí také přítomnost sulfamidových skupin a vyšších alkylů. Afinita také závisí na charakteru vlákna a obecně stoupá v řadě polyamid, hedvábí, bavlna. Pro zlepšení egalizačních vlastností při zachování vysoké afinity, a tedy stálosti barviva se používají egalizační činidla. U bazických barviv tvoří barevnou složku kation. Používají se k vybarvování bavlny, vlny, papíru a v malém měřítku i kůže z neutrální či kyselé lázně[6; 7].

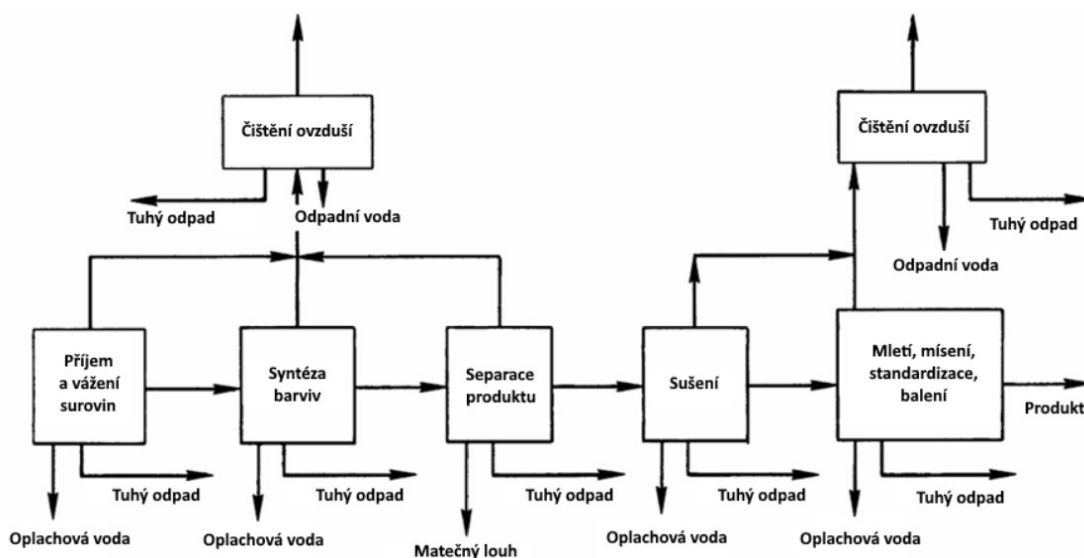
Barviva lze také dělit dle jejich interakce s barveným materiálem. První skupinou dle tohoto dělení jsou barviva přímá neboli substantivní. Jedná se o látky rozpustné ve vodě, které se obvykle používají k barvení umělých, rostlinných a některých živočišných vláken z neutrální či slabě alkalické lázně v přítomnosti elektrolytů, jako například chloridu sodného nebo síranu sodného [8]. Důležitou vlastností pro přímá barviva je tzv. substantivita, tedy schopnost sloučenin vykazovat afinitu k vybarvovaným materiálům[7; 6]. Tato vlastnost je dána především planární strukturou molekuly s vysokým počtem lineárně uspořádaných dvojných vazeb. Pro přímá barviva je tak typický dlouhý konjugovaný tvar molekuly. Při procesu barvení mezi barvivem a substrátem nevznikají kovalentní vazby, nýbrž pouze elektrostatické interakce, jako například Van der Waalsovy síly nebo vodíkové můstky. Z tohoto důvodu nedosahují přímá barviva takové stálosti jako například barviva reaktivní. Mezi výhody přímých barviv patří jejich nízká cena a jednoduchá aplikace, která nevyžaduje použití dalších chemikálií [9] (v některých

případech lze pro zvýšení stálosti dodatečnou úpravu provést např. solemi mědi, nicméně se nejedná o nezbytný krok pro barvení substrátu) [10].

Pro reaktivní barviva je typický vznik kovalentní vazby mezi barvivem a substrátem. Díky tomu dosahují reaktivní barviva velmi dobré stálosti i v mokřém prostředí. Barvení reaktivními barvivy se provádí v alkalických vodních suspenzích [6]. Jsou vhodná pro barvení rostlinných i živočišných vláken. Reaktivní barviva obsahují ve své struktuře reaktivní atomy či skupiny atomů schopné reagovat s funkčními skupinami vláknitých materiálů. Reaktivní částí bývá nejčastěji atom chloru nebo sulfoxyskupina. Důležitou součástí molekuly barviva je pak nositel reaktivní části, kterým může být například heterocyklické seskupení, jako je pyridin, triazin, diazin, chinoxalin či další, či uskupení obsahující nenasycenou vinylovou skupinu [2]. Mezi výhody reaktivních azobarviv patří vynikající stálost, se kterou souvisí nízké znečištění odpadních vod při praní. Nevýhodami jsou pak náročnější aplikace vyžadující specifické podmínky, použití většího množství chemikálií a vyšší cena [9].

### 1.1.2. Zdroje znečištění

Azobarviva se do životního prostředí dostávají především ve formě odpadních vod ze dvou zdrojů. Prvním zdrojem je samotná výroba azobarviv, která je detailněji popsána v mé bakalářské práci. Během výroby vzniká kromě produktu i mnoho odpadních proudů, kterými jsou například zbytky reakčních směsí, oplachová voda z výrobního zařízení, prachové částice či pevné odpady různého charakteru [11]. Vstupy a výstupy výrobního procesu azobarviv jsou zobrazeny na obrázku 2. Odpadní vody z tohoto zdroje se vyznačují



Obrázek 2: Schéma výroby azobarviv [11], upraveno autorem

vysokým obsahem různých chemických látek, mezi které patří nezreagované látky (aniliny), meziprodukty, vedlejší produkty, anorganické soli a v neposlední řadě také produkty, tedy samotná azobarviva [12]. Tyto odpadní vody mají typicky velmi vysoké CHSK, RAS, intenzivní zabarvení a jsou obtížně biodegradovatelné [13]. Dříve byly tyto vody vypouštěny do kanalizace či slévány do barelů a ukládány na skládky [11]. V dnešní době jsou obvykle zpracovávány přímo v místě areálu výroby ve speciálních zařízeních, kde jsou využívány sofistikované metody čištění jako například adsorpce, srážení, oxidační procesy a další [12]. Zpracování odpadních vod přímo v místě výroby přináší několik zásadních výhod. Především nedochází k jejich ředění vlivem mísení s jinými odpadními vodami, což umožňuje efektivnější čištění, a zároveň lze využít nejvhodnější metody čištění přizpůsobené konkrétnímu typu znečištění.

Druhým významným zdrojem azobarviv v životním prostředí jsou odpadní vody z textilního průmyslu. V kontextu aktuálního trendu tzv. rychlé módy, tedy masové produkce levného textilu bez ohledu k dopadům na životní prostředí, se textilní barviva stávají jednou z dominantních skupin znečišťujících látek v povrchových vodách [14]. Přesné množství azobarviv vypouštěných do životního prostředí nelze vzhledem k převládající asijské produkci určit, nicméně dle odhadů se jedná až o 200 000 tun ročně, což tvoří přibližně 30 % z celkového množství vyrobených azobarviv [15]. Hlavním důvodem je nízká efektivita barvicího procesu, během kterého zůstává velké množství barviv rozpuštěno v barvicích lázních [16]. Odpadní vody z textilního průmyslu se typicky vyznačují obrovskými výkyvy v hodnotách CHSK, BSK, pH, barvě či salinitě [14]. To, spolu s vysokou stabilitou azobarviv a jejich odolností vůči světlu, teplu, mikroorganismům a čistícím prostředkům, značně komplikuje následné procesy čištění těchto vod [17]. Jinak řečeno, vlastnosti azobarviv, které jsou výhodné při barvení textilu, se při snaze o odstranění těchto látek z odpadních vod stávají značnou překážkou.

### **1.1.3. Environmentální dopady**

Před řešením způsobů a metod odstraňování azobarviv z odpadních vod je nejprve nutné porozumět jejich vlivům na složky životního prostředí a tedy důvodům, proč je nezbytné se jejich separací zabývat. Azobarviva jsou obvykle velmi stabilní látky s relativně nízkou toxicitou, z tohoto důvodu jsou kromě textilního průmyslu hojně využívána i v průmyslu potravinářském. Uplatnění těchto látek v tomto odvětví je však velmi často kritizováno vzhledem k toxickým účinkům jejich metabolitů. Během trávicích procesů totiž

dochází působením enzymu azoreduktázy v anaerobním prostředí ke štěpení azovazby a vzniku podstatně toxickejších aromatických aminů, jako je například kyselina sulfanilová [18]. Tyto látky jsou známé svými negativními účinky na živé organismy, mezi které patří karcinogenita či genotoxicita [19]. Samotná azobarviva představují významné riziko nejen pro člověka, ale především pro organismy žijící ve vodním prostředí. U ryb mohou způsobovat například fyziologické změny, mutace či nádorové bujení v důsledku vzniku karcinogenních metabolitů. Mezi nimi byly popsány například deformace žaber, rozpad střevních klků nebo změny v chování, jako jsou nekoordinované pohyby či podrážděnost [20]. Právě žábry, odkud je kromě příjmu kyslíku řízena i regulace iontů a homeostáza, jsou jedním z nejvíce exponovaných orgánů ryb v kontextu kontaminace vod. S. Karthikeyana a spol. Ten ve své studii zkoumal během 35 dnů vliv azobarviva Acid Blue 92 na koncentraci iontů v játrech, svalech a ledvinách jedinců druhu *Mastacembelus Armatus* (hrotočelec ozbrojený). Při vyhodnocení experimentu byl zjištěn významný nárůst koncentrace kationtů draslíku a vápníku a pokles sodných kationtů a chloridových aniontů. Z těchto výsledků lze tedy usuzovat, že azobarviva mají vliv na regulaci iontů tělech ryb [21].

Kromě toxikologických účinků ovlivňují azobarviva kvalitu povrchových vod také svojí barevností. Ta snižuje intenzitu slunečního záření ve vodním sloupci a nepříznivě tak ovlivňuje fotosyntézu vodních rostlin. Tím dochází k redukci rozpuštěného kyslíku ve vodě a negativním dopadům na celý vodní ekosystém [22]. Azobarviva způsobují zbarvení vody už při velmi nízkých koncentracích, v některých případech menších než 1 mg/l (1 ppm) [14]. V neposlední řadě omezuje barevnost vodních toků a ploch jejich potenciální využití k rekreaci či úpravě na vodu pitnou.

#### **1.1.4. Legislativní omezení**

Azobarviva jsou v legislativě České republiky či Evropské unie zmíněna především v kontextu barvení potravin a jejich obalů nebo výrobků určených pro malé děti [23; 24]. V průmyslových odpadních vodách není obsah azobarviv nijak omezen, nicméně jejich přítomnost se projevuje v jiných sledovaných ukazatelích, zejména CHSK a BSK, případně AOX. Zvláště odpadní vody z výroby azobarviv pak zpravidla obsahují i velké množství rozpuštěných anorganických solí, které jsou ve vodách monitorovány pod souhrnným označením RAS. V legislativě České republiky jsou stanoveny limitní koncentrace jednotlivých parametrů v odpadní vodě z textilního průmyslu v tabulce 2 přílohy č. 1

k nařízení vlády č. 401/2015 Sb. pod označením 13.3 dle klasifikace CZ-NACE [25]. Hodnoty vybraných limitních koncentrací z tohoto nařízení jsou uvedeny v tabulce 1.

**Tabulka 1:** Limitní koncentrace vybraných parametrů dle nařízení vlády č. 401/2015 Sb.

Sledovaný parametr	Limitní koncentrace [mg/l]
CHSK <sub>Cr</sub>	300
BSK <sub>5</sub>	50
RAS	2000
AOX	5

Další zákon týkající se vypouštění odpadních vod s obsahem azobarviv je tzv. vodní zákon, tedy zákon č. 254/2001 Sb. Dle zásady „znečišťovatel platí“ jsou v tomto zákoně ustanoveny povinnosti poplatníka, tedy znečišťovatele, ke sledování složení vypouštěných vod a úhradě poplatků při překročení stanoveného množství či koncentrace vybraných parametrů. Tyto parametry jsou spolu s jejich hraničními hodnotami množství a koncentrace uvedeny v tabulce B.2. přílohy č. 2 tohoto zákona [26].

## **1.2. Vybrané metody odstraňování kyselých azobarviv z odpadních vod**

Odstranění kyselých azobarviv z odpadních vod představuje vzhledem k jejich vysoké stabilitě a odolnosti významnou výzvu, která je předmětem mnoha studií. Azobarviva lze z vody odstraňovat mnoha různými metodami, nicméně jejich účinnost a efektivita se značně liší v závislosti na typu odstraňovaného barviva. V praxi je proto obvykle používáno pouze několik ověřených metod, dostatečně robustních na záchyt většiny azobarviv. Mezi tyto metody patří například koagulace a flokulace, adsorpce, využití membránových procesů, chemická oxidace či biodegradace [27; 28; 29]. Tyto metody jsou blíže popsány v mé bakalářské práci [5]. V následujících podkapitolách jsou specifikovány metody, které byly vybrány pro jejich vysokou účinnost a jednoduchost aplikace, a byly testovány k odstraňování azobarviv v experimentální části. Patří mezi ně srážení ve formě iontových párů, aplikace koagulačních činidel a ozonizace.

### **1.2.1. Iontová výměna**

Jedním z moderních přístupů k odstraňování kyselých azobarviv z odpadních vod je využití iontové výměny. Tímto pojmem je označována chemická reakce, při které dochází k výměně kationtů či aniontů dvou iontových sloučenin. V nejběžnějším uspořádání je jedna ze zúčastněných látek v pevném skupenství, tzv. iontoměnič (ionex), druhou pak tvoří ionty rozpuštěné látky v roztoku. Schopnost iontové výměny mají i některé syntetické látky v kapalném skupenství, označované jako iontové kapaliny. K výměně iontů dochází i u různých přírodních materiálů, například jílovitých hornin jako jsou bentonity či zeolity [30]. Tyto přírodní iontoměniče pomáhají v půdě udržovat rovnováhu pH a některých kationtů, například sodných či vápenatých [31].

#### **1.2.1.1. Iontoměniče**

Iontoměniče jsou tvořeny pevným skeletem, na který jsou navázány funkční (aktivní) skupiny schopné iontové výměny. Materiálem skeletu bývají obvykle různé druhy polymerů, typicky se jedná o iontové pryskyřice [32]. Iontoměniče mají nejčastěji podobu drobných kuliček o velikosti 0,15-0,3 mm, kterými se plní iontoměničové kolony. Při používání protéká kolonou zpracovávaná voda, kuličky ionexu bobtnají a stávají se porézními. Dochází k disociaci funkčních skupin a výměně původních iontů za separované ionty z upravované vody. Jakmile jsou všechny původně vázané ionty nahrazeny a iontoměnič již nemá kapacitu k zachycování dalších iontů, přestává být funkční a je třeba jej regenerovat. Během regenerace je do kolony přiveden roztok o vysoké koncentraci původních iontů, které

vytěsňují dříve navázané ionty z upravované vody a uvolňují je do regeneračního roztoku. Pro dosažení kontinuálního procesu čištění či úpravy vody je vždy nutné provozovat iontovou výměnu alespoň ve dvou kolonách, z nichž je jedna aktivně používána a druhá se mezitím regeneruje [32; 33].

Výhodami iontové výměny jsou vysoká efektivita procesu a selektivita zachycovaných iontů, která je dosažena volbou vhodného typu ionexové pryskyřice a nahrazovaných iontů. Z ekonomického hlediska je tato metoda výhodná zejména pro velkokapacitní provoz, při kterém je vyžadován velký objem vysoce čisté vody. S tím souvisí také možnost regenerace ionexu, která umožňuje jeho používání i po dobu několika let. Nevýhodami jsou pak vysoké pořizovací náklady a náročnost na údržbu spojená s častým regenerováním iontoměníčů. Použití pevných iontoměníčů je také málo efektivní pro zachyt organických látek, a z principu touto metodou nelze účinně odstranit mikroorganismy. Další nevýhodou je obtížné nakládání s použitými regeneračními roztoky, obsahujícími zpětně uvolněné nežádoucí ionty, či ionexovými pryskyřicemi po skončení jejich životnosti [34].

V praxi jsou iontoměníče nejčastěji využívány k separaci specifických anorganických iontů z vodných roztoků. V domácnosti se můžeme s ionexy setkat ve vodních filtrech, jejichž účelem je změkčovat vodu, tedy vyměňovat sodné kationty za vápenaté a hořečnaté, a předcházet tak vzniku vodního kamene. V metalurgii je iontová výměna používána k zachycení zlata, stříbra, mědi, uranu a dalších cenných prvků z odpadních vod. V elektrotechnickém průmyslu se pomocí iontoměníčů vyrábí ultračistá voda, své využití nachází i v medicínských oborech nebo analytické chemii [30; 35].

K separaci kyselých azobarviv z vody lze použít iontoměníče v anexovém cyklu. K interakci mezi bazickým iontoměníčem a molekulou barviva dochází v důsledku přítomnosti sulfoskupiny, která obsahuje iontovou vazbu mezi aniontem sulfonové kyseliny a sodným kationtem. Z tohoto důvodu vykazují azobarviva s vyšším počtem sulfoskupin ve struktuře silnější interakci s anexovými iontoměníči [36]. Wawrzkieviczová s Kucharczykovou zkoumali ve své studii účinnost separace kyselých azobarviv Direct Red 23 a Direct Orange 26 pomocí slabě bazického anexu Amberlyst A21. Za použití Langmuirovy izotermy byla kapacita anexu pro první barvivo vypočítána na 285,6 mg/g, v případě druhého barviva pak 271,1 mg/g [37]. Greluková a Hubicki ve své studii použili k zachycení azobarviva Acid Orange 7 silně bazický anex Amberlite IRA-958, kapacita anexu v této studii činila 1,37 g/g [38]. V obou zmíněných studiích byly provedeny pokusy

o desorpci navázaného barviva. V první studii byly k regeneraci použity 1M HCl, 1M NaOH a 1M NaCl ve vodném roztoku či 50% roztoku methanolu. Nejlepšího výsledku bylo dosaženo při použití 1M NaOH v 50% roztoku methanolu, a to 6,3 % pro azobarvivo Direct Orange 26 a 5,8 % v případě azobarviva Direct Red 23. Ve studii Grelukové a Hubickiho nejlepší výsledek desorpce poskytoval roztok 1M HCl v 50% roztoku methanolu. Z výsledků těchto studií tak vyplývá, že mezi azobarvivy a bazickými iontoměníči vzniká velmi silná vazba, která ovšem představuje zásadní překážku pro následnou regeneraci iontoměníče.

### 1.2.1.2. Iontové kapaliny

Schopnost výměny iontů nemají pouze pevné látky, ale i některé kapaliny, tzv. iontové kapaliny. Jedná se o iontové sloučeniny s organickým kationtem, například amoniiovým, imidazolovým či pyridinovým, a anorganickým či jiným organickým aniontem [39]. Kromě iontové vazby se také dle obecně přijímané definice musí jednat o sloučeniny s bodem tání nižším než 100 °C. První iontová kapalina byla připravena již na počátku minulého století, nicméně širší pozornosti se této skupině látek dostává až v posledních dvou desetiletích, což lze pozorovat na rapidně narůstajícím počtu vědeckých prací s tímto tématem [40]. To má své opodstatnění vzhledem k jejich uplatnění v průmyslových výrobcích jako netěkavá, nehořlavá, recyklovatelná a tím pádem ekologičtější náhrada mnoha rozpouštědel. Dále nachází iontové kapaliny využití jako katalyzátory chemických reakcí, extrakční činidla, aditiva léků či potravin nebo jako elektrolyty v elektrochemickém průmyslu [41].

Sílu interakce mezi kationtem a aniontem lze vyjádřit pomocí vazebné energie, jinak uváděné také jako střední entalpie vazby. Ta je souhrnem všech dílčích interakcí mezi kationtem a aniontem a představuje energii, která se uvolní při sloučení specifického množství obou reagujících iontů. Zároveň se jedná o množství energie, které je potřebné k rozštěpení dané vazby. Jednotkou vazebné energie je  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [42]. Anorganické ionty jsou zpravidla málo objemné, při vzniku iontové vazby se dostávají blízko sebe a vznikající vazba je tak obvykle velmi silná. Organický kationt (v některých případech i aniont) iontových kapalin je zpravidla mnohem objemnější, často nesymetrický s rozptýleným nábojem. Při interakci s opačně nabitým iontem je tak vzdálenost mezi ionty v důsledku velkého objemu a rozprostřeného náboje kationtu (případně i aniontu) vyšší, a celková vazebná energie je tak v porovnání s anorganickými iontovými páry nižší. To je patrné i z tabulky 2,

**Tabulka 2:** Vazebná energie sodných solí a vybraných iontových kapalin v kJ.mol<sup>-1</sup> [43], upraveno autorem

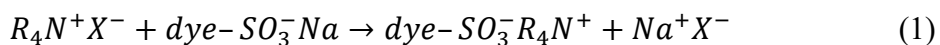
	<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>Bmim<sup>+</sup></b>	<b>Bmpyr<sup>+</sup></b>
<b>Cl<sup>-</sup></b>	-551	-413	-391
<b>Br<sup>-</sup></b>	-529	-396	-373
<b>BF<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	-516	-380	-366
<b>NTf<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	-491	-329	-283

Pozn.: Bmim: 1-butyl-3-methylimidazolium, Bmpyr: 1-butyl-1-methylpyrrolidinium, NTf<sub>2</sub>: bis(trifluormethansulfonyl)amid

ve které jsou porovnávány vazebné energie mezi ionty sodných solí a iontových kapalin složených z různých kombinací dvou organických kationtů a třech anorganických či jednoho organického aniontu. V případě, že kationt i aniont iontové kapaliny jsou oba organické, může vedle iontové vazby docházet k dalším interakcím mezi oběma ionty, jako jsou například Van der Waalsovy síly nebo vznik vodíkových můstků. Tyto interakce mírně zvyšují celkovou vazebnou energii, nicméně v porovnání s vazebnou energií iontové vazby jde o zanedbatelný přírůstek [43].

Ve své studii se Naert, Rabaey a Stevens domnívají, že právě nárůst vazebné energie je hybnou silou iontové výměny. Dle jejich hypotézy k iontové výměně dojde v případě, kdy kationt jedné iontové sloučeniny a aniont druhé iontové sloučeniny spolu vytvoří iontový pár o vyšší vazebné energii, než byla vazebná energie původních sloučenin. Zbývající ionty pak vytvoří druhý iontový pár [43]. Pokud tuto teorii aplikujeme na reakci mezi iontovou kapalinou (v tomto případě s anorganickým aniontem) a kyselým azobarvivem, bude iontová výměna probíhat následovným způsobem. Kyselé azobarvivo se nachází rozpuštěné v roztoku, jeho sulfonové skupiny jsou disociovány na sodný kationt a sulfonátový aniont. Po přidavku iontové kapaliny, například kvartérní amoniové soli s chloridovým aniontem, dochází k vzájemné interakci mezi sodným kationtem azobarviva a chloridovým aniontem kvartérní amoniové soli, a sulfonátovým aniontem azobarviva a kvartérním amoniovým kationtem. Přednostně by v tomto případě měl vznikat chlorid sodný, protože se jedná o dva anorganické ionty a jejich vazebná energie by tak měla být

velmi vysoká. Chlorid sodný je ovšem ve vodě velmi dobře rozpustný, proto oba ionty zůstávají rozpuštěné v roztoku. Naproti tomu při interakci sulfonátového aniontu s kvartérním amoniovým kationtem dochází k tvorbě sice slabší iontové vazby, než by bylo v případě chloridu sodného, nicméně za vzniku velmi objemného iontového páru s nízkou rozpustností. Zároveň je v jedné molekule kyselého azobarviva přítomno obvykle více sulfonových skupin, a dochází tedy k navázání hned několika kvartérních amoniových kationtů. Rozpustnost vznikajícího iontového páru pak klesá s rostoucím objemem navázaného kvartérního amoniového kationtu a vyšším počtem sulfoskupin v molekule azobarviva, na které se kationt může navázat [44]. Molární hmotnost vznikajících iontových párů se tak pohybuje řádově v tisících gramů na mol, a v ideálním případě dochází k jejich srážení. Iontovou výměnu lze v tomto případě popsat rovnicí 1.



Tuto metodu použili ve své studii Kamenická a Weidlich k izolaci iontového páru azobarviva Mordant Blue 9 a kvartérních amoniových solí hexadecyltrimethylamonium chlorid, benzyldimethylstearylamonium chlorid, Arquad 2HT, methyltrioktylamonium chlorid. Ionový pár byl vytvořen přidávkou dvojnásobku ekvimolárního množství kvartérní amoniové soli (z důvodu přítomnosti dvou sulfonových skupin v molekule azobarviva) k roztoku azobarviva o koncentraci 25mM a následným mícháním reakční směsi po dobu 60 minut. Ionový pár byl poté separován extrakcí do dichlormethanu, ten byl poté z extraktu oddestilován. Získaný odparek byl zvážen a na základě porovnání jeho hmotnosti s teoreticky vypočítanou hmotností odparku byl vypočítán výtěžek reakce. Ten činil 17,9 % pro hexadecyltrimethylamonium bromid, 82,4 % pro Arquad 2HT, 91,8 % pro benzyldimethylstearylamonium chlorid a 99 % pro methyltrioktylamonium chlorid [45].

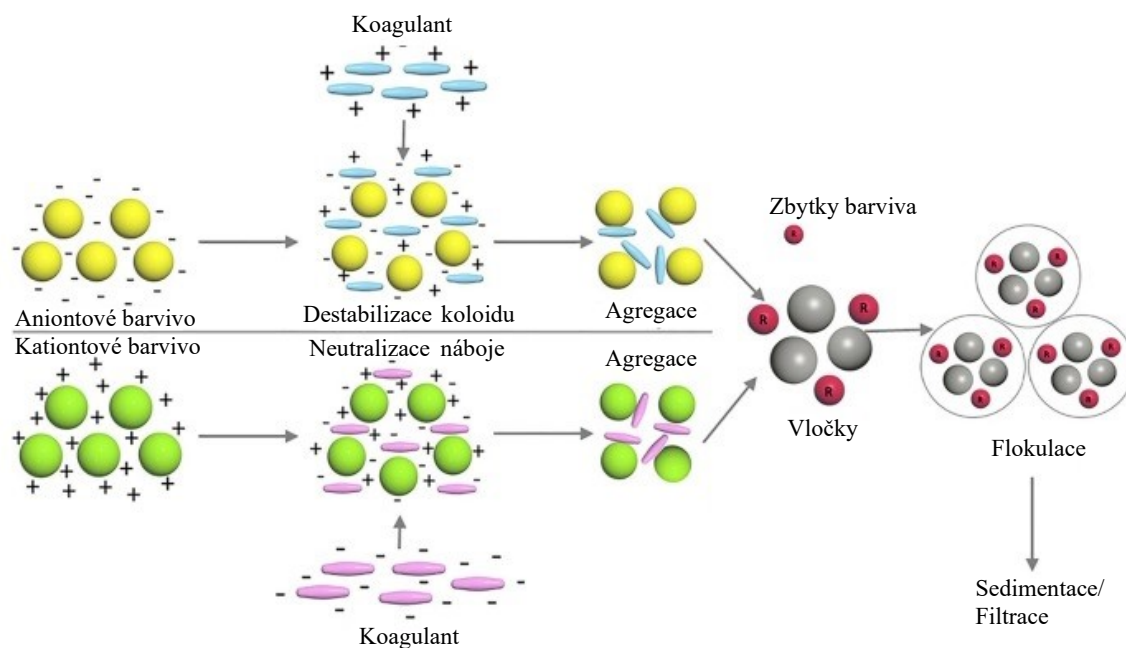
V další studii Kamenické, Švece a Weidliche bylo k separaci azobarviva Mordant Blue 9 použito osm různých kvartérních amoniových solí, z nichž bylo nejlepšího výsledku (koncentrace barviva byla měřena spektrofotometricky) dosaženo za použití trioctylmethylamonium chloridu, a to 99,9 %. Za zmínku stojí také dobré výsledky separace azobarviva za použití benzalkonium chloridu (82,1 %) a Luviqatu Mono LS (90 %), a to zvláště z důvodu nízké ceny těchto iontových kapalin, dobré dostupnosti a s tím souvisejícího potenciálního použití v průmyslovém měřítku. Výborného výsledku bylo dosaženo i za použití Aliquatu 336 (93,2 %), který je také dostupný, nicméně vzhledem k jeho nízké rozpustnosti ve vodě by jeho použití v průmyslu bylo komplikované [44].

Metodu srážení kyselých azobarviv objemným organickým kationtem ve směsi s anorganickým koagulantem předložili ve svém patentu Weidlich s Martínkovou v roce 2013. Ve své práci specifikují podmínky iontové výměny, jako je například přítomnost sulfonových skupin v molekule azobarviva či vlastnosti organického kationtu. Dále zmiňují význam přídatku anorganického koagulantu, kterým je snížit spotřebu iontové kapaliny a tím snížit provozní náklady. Zároveň má přídatek koagulantu změnit podobu sraženiny iontového páru azobarviva a iontové kapaliny ze špatně sedimentujících viskózních kapalin na dobře filtrovatelné sraženiny hydroxidu kovu příslušné anorganické soli s naadsorbovanými iontovými páry. Jako vhodné anorganické koagulanty uvádějí autoři síran hlinitý a síran železitý [46].

### **1.2.2. Koagulace a flokulace**

Koagulace a flokulace je široce rozšířená metoda k separaci koloidních a suspendovaných částic při čištění odpadních vod a úpravě pitné vody. Koloidní částice jsou ve vodě schopny samostatně setrávat pouze v případě, kdy je zabráněno jejich shlukování při srážkách, které by vedlo k tvorbě aglomerátů a srážení. Tomu zamezuje přítomnost elektrického náboje (obvykle záporného) na povrchu molekul, díky které jsou od sebe koloidní částice aktivně odpuzovány. Tento jev je označován jako stabilita systému a je měřitelný pomocí tzv. zeta potenciálu. Metoda koagulace spočívá ve snížení povrchového náboje částic přídatkem koagulačního činidla s opačným nábojem, než je na povrchu koloidů, což vede k destabilizaci systému a agregaci částic. Následně probíhá flokulace, během které se vzniklé agregáty částic dále shlukují za tvorby objemných aglomerátů, typicky označovaných jako vločky. Ty jsou následně z vod odstraněny separačními metodami jako například sedimentací, filtrací či flotací [47]. Schéma celého procesu je zobrazena na obrázku 3.

Pro dosažení nejvyšší účinnosti separace určitých koloidů je nutný výběr vhodného koagulantu či jejich kombinace, stanovení jeho dávky a znalost pH, při kterém probíhá koagulace nejlépe. Tyto informace jsou obvykle ověřovány experimentálně. Z anorganických koagulantů se nejčastěji používají síran hlinitý, chlorid hlinitý, síran železitý nebo chlorid železitý, z organických pak různé polymerní sloučeniny s ionizovatelnými skupinami (polyelektrolyty) nebo bez nich (neionogenní) [48].



**Obrázek 3:** Proces koagulace a flokulace [50], upraveno autorem

Ve studii Lua, Lianga a Hua bylo zjišťováno optimální množství vybraných anorganických koagulantů a hodnota pH pro separaci azobarviva Congo Red. Jako koagulanty byly použity síran hlinitý, síran železnatý a polymerní síran železitý. V případě aplikace síranu železnatého byla pozorována vyšší účinnost separace azobarviva s rostoucí hodnotou pH a množstvím aplikovaného koagulantu. Nejvyšší účinnost separace (96,14 %) byla zjištěna při dávce koagulantu 159,64 mg na 1 litr roztoku azobarviva o koncentraci 50,24 mg/l a pH 10. Při použití síranu hlinitého jako koagulantu byla zjištěna optimální hodnota pH 8,3 při dávce koagulantu 80 mg na 1 litr roztoku azobarviva o koncentraci 187,92 mg/l za dosažení účinnosti separace 84,37 %. Ve třetí sérii experimentů za použití polymerního síranu železnatého byl pozorován velmi malý vliv pH na účinnost separace, která mírně klesala s rostoucí hodnotou pH. Nejvyššího účinku odstranění pak bylo dosaženo při pH 6,35 a dávce koagulantu 141,66 mg na 1 litr roztoku azobarviva o koncentraci 77,82 mg/l, a to 98,28 % [49].

Mcyotto a spol. se ve své rozsáhlé studii zabývali vlivem struktury barviv na účinnost koagulace. V rámci experimentů testovali použití sedmi koagulantů (síranu hlinitého, chloridu hlinitého, chloridu železnatého, chloridu hořečnatého, polymerního chloridu hlinitého, kationtového polyakrylamidu a aniontového polyakrylamidu) na dvacet tři různých barviv, z čehož se v šestnácti případech jednalo o azobarvivo. Cílem studie bylo zjistit, zda existuje korelace mezi strukturou barviva, přesněji řečeno přítomností

specifických auxochromních skupin, a efektivitou koagulace. U disperzních azobarviv obsahujících hydroxylové a chloridové skupiny dosáhl nejvyšší účinnosti chlorid hořečnatý, a to s účinností vyšší než 93 % u čtyř různých barviv této skupiny. Reaktivní barviva se sulfonovými, chloridovými a primárními aminovými skupinami byla nejlépe separována polymerním chloridem hlinitým, při jehož aplikaci byla účinnost u čtyř testovaných barviv této skupiny vyšší než 90 %. V případě bazických barviv, která obsahují kladný náboj, by z principu metody nemělo být efektivní použití koagulantů s kladným nábojem. To bylo potvrzeno i v rámci této studie, kde účinnost koagulace tohoto typu barviv byla mnohem vyšší za použití aniontového polyamidu než ostatních kladně nabitých koagulantů. Kromě určení optimálních kombinací barviv a koagulantů studie přinesla i obecné poznatky o vlivu auxochromních skupin na účinnost koagulace. Bylo například zjištěno, že účinnost narůstá s vyšším počtem polárních skupin a klesá s vyšším počtem hydrofilních skupin. Koagulace je také ovlivněna přítomností a počtem nabitých funkčních skupin, jako jsou primární a sekundární aminové skupiny nebo sulfonové skupiny. Závěrem studie doporučuje zohlednit chemickou strukturu separovaného barviva při výběru vhodného koagulačního činidla [50].

### **1.2.3. Oxidace vzdušným kyslíkem a ozonem**

Nejjednodušším způsobem oxidace organických látek, a tedy i azobarviv, je pomocí kyslíku. Pro tento účel lze použít čistý plynný kyslík nebo okolní vzduch, který je sice volně dostupný, ovšem obsah kyslíku v něm je pouze přibližně 21 %. Oxidace organických látek ve vodě kyslíkem se označuje jako mokrá oxidace. Tento proces se provádí v reaktorech za zvýšené teploty (125-320 °C) a tlaku (0,5-20 MPa), kde je do přiváděné znečištěné vody pomocí kompresoru dispergován kyslík. Vlivem vysokého tlaku v reaktoru dochází k jeho snadnějšímu rozpouštění ve vodě a vlivem zvýšené teploty následné oxidaci organických látek. Oxidace může probíhat do celkové mineralizace či pouze částečně pro zvýšení biodegradability znečištěných vod. Odplyny z reaktoru jsou obvykle vedeny do adsorbéru, kde dochází k záchytu organických látek unášených proudem plynu z reaktoru. Pořizovací náklady systému na mokrou oxidaci jsou oproti ostatním metodám zpracování odpadních vod relativně vysoké, nicméně samotný provoz je ekonomicky nenáročný. Hlavní provozním nákladem je spotřeba energií spojená s ohřevem odpadní vody a provozem vysokotlakého čerpadla a kompresoru. Tyto náklady lze dále snížit využitím tepelných výměníků, vhodných katalyzátorů a použitím čistého místo vzdušného kyslíku [51].

Ozonizace je metoda využívaná k čištění odpadních vod či úpravě pitných vod. Jejím principem je využití silných oxidačních účinků molekuly ozonu, která se díky své nízké stabilitě rychle rozkládá za vzniku kyslíku. Ozon reaguje přednostně s molekulami obsahujícími vícenásobné vazby [32]. V kontextu čištění odpadních vod se ozonizace se běžně používá k destrukci obtížně biologicky odbouratelných organických látek. V průmyslu se ozonizace často používá v kombinaci s biologickým čištěním. Kompletní mineralizace ozonem by totiž byla velmi nákladná, proto se ozon používá k rozkladu obtížně biodegradabilních látek na jednodušší látky, které lze dále degradovat v biologické čistírně odpadních vod [52]. Ozon je vyráběn v ozonizátorech pomocí tichého elektrického výboje. Vzduch zbavený vlhkosti je veden skrz silné elektrické pole, ve kterém dochází k rozpadu části dvouatomových molekul kyslíku a vzniku ozonu. Ten je dále dispergován do čištěné vody, kde oxiduje organické látky. Vzhledem k toxicitě ozonu jsou ozonizační jednotky často vybaveny i destruktozem nezreagovaného ozonu, ve kterém se ozon katalyticky převádí zpět na molekulární kyslík [32].

Ve studii Wu a Wanga byl ozon použit k degradaci azobarviva Reactive black 5. Čas ozonizace byl nastaven na 30 minut, protože dle experimentů neměla delší doba ozonizace zásadní vliv na snížení měřených parametrů, kterými BSK<sub>5</sub> a CHSK. Dále byl vypočítán poměr těchto parametrů, který sloužil jako ukazatel zlepšení biologické odbouratelnosti. Produkce ozonu byla nastavena na 26,1 mg/l a průtok vzduchu na 0,52 l/min. Při ozonizaci 0,5 l modelového roztoku Reactive Black 5 o koncentraci 0,2 g/l byl parametr CHSK snížen o 86,5 % a poměr BOD<sub>5</sub>/CHSK vzrostl 66krát (z 0,027 na 1,793). V případě počáteční koncentrace azobarviva 0,5 g/l pak hodnota parametru CHSK klesla o 69,3 % a poměr vzrostl 26,8krát, a pro roztok o koncentraci 2 g/l činila hodnota poklesu pouze 26,6 % a poměr vzrostl pouze 10,9krát [52].

Quaff, Venkatesh a Venkatesh zkoumali ve své studii vliv aplikace fosfátového pufru na účinnost odbarvení roztoku azobarviva Reactive Black 5. Doba ozonizace byla stanovena na 25 minut, koncentrace azobarviva činila 1,5 g/l. Během prvního experimentu, kde byl ozonizován roztok azobarviva bez přídavku fosfátového pufru, klesla během prvních 10 minut hodnota pH z původních 10,13 na 4 a po ukončení experimentu činila 3,30. Účinnost odbarvení byla stanovena na 94 %. Ve druhém případě byl k roztoku azobarviva přidán fosfátový pufr a pH činilo 6,70 po celou dobu experimentu. Účinnost odbarvení v tomto případě byla 76 %. Za povšimnutí stojí také průběh obou experimentů. Zatímco

v experimentu bez přídavku pufru došlo k degradaci většiny azobarviva (cca 75 %) během prvních deseti minut, v případě experimentu s přídavkem pufru byl průběh odstranění takřka lineární od začátku experimentu až do jeho ukončení. To vypovídá o lepším průběhu ozonizace v alkalickém prostředí, nicméně aplikace ozonu hodnotu pH snižuje [53].

## 2. Cíle práce

Hlavním cílem práce bylo najít jednoduchý a účinný způsob odstranění kyselých azobarviv RO12 a DY28 z vodných roztoků. Obě testovaná azobarviva mají rozdílnou strukturu a chemické vlastnosti (např. srážení při různém pH), a tedy se liší i účinnost jejich separace různými metodami. Jedním z testovaných způsobů separace azobarviv z jejich vodných roztoků je přidavek vybraných kvartérních amoniových solí. Ty, jak je blíže popsáno v teoretické části, by měly vytvořit s rozpuštěným kyselým azobarvivem iontový pár, který se z roztoku může vyloučit v podobě sraženiny. Jedním z cílů tak bylo najít z množství dostupných kvartérních amoniových solí ty sloučeniny, které poskytují dobré výsledky při separaci obou testovaných azobarviv a jsou vhodné pro praktické využití vzhledem k jejich ceně či jiným aspektům jejich používání. Dalším krokem pak je optimalizovat potřebnou dávku kvartérních amoniových solí vzhledem k množství azobarviva ve vodě tak, aby byl zachován jejich vysoký účinek a zároveň bylo co nejlépe zamezeno sekundárnímu znečištění vyčištěných vod použitým činidlem.

Obdobná reakce jako v případě použití kvartérních amoniových solí může nastat i mezi azobarvivem a protonovaným terciárním aminem v silně kyselém prostředí. Vlivem přítomnosti silné kyseliny dojde k naprotonování dusíku aminu za vzniku terciárních amoniových solí s obecným vzorcem  $R_3NH^+X^-$ . Tato sloučenina se strukturně velmi podobá kvartérním amoniovým solím. Cílem je zjistit, zda lze pomocí terciárních amoniových solí vytvořených z testovaných terciárních aminů srážet z roztoku azobarviva RO12 a DY28 stejně jako pomocí kvartérních amoniových solí.

Dalším cílem bylo otestovat metodu separace kyselých azobarviv z vodných roztoků působením vybraných anorganických koagulantů a srovnat její účinnost s dalšími testovanými způsoby. Tato metoda je běžně využívána v praxi k čištění vod od odpadních látek různého charakteru či k úpravě pitné vody, viz kapitola 1.2.3.

Posledním cílem práce bylo srovnat účinnost odstraňování studovaných kyselých azobarviv z modelových vodných roztoků působením ozonizace. Jedná se o je často využívanou metodu k odbourávání organických látek v odpadních vodách a tím spojeného snižování parametrů CHSK, BSK a TOC.

### **3. Experimentální část**

#### **3.1. Seznam použitých pomůcek a přístrojů**

##### **Pomůcky**

Kulaté baňky (250 ml), kádinky (25 ml, 100 ml, 500 ml, 1 l), odměrné válce, pipety (1 ml, 2 ml, 5 ml, 10 ml), pipetovací balonek, Erlenmeyerovy baňky (500 ml), skleněné nálevky, filtrační papír, plastová lžička, skleněné kyvety, elektromagnetické míchadlo, magnetická míchadélka (vejčitá a tyčinková), nástavec Starfish

##### **Přístroje**

Laboratorní váhy Kern PNJ 600-3

Spektrofotometr – Hach Lange DR1900

Spektrofotometr – Hach Lange DR2800

Spektrofotometr – Spectroquant Prove 300

Mineralizační termostat – Hach Lange LT200

Ozonizátor PROFIZON X

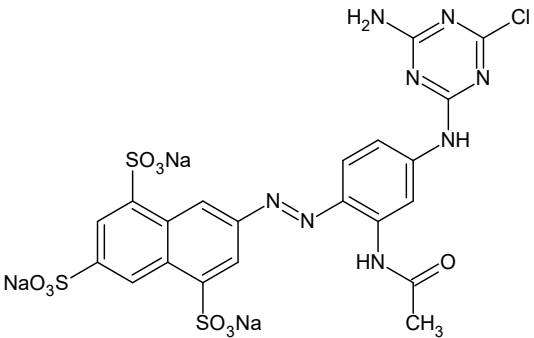
### 3.2. Seznam použitých chemikálií

- Ostazinová žluť H-R (Synthesia a.s.)
- Saturnová žluť LFF 200 (Synthesia a.s.)
- 50%  $\Theta$  benzalkonium chloridu (Sigma-Aldrich s.r.o.)
- Methyltrioktylamonium chlorid (Sigma-Aldrich s.r.o.)
- Aliquat 336 (Merck Schuchardt OHG)
- Didecyldimethylamonium chlorid (Sigma-Aldrich s.r.o.)
- 20%  $\Theta$  poly(diallyldimethylamonium) chlorid (Sigma-Aldrich)
- Hexamethonium bromid (Alfa Aesar)
- Tetrabutylamonium bromid (Sigma-Aldrich s.r.o.)
- Trioktylamin (Fluka Analytical)
- N-methyldicyklohexylamin (BorsodChem MCHZ s.r.o.)
- Trihexylamin (Sigma-Aldrich s.r.o.)
- $\text{AlCl}_3$  (Lachema a.s.)
- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  (Lachema a.s.)
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (Lach-Ner s.r.o.)
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (Lachema a.s.)
- 40%  $\Theta$   $\text{FeCl}_3$  (PPD Chemicals s.r.o.)
- $\text{MgSO}_4$  (Lach-Ner s.r.o.)
- $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (Lachema a.s.)
- 35%  $\text{HCl}$  (Penta s.r.o.)
- 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Penta s.r.o.)
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Lach-Ner s.r.o.)
- $\text{NaHCO}_3$  (Lach-Ner s.r.o.)
- Kyvetové testy LCK 514 (100–2000 mg  $\text{O}_2/\text{L}$ ) (Hach Lange, Praha)

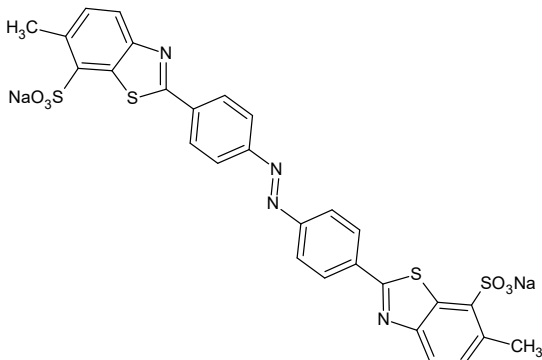
### 3.3. Specifikace testovaných azobarviv

V rámci experimentální části byly používány 2 vzorky azobarviv (Ostazinová žluť H-R, Saturnová žluť LFF 200), které byly obdrženy v práškové formě. Základní charakteristika obou používaných barviv je uvedena v tabulkách 3 a 4.

**Tabulka 3:** Charakteristika azobarviva Reaktivní žluť H-R (RO12)

<b>Český název</b>	Ostazinová žluť H-R
<b>Anglický název</b>	Reactive orange 12
<b>CAS</b>	70161-14-7
<b>Chemická třída</b>	Reaktivní azobarvivo
<b>Molární hmotnost</b>	739 g/mol
<b>CHSK<sub>Cr</sub></b> (roztok o koncentraci 1 g/l)	415 mg/l
<b>TOC</b> (roztok o koncentraci 1 g/l)	173,5 mg/l
<b>Chemická struktura</b>	

**Tabulka 4:** Charakteristika azobarviva Saturnová žlut' LFF (DY28)

<b>Český název</b>	Saturnová žlut' LFF 200
<b>Anglický název</b>	Direct yellow 28
<b>CAS</b>	10114-47-3
<b>Chemická třída</b>	Přímé azobarvivo
<b>Molární hmotnost</b>	680,7 g/mol
<b>CHSK<sub>Cr</sub> (roztok o koncentraci 1 g/l)</b>	1148 mg/l
<b>TOC (roztok o koncentraci 1 g/l)</b>	347,4 mg/l
<b>Chemická struktura</b>	

### 3.4. Příprava zásobních roztoků a směsí

#### Zásobní roztok Ostazinové žluti H-R (RO12)

Do kádinky o objemu 500 ml bylo pomocí odměrného válce odměřeno 250 ml vody a vloženo tyčinkové míchadélko. Kádinka byla umístěna na elektromagnetické míchadlo, rychlost míchání byla nastavena na 400 ot./min. Na laboratorních váhách byl odvážen 1 g vzorku barviva Ostazinové žluti H-R a po malých částech byl rozpouštěn v kádince tak, aby se zamezilo vzniku hrudek. Vzniklý roztok byl převeden do zásobní lahve. Kádinka byla následně vypláchnuta 3x250 ml vody, která byla poté převedena do zásobní lahve na celkový objem 1 l. Zásobní láhev byla následně důkladně promíchána a ponechána 1 týden odstát. Poté byla před dalším použitím proměřena absorbance roztoku při 416 nm (viz kapitola 3.6.1), která činila **19,4**, a stanoveno  $CHSK_{Cr}$ , které činilo **415 mg/l**. Dále byla stanovena i hodnota TOC tohoto roztoku (viz kapitola 3.5.2.), která činila **173,5 mg/l**.

#### Zásobní roztok Saturnové žluti LFF 200 (DY28)

Zásobní roztok Saturnové žluti LFF 200 byl připraven stejným postupem jako zásobní roztok Ostazinové žluti H-R. Absorbance tohoto modelového roztoku při 395 nm (viz kapitola 3.6.1, Stanovení koncentrace barviva pomocí spektrofotometrie) činila **40,7**,  $CHSK_{Cr}$  pak **1148 mg/l**. Dále byla stanovena i hodnota TOC tohoto roztoku (viz kapitola 3.5.2. Stanovení koncentrace azobarviv pomocí TOC), která činila **347,4 mg/l**.

#### Zásobní roztok uhličitanového pufru

Do kádinky o objemu 1 l bylo odváženo 16,8 g  $NaHCO_3$  a 57,2 g  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  a následně pomocí odměrného válce přidáno 500 ml vody. Směs byla pomocí elektromagnetického míchadla míchána do rozpuštění obou látek a pomocí odměrného válce doplněna na objem 1 l. Následně byl vzniklý roztok přefiltrován přes filtrační papír do připravené předlohy a poté převeden do zásobní lahve. Koncentrace obou látek v pufrčním roztoku činila 0,2 mol/l. Před převedením do zásobní lahve byla změřena hodnota pH, která činila 9,9.

### **Zásobní roztok 0,1M HCl**

Do kádinky o objemu 1000 ml bylo odměřeno 500 ml vody a následně v digestoři opatrně napipetováno 8,83 ml 35% kyseliny chlorovodíkové. Po rozmíchání byl vzniklý roztok převeden do odměrného válce a doplněn vodou do celkového objemu 1 l. Připravený roztok o koncentraci 0,1 mol/l byl poté převeden do zásobní lahve.

### **Zásobní roztoky 0,1M anorganických koagulantů**

Do kádinky o objemu 250 ml bylo odváženo či odpipetováno vypočítané množství koagulantu (6,67 g  $\text{AlCl}_3$ ; 33,32 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ; 13,90 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ; 20 g  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 14,48 ml 40%  $\text{FeCl}_3$ ; 6,02 g  $\text{MgSO}_4$ ; 5,55 g  $\text{CaCl}_2$ ) a následně přidáno 250 ml destilované vody. Kádinka byla umístěna na elektromagnetické míchadlo a míchána do rozpuštění látky. V případě přítomnosti zákalu byl roztok přefiltrován přes filtrační papír. Dále byl roztok převeden do odměrného válce, doplněn na objem 500 ml a převeden do označené zásobní lahve. Všechny roztoky připravené tímto postupem měly koncentraci koagulantu 0,1 mol/l.

### **Směsi BKC-AL-1 a BKC-AL-2**

Do 100ml kádinky bylo odváženo 17,73 g 50%  $\text{FeCl}_3$  benzalkonium chloridu. Do druhé 100ml bylo odváženo vypočítané množství dekahydrátu síranu hlinitého (8,331 g pro BKC-AL-1; 33,324 g pro BKC-AL-2) a rozpuštěno v 50 ml destilované vody. Takto připravený roztok síranu hlinitého byl následně přefiltrován přes filtrační papír do kádinky s naváženým benzalkonium chloridem. Do směsi bylo následně vloženo míchadélko, kádinka byla umístěna na elektromagnetické míchadlo a směs byla při nízkých otáčkách promíchána (aby nedocházelo k pění). Po promíchání byla směs převedena do odměrného válce, doplněna na 100 ml a přelita do zásobní lahve. Koncentrace benzalkonium chloridu v obou směsích byla 0,25 mol/l. Koncentrace síranu hlinitého ve směsi BKC-AL-1 byla 0,125 mol/l, ve směsi BKC-AL-2 pak 0,5 mol/l.

### **Směsi PDM-AL-1 a PDM-AL-2**

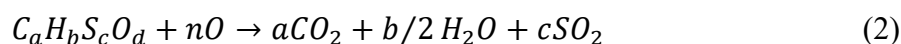
Do 100ml kádinky bylo odváženo 20,188 g 20%  $\Theta$  polyDADMAC. Do druhé 100ml bylo odváženo vypočítané množství dekahydrátu síranu hlinitého (8,331 g pro BKC-AL-1; 33,324 g pro BKC-AL-2) a rozpuštěno v 50 ml destilované vody. Takto připravený roztok síranu hlinitého byl následně přefiltrován přes filtrační papír do kádinky s naváženým roztokem polyDADMAC. Do směsi bylo následně vloženo míchadélko, kádinka byla umístěna na elektromagnetické míchadlo a směs byla při nízkých otáčkách promíchána (aby nedocházelo k pěnění). Po promíchání byla směs převedena do odměrného válce, doplněna na 100 ml a přelita do zásobní lahve. Koncentrace polyDADMAC v obou směsích byla 0,25 mol/l. Koncentrace síranu hlinitého ve směsi PDM-AL-1 byla 0,125 mol/l, ve směsi PDM-AL-2 pak 0,5 mol/l.

### 3.5. Stanovení koncentrace azobarviva ve vzorku

Bylo předpokládáno, že vzorky azobarviv používané při experimentální části byly vyrobeny procesem vysolování, a tedy obsahují neznámé procento anorganických solí. Kromě toho, mnoho průmyslově vyráběných barviv je ředěno anorganickými solemi tak, aby bylo před expedicí dosaženo požadované koncentrace v produktu. Z těchto důvodů bylo pro výpočet násad experimentů nutné stanovit obsah barviva ve vzorcích.

#### 3.5.1. Stanovení koncentrace azobarviv srovnáním vypočteného TSK a změřeného $CHSK_{Cr}$

Nejrychlejším způsobem stanovení přibližného obsahu barviva ve vzorku je výpočet teoretické spotřeby kyslíku (TSK) a následné porovnání se zjištěnou hodnotou chemické spotřeby kyslíku. Toto stanovení poskytuje pouze orientační výsledek, protože vypočítaná teoretická spotřeba kyslíku je vždy vyšší než prakticky stanovená chemická spotřeba kyslíku. Přibližný obsah barviva ve vzorku byl vypočítán dle rovnic 2-5:



$$n = 2a + b/2 + 2c - d \quad (3)$$

$$TSK = \frac{m_{vzorek}}{M_{barvivo}} \times n \times Ar_O \quad (4)$$

$$w\% = \frac{CHSK_{Cr}}{TSK} \times 100 \quad (5)$$

$n$  = počet atomů kyslíku potřebných k oxidaci jedné molekuly barviva

$m_{vzorek}$  = hmotnost vzorku barviva v 1 litru roztoku

$M_{barvivo}$  = molární hmotnost barviva

$Ar_O$  = atomová relativní hmotnost kyslíku

$CHSK_{Cr}$  zásobního roztoku Ostazinové žluti H-R (RO12) bylo stanoveno pomocí kyvetového test LCK 514 a jeho hodnota činila 415 mg/l. Hodnota TSK byla vypočítána dle výše uvedené rovnice a její výsledek činil 974,3 mg/l. Pro vzorek Ostazinové žluti H-R byl pomocí výpočtu TSK stanoven obsah barviva na **42,60 %**.

V případě zásobního roztoku Saturnové žluti LFF200 (DY28) činila hodnota  $CHSK_{Cr}$  měřená kyvetovým testem LCK 514 1148 mg/l. Výpočtem byla zjištěna hodnota TSK 1575 mg/l. Obsah barviva ve vzorku Saturnové žluti byl tak stanoven na **72,90 %**.

### 3.5.2. Stanovení koncentrace azobarviv pomocí TOC

Pro přesnější stanovení obsahu barviva ve vzorku byla provedena analýza celkového organického uhlíku (TOC) v roztocích azobarviv o koncentraci 1 g/l. Touto metodou lze stanovit obsah organického uhlíku ve zkoumaném roztoku, a následně ho porovnat s teoretickou hodnotou TOC, která odpovídá 100% obsahu barviva ve vzorcích. Tak lze získat relativně přesný údaj o koncentraci barviva v roztoku. Oba zásobní roztoky byly nejprve naředěny demineralizovanou vodou v poměru 1:20 a následně analyzovány pomocí přístroje FORMACS. Kromě samotných zásobních roztoků bylo stanoveno TOC i demineralizované vody použité při ředění (během procesu demineralizace jsou používány iontoměniče, ze kterých se může uvolnit malé množství organických látek). Výsledné hodnoty byly vynásobeny koeficientem použitým při ředění a porovnány s vypočítanými hodnotami TOC. Stanovení TOC bylo kromě zásobních roztoků stanoveno i u některých filtrátů získaných během pozdějších experimentů.

Stanovená hodnota TOC pro zásobní roztok azobarviva RO12 činila 173,5 mg/l. Teoreticky vypočítaná hodnota odpovídala 341,2 mg/l. Obsah barviva ve vzorku Ostazinové žluti H-R zjištěný stanovením TOC odpovídal **50,8 %**.

Pro zásobní roztok azobarviva DY28 byla stanovena hodnota TOC 347,4 mg/l. Výpočtem byla zjištěna teoretická hodnota TOC 494 mg/l. Obsah barviva ve vzorku Saturnové žluti LFF200 zjištěný pomocí analýzy TOC byl stanoven na **70,3 %**.

Pro výpočty navážek reaktantů byly používány hodnoty koncentrace azobarviv stanovené pomocí TOC.

### 3.6. Analytické metody použité pro vyhodnocení experimentů

Pro vyhodnocení účinnosti experimentů bylo nutné stanovit koncentraci azobarviva na počátku a po ukončení experimentu. V rámci experimentální části bylo využito spektrofotometrického měření absorbance a stanovení chemické spotřeby kyslíku pomocí kyvetových testů.

#### 3.6.1. Stanovení koncentrace azobarviva pomocí spektrofotometrie

Koncentraci azobarviv v jejich vodném roztoku lze stanovit různými metodami. Velmi rychlou a spolehlivou metodou je spektrofotometrie, která je řazena mezi optické metody. Při této metodě je v roztocích měřena absorbance, tj. schopnost látek pohlcovat světelné záření při konkrétních vlnových délkách. Z Lambert-Beerova zákona (rovnice 6) vyplývá, že absorbance látky je přímo úměrná její koncentraci.

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (6)$$

A = absorbance

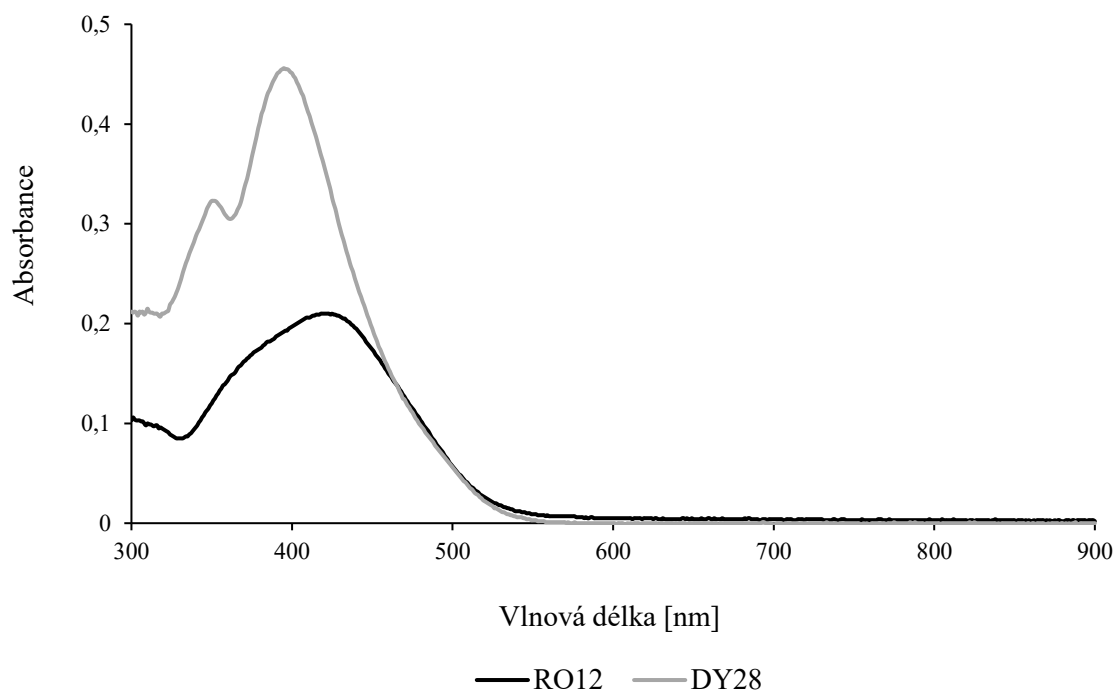
$\varepsilon$  = molární absorpční koeficient

l = délka absorpční vrstvy

c = koncentrace látky v roztoku

Aby naměřené hodnoty absorbance mohly být použity pro výpočet koncentrace barviva, je nutné absorbanci měřit pokaždé při stejné vlnové délce. Z principu Lambert-Beerova zákona nezáleží na hodnotě vlnové délky (za předpokladu že je neměnná), nicméně v praxi se absorbance měří v tzv. absorpčním maximu. Tímto pojmem je označována vlnová délka, při které je absorbance látky nejvyšší, tedy pohlcuje nejvíce světelného záření. Absorpční maximum lze stanovit proměřením celého absorpčního spektra. K tomu jsou používány přístroje zvané spektrofotometry. V případě, že je stanovována absorbance pouze jedné vlnové délky, jedná se o fotometry. Popis jednotlivých částí fotometru a jeho fungování je blíže popsáno v mé bakalářské práci [5].

Absorpční spektra roztoků azobarviv RO12 a DY28 o koncentraci 0,01 g/l byly proměřeny na přístroji Spectroquant Prove 300. Získaná spektra jsou zobrazena na obrázku 4. Absorpční maximum barviva RO12 bylo zjištěno při vlnové délce 416 nm, pro barvivo DY28 pak při 395 nm.



**Obrázek 4:** Absorpční spektra roztoků azobarviv RO12 a DY28 o koncentraci 0,01 g/l

V rámci vyhodnocení experimentů byla absorbance měřena na spektrofotometru Hach Lange DR1900. Při měření absorbance byl vzorek v případě potřeby zředěn v poměru 1:10 či 1:100 tak, aby výsledná hodnota vycházela v rozmezí 0,1-1. V případě potřeby ředění vzorku byl výsledek ihned vynásoben faktorem ředění. V případě, že vzorek určený k měření obsahoval zákal, který by rušil stanovení, byla provedena (či opakována) jeho filtrace přes filtrační papír. Pokud zákal opakovaně procházel filtrem, byl měřený roztok ponechán na pracovním stole v uzavřené nádobě, dokud nedošlo k usazení zákalu. Vzorek pro stanovení absorbance byl poté odebrán těsně pod hladinou roztoku. Vyhodnocení účinnosti poklesu absorbance bylo vypočítáno z rovnice 7.

$$\eta_A = 100 - \left( \frac{A_1}{A_0} \cdot 100 \right) \quad (7)$$

### 3.6.1.1. Vliv sorpce azobarviva na filtrační papír

Během experimentů byly pro separaci vzniklých sraženin používány skládané filtry z filtračního papíru. Protože testovaná azobarviva jsou určena k barvení celulóзовých materiálů a filtrační papír je z celulózy, dochází k obarvení filtru a tím pádem úbytku barviva ve filtrátu. Pro zjištění vlivu sorpce jednotlivých azobarviv na filtrační papír byly provedeny následující experimenty: 100 ml zásobních roztoků RO12 a DY28 bylo přefiltrováno přes skládaný filtr do připravené předlohy. U filtrátů byla změřena absorbance a  $CHSK_{Cr}$ , výsledky byly zaznamenány do tabulky 5 a porovnány s hodnotami naměřenými před filtrací. Experimenty byly označeny jako 2410JM1 pro RO12 a 0810JM1 pro DY28.

**Tabulka 5:** Vliv sorpce testovaných kyselých azobarviv na filtrační papír

Ozn.	Násada	$A_{max}$	$\eta_A$ [%]	$CHSK_{Cr}$ [mg/l]	$\eta_{CHSK}$ [%]
RO12	⊙ RO12	19,35	/	415	/
2410JM1	100 ml ⊙ RO12	19,1	<b>1,21</b>	388	<b>6,5</b>
DY28	⊙ DY28	40,7	/	1148	/
0810JM1	100 ml ⊙ DY28	37,2	<b>8,60</b>	1066	<b>7,14</b>

Z výsledků experimentů 2410JM1 a 0810JM1 vyplývá, že během filtrace dochází k sorpci azobarviva na filtrační papír, v případě obou barviv se jedná pouze o jednotky procent. Vzhledem ke stejnému postupu všech experimentů, při kterých byla reakční směs filtrována, nebylo s výslednými hodnotami dále počítáno.

### 3.6.2. Stanovení CHSK<sub>Cr</sub>

Jedním z parametrů, kterým lze hodnotit míru znečištění vod organickými látkami, je chemická spotřeba kyslíku. Tato metoda spočívá v určení množství kyslíku potřebného k oxidaci organických látek ve vodě. Samotná oxidace se provádí oxidačním činidlem, jeho spotřeba je poté přepočítána na odpovídající spotřebu kyslíku. Výsledná hodnota se udává jako hmotnost kyslíku na jeden litr vody.

V praxi se pro stanovení tohoto parametru používají dvě metody. Při manganistanové metodě se jako oxidační činidlo používá manganistan, který je redukován na manganatý iont. Tato varianta stanovení se používá pro vody s nízkým znečištěním, především pro pitné a povrchové vody. V případě vysokého stupně znečištění se provádí metoda dichromanová, při které dochází k oxidaci organických látek působením chromanového iontu, který se redukuje na chromitý iont. Tato metoda se používá ke stanovení CHSK v odpadních vodách. Vzhledem k povaze používaných chemikálií byla pro stanovení CHSK používána dichromanová metoda.

V rámci experimentální části byly pro stanovení CHSK<sub>Cr</sub> použity kyvetové testy LCK 514 firmy HACH (rozsah 100-2000 mg/l). Mechanismus tohoto stanovení spočívá ve změně barvy obsahu kyvety ze žluté na zelenomodrou v důsledku redukce Cr<sup>6+</sup> na Cr<sup>3+</sup>. Tato změna se dá kvantifikovat měřením absorbance roztoku. Kromě dichromanu draselného v roztoku kyseliny sírové obsahují kyvety síran stříbrný, který má funkci katalyzátoru, a síran rtuťnatý, který maskuje rušivé účinky chloridových iontů. Před použitím byl obsah kyvety důkladně protřepán a následně byl pomocí pipety nadávkováno do kyvety přesné množství vzorku, které v případě testu LCK 514 činilo 2 ml. Po uzavření byla kyveta opět protřepána (probíhající oxidace se projevovala okamžitým zahřátím kyvety) a následně umístěna do termostatu Hach Lange LT200, kde se byla kyveta vyhřívána na teplotu 148 °C po dobu 120 minut. Po provedení mineralizace a vychladnutí kyvet byly kyvety vyjmuty z termostatu a vyhodnoceny na spektrofotometru Hach Lange DR3900.

Účinnost odstranění CHSK<sub>Cr</sub> byla vypočítána dle rovnice 8, kde CHSK<sub>Cr1</sub> značí hodnotu měřeného vzorku a CHSK<sub>Cr0</sub> hodnotu zásobního roztoku.

$$\eta_{CSHK_{Cr}} = 100 - \left( \frac{CHSK_{Cr1}}{CHSK_{Cr0}} \cdot 100 \right) \quad (8)$$

### **3.7. Aplikace kvartérních amoniových solí**

V následující kapitole byly pro separaci kyselých azobarviv RO12 a DY28 testovány vybrané kvartérní amoniové sole. Nejprve byl zjišťován průběh reakce v kyselém, neutrálním a zásaditém prostředí, poté bylo testováno osm kvartérních amoniových solí pro srážení obou azobarviv v nadbytku amoniové soli. U činidel, pomocí kterých bylo dosaženo nejlepší separace azobarviv, byla dále provedena optimalizace jejich dávky.

#### **3.7.1. Testování vlivu pH na průběh experimentu**

V těchto dvou sériích experimentů byl testován vliv pH na tvorbu iontového páru mezi kvartérní amoniovou solí a jednotlivými azobarvivy. Do třech 250ml kádinek bylo odměřeno 90 ml roztoků testovaného barviva, a dále do první kádinky 10 ml 0,1M HCl, do druhé 10 ml vody a do třetí 10 ml uhličitanového pufru. V jednotlivých roztocích byla stanovena absorbance a pH, oba údaje byly zaznamenány do tabulky 6 pro roztok azobarviva RO12 a tabulky 7 pro roztok azobarviva DY28. Do tří kulatých 250ml baněk umístěných na Starfish nástavci bylo odváženo 1,6 g BKC a následně do každé baňky byl převeden jeden z připravených roztoků. Baňky byly umístěny do Starfish nástavce a míchány rychlostí 400 ot./min po dobu 30 minut. Jejich obsah byl následně zfiltrován a u filtrátu byla změřena absorbance, pH a  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ . Získané filtráty byly následně ponechány po dobu 1 týdnu v zakrytých Erlenmeyerových baňkách a po uplynutí stanovené doby byl jejich obsah opět zfiltrován a byla změřena absorbance a  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  (pouze v případě filtrátů azobarviva RO12) nově vzniklých filtrátů.

**Tabulka 6:** Výsledky experimentů testujících vliv pH na tvorbu iontového páru mezi kvartérní amoniovou solí a azobarvivem RO12

Ozn.	Násada	Před přidavkem BKC		Po přidavku BKC				Po přidavku BKC a 1 týdnu			Poznámka
		A <sub>max</sub>	pH	A <sub>max</sub>	η <sub>A</sub> [%]	pH	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	A <sub>max</sub>	η <sub>A</sub> [%]	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	
2111JM1	1,61 g 50% ⊙ BKC (2,27 mmol BKC) + 90 ml ⊙ RO12 (0,183 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml 0,1M HCl	15,2	2,5	15	<b>1,32</b>	3,1	9906	3,99	<b>73,79</b>	10182	Tvorba jemné sraženiny, filtrace provedena opakovaně
2111JM2	1,61 g 50% ⊙ BKC (2,27 mmol BKC) + 90 ml ⊙ RO12 (0,183 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml H <sub>2</sub> O	15,3	6	15,1	<b>1,31</b>	6,9	9853	2,20	<b>85,5</b>	10157	Tvorba vloček
2111JM3	1,62 g 50% ⊙ BKC (2,29 mmol BKC) + 90 ml ⊙ RO12 (0,183 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitanového pufru	14,2	10	2,19	<b>84,58</b>	9,7	9807	2,29	<b>83,87</b>	11013	Tvorba vloček

**Tabulka 7:** Výsledky experimentů testujících vliv pH na tvorbu iontového páru mezi kvartérní amoniovou solí a azobarvivem DY28

Ozn.	Násada	Před přidavkem BKC		Po přidavku BKC				Po přidavku BKC a 1 týdnu			Poznámka
		A <sub>max</sub>	pH	A <sub>max</sub>	η <sup>A</sup> [%]	pH	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	A <sub>max</sub>	η <sup>A</sup> [%]	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	
1510JM1	1,62 g 50% ⊙ BKC (2,29 mmol BKC) + 90 ml ⊙ DY28 (0,185 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml 0,1M HCl	35	2,2	8,32	<b>76,23</b>	2,2	2987	5,26	<b>84,97</b>		Tvorba velmi jemné sraženiny, filtrace provedena opakovaně
1510JM2	1,60 g 50% ⊙ BKC (2,26 mmol BKC) + 90 ml ⊙ DY28 (0,185 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml H <sub>2</sub> O	32,9	7,1	23,1	<b>29,79</b>	6,6	3313	5,72	<b>82,61</b>		Tvorba jemné sraženiny, filtrace provedena opakovaně
1510JM3	1,60 g 50% ⊙ BKC (2,26 mmol BKC) + 90 ml ⊙ DY28 (0,185 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitanového pufru	39,9	9,8	5,6	<b>85,96</b>	9,8	3288	5,6	<b>85,96</b>		Tvorba jemné sraženiny, filtrace provedena opakovaně

### **3.7.2. Separace kyselého azobarviva RO12 pomocí kvartérních amoniových solí**

V následujících experimentech byla testována účinnost vybraných kvartérních amoniových solí v prostředí uhličitanového pufru na srážení kyselého azobarviva RO12 z jeho vodného roztoku. Aplikované molární množství testovaných kvartérních amoniových solí se rovnalo 1,4násobku molárního množství azobarviva v roztoku vynásobeného počtem sulfoskupin v jeho molekule. Účinnost jednotlivých činidel byla stanovována měřením absorbance filtrátů a parametru  $CHSK_{Cr}$ .

#### **3.7.2.1. Testování kvartérních amoniových solí pro separaci azobarviva RO12**

Výsledky následujících experimentů jsou uvedeny v tabulce 8.

Pro ověření vlivu uhličitanového pufru na vodný roztok azobarviva RO12 byl proveden následující experiment. Do 250ml kulaté baňky bylo odměřeno 100 ml  $\Theta$  RO12 následně přidáno 10 ml uhličitanového pufru. Po přidavku pufru nebyla v roztoku pozorována žádná změna. Roztok byl dále míchán po dobu 30 minut rychlostí 400 ot./min. Během míchání byl pozorován vznik velmi jemného zákalu v celém objemu roztoku. Po ukončení míchání byl roztok přefiltrován přes filtrační papír a byla změřena jeho absorbance a  $CHSK_{Cr}$ . Experiment byl označen jako 2801JM1.

Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo odváženo 0,5 g benzalkonium chloridu a odměřeno 250 ml  $\Theta$  RO12 a 25 ml uhličitanového pufru. Ihned po smíchání činidla a roztoku barviva byla pozorována tvorba jemné sraženiny. Po přidavku uhličitanového pufru docházelo ke vzniku hustých vloček v celém objemu reakční směsi. Směs byla dále míchána rychlostí 400 ot./min. po dobu 30 minut. Následně byl obsah baňky převeden na skládaný filtr a filtrován. U filtrátu byla změřena absorbance a stanoveno  $CHSK_{Cr}$ . Tento experiment byl označen jako 1012JM1.

Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo odváženo 0,286 g methyltrioktylamonium chloridu a odměřeno 250 ml  $\Theta$  RO12 a 25 ml uhličitanového pufru. Při rozpouštění krystalů činidla byl pozorován vznik jemné sraženiny. Směs byla dále míchána rychlostí 400 ot./min. po dobu 30 minut. Během míchání docházelo k ulpívání tmavě červených částic na stěně baňky a celkovému odbarvení reakční směsi. Následně byl obsah baňky převeden na skládaný filtr a filtrován. U filtrátu byla změřena absorbance a stanoveno  $CHSK_{Cr}$ . Tento experiment byl označen jako 1012JM2.

Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo odváženo 0,512 g 50%  $\Theta$  DDAC v isopropylalkoholu a odměřeno 250 ml  $\Theta$  RO12 a 25 ml uhličitánového pufru. Ihned po přidavku činidla byl pozorován vznik zákalu, po úpravě pH pomocí pufru vznik sraženiny. Směs byla dále míchána rychlostí 400 ot./min. po dobu 30 minut. Následně byl obsah baňky převeden na skládaný filtr a filtrován. Během filtrace docházelo k pronikání části sraženiny do filtrátu, z tohoto důvodu byla filtrace provedena dvakrát přes stejný filtr. Pro odstranění isopropylalkoholu, který by rušil stanovení  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ , byl filtrát převeden do odměrného válce a ponechán po dobu 1 týdne v digestoři. Po uplynutí této doby byl filtrát doplněn vodou na původní objem a byla změřena jeho absorbance a  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ . Tento experiment byl označen jako 1203JM1.

Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo odváženo 0,571 g 20%  $\Theta$  polyDADMAC a odměřeno 250 ml  $\Theta$  RO12 a 25 ml uhličitánového pufru. Směs byla míchána rychlostí 400 ot./min. po dobu 30 minut. Během míchání byl pozorován vznik hustého zákalu a jemných vloček. Po uplynutí stanovené doby míchání byl obsah baňky převeden na skládaný filtr a filtrován. Během filtrace procházela část sraženiny do filtrátu, filtrace byla proto provedena dvakrát přes stejný filtr. Po ukončení filtrace byla u filtrátu změřena jeho absorbance a  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ . Tento experiment byl označen jako 1903JM1.

Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo odváženo 0,286 g Aliquatu 336 a odměřeno 250 ml  $\Theta$  RO12 a 25 ml uhličitánového pufru. Směs byla míchána rychlostí 400 ot./min. po dobu 30 minut. Během míchání nebyl pozorován vznik sraženiny, pouze nepatrné množství velmi jemného zákalu. Po ukončení míchání byl obsah baňky filtrován přes skládaný filtr, u filtrátu byla změřena absorbance a  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ . Tento experiment byl označen jako 1012JM3.

Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo odměřeno 14,1 ml 0,025M hexamethonium bromidu, následně odměřeno 250 ml  $\Theta$  RO12 a 25 ml uhličitánového pufru. Směs byla míchána rychlostí 400 ot./min. po dobu 30 minut. Během míchání byl pozorován vznik jemného zákalu. Reakční směs byla následně přefiltrována přes skládaný filtr a u filtrátu byla změřena absorbance.  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  nebylo z důvodu velmi vysoké absorbance stanovováno. Experiment byl označen jako 2602JM1.

Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo odměřeno 28,2 ml 0,025M hexamethonium bromidu, následně odměřeno 250 ml  $\ominus$  RO12 a 25 ml uhličitanového pufru. Směs byla míchána rychlostí 400 ot./min. po dobu 30 minut. Během míchání byl pozorován vznik jemného zákalu. Reakční směs byla následně přefiltrována přes skládaný filtr a u filtrátu byla změřena absorbance.  $CHSK_{Cr}$  nebylo z důvodu velmi vysoké absorbance stanovováno. Experiment byl označen jako 2602JM2.

Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo odměřeno 14,1 ml 0,05M tetrabutylamonium bromidu, následně odměřeno 250 ml  $\ominus$  RO12 a 25 ml uhličitanového pufru. Směs byla míchána rychlostí 400 ot./min. po dobu 30 minut. Během míchání byl pozorován vznik jemného zákalu. Reakční směs byla následně přefiltrována přes skládaný filtr a u filtrátu byla změřena absorbance.  $CHSK_{Cr}$  nebylo z důvodu velmi vysoké absorbance stanovováno. Experiment byl označen jako 2602JM3.

**Tabulka 8:** Výsledky experimentů porovnávajících účinnost vybraných kvartérních amoniových solí pro separaci azobarviva RO12

Ozn.	Násada	$A_{max}$	$\eta_A$ [%]	CHSK [mg/l]	$\eta_{CHSK}$ [%]	Poznámka
RO12	$\ominus$ RO12	19,35	/	415	/	TOC: 173,5 mg/l
2801JM1	100 ml $\ominus$ RO12 + 10 ml uhličitan. pufru	18,6	<b>0,00</b>	426	<b>0,00</b>	Blank
1012JM1	0,5 g 50% BKC (0,705 mmol BKC) + 250 ml $\ominus$ RO12 (0,507 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 25 ml uhličitan. pufru	0,023	<b>99,87</b>	679	<b>0,00</b>	Vznik vloček TOC: 268,3 mg/l
1012JM2	0,285 g MeOct <sub>3</sub> NCl (705 mmol MeOct <sub>3</sub> NCl) + 250 ml $\ominus$ RO12 (0,507 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 25 ml uhličitan. pufru	0,044	<b>99,75</b>	566	<b>0,00</b>	Vznik lepkavé sraženiny TOC: 216,5 mg/l

Ozn.	Násada	$A_{\max}$	$\eta_A$ [%]	CHSK [mg/l]	$\eta_{\text{CHSK}}$ [%]	Poznámka
1203JM1	0,512 g 50% $\odot$ DDAC (0,707 mmol DDAC) + 250 ml $\odot$ RO12 (0,507 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 25 ml uhličitán. pufu	0,028	<b>99,84</b>	613	<b>0,00</b>	Vznik sraženiny, filtrát odpařován od isopropanolu
1903JM1	0,571 g 20% $\odot$ polyDADMAC (0,698 mmol polyDADMAC) + 250 ml $\odot$ RO12 (0,507 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 25 ml uhličitán. pufu	0,979	<b>94,45</b>	220	<b>41,69</b>	Vznik zákalu a jemných vloček
1012JM3	0,286 g A336 (0,707 mmol A336) + 250 ml $\odot$ RO12 (0,507 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 25 ml uhličitán. pufu	17,7	<b>0</b>	364	<b>3,52</b>	Vznik velmi jemného zákalu
2602JM1	14,1 ml 0,025M Meth <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (0,352 mmol Meth <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ) + 250 ml $\odot$ RO12 (0,507 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 25 ml uhličitán. pufu	15,8	<b>5,61</b>			Vznik jemného zákalu CHSK <sub>Cr</sub> nestanovováno
2602JM2	28,2 ml 0,025M Meth <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (0,704 mmol Meth <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ) + 250 ml $\odot$ RO12 (0,507 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 25 ml uhličitán. pufu	13,8	<b>13,56</b>			Vznik jemného zákalu CHSK <sub>Cr</sub> nestanovováno
2602JM3	14,1 ml 0,05M But <sub>4</sub> NBr (0,704 mmol But <sub>4</sub> NBr) + 250 ml $\odot$ RO12 (0,507 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 25 ml uhličitán. pufu	12,3	<b>26,52</b>			Vznik jemného zákalu CHSK <sub>Cr</sub> nestanovováno

### 3.7.2.2. Optimalizace dávky činidla benzalkonium chlorid pro separaci azobarviva RO12

Série experimentů s označením 1903JM1, 1903JM2, 1903JM3 a 1903JM4 byla provedena následujícím postupem. Do kulaté 250ml baňky bylo naváženo testované množství 50% vodného roztoku činidla benzalkonium chloridu (0,18 g; 0,144 g; 0,108 g a 0,072 g), odměřeno 100 ml zásobního roztoku RO12 a 10 ml uhličitanového pufru. Po přidavku roztoku barviva ke kvartérní amoniové soli vznikl ve všech baňkách jemný zákal. Po přidavku pufru byl pozorován v baňkách experimentů 1903JM1 a 1903JM2 vznik hustých vloček sraženiny a jejich sedimentace. V baňce experimentu 1903JM3 byl pozorován vznik jemných vloček, v případě experimentu 1903JM4 nedošlo k viditelné změně. Reakční směsi byly následně míchány po dobu 30 minut rychlostí 400 ot./min. a následně přefiltrovány přes skládaný filtr. Filtrace reakčních směsí z experimentů 1903JM1 a 1903JM2 probíhala velmi rychle a jejich filtráty byly zcela bezbarvé. V případě experimentů 1903JM3 a 1903JM4 docházelo k ucpávání filtračního papíru a výrazné zpomalení filtrace, samotné filtráty obsahovaly zákal. Filtrace těchto roztoků byla proto provedena podruhé přes stejný filtr, druhé filtráty již byly čiré. Sraženiny zachycené na filtračním papíru a filtráty byly vyfotografovány, viz příloha A. U filtrátů byla změřena absorbance a  $CHSK_{Cr}$ , viz tab. 9.

**Tabulka 9:** Výsledky optimalizace činidla benzalkonium chlorid pro separaci azobarviva RO12

Ozn.	Násada	$A_{\max}$	$\eta_A$ [%]	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	$\eta_{\text{CHSK}}$ [%]	Poznámka
RO12	⊙ RO12	19,35	/	415	/	TOC: 173,5 mg/l
1903JM1	0,180 g 50% ⊙ BKC (0,254 mmol BKC) + 100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufu	0,025	<b>99,86</b>	448	<b>0,00</b>	Vznik hustých vloček
1903JM2	0,144 g 50% ⊙ BKC (0,203 mmol BKC) + 100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufu	0,04	<b>99,77</b>	169	<b>55,20</b>	Vznik hustých vloček
1903JM3	0,108 g 50% ⊙ BKC (0,153 mmol BKC) + 100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufu	1,39	<b>92,10</b>	144	<b>61,83</b>	Vznik jemných vloček
1903JM4	0,072 g 50% ⊙ BKC (0,102 mmol BKC) + 100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufu	9,56	<b>45,65</b>	448	<b>0,00</b>	Vznik zákalu

### 3.7.2.3. Optimalizace dávky činidla polyDADMAC pro separaci azobarviva RO12

Série experimentů s označením 2603JM3, 2003JM1, 2603JM2 a 2003JM2 probíhala následujícím postupem. Do kulaté 250ml reakční baňky bylo naváženo testované množství 20%  $\Theta$  polyDADMAC (0,206 g; 0,165 g; 0,124 g a 0,083 g), dále odměřeno 100 ml  $\Theta$  RO12 a 10 ml uhličitánového pufru. Po přidavku činidla a pufru byl ve všech baňkách pozorován vznik jemných vloček. Obsah reakčních baňek byl míchán po dobu 30 minut, po domíchání docházelo k sedimentaci vloček u dna. Reakční směsi byly dále přefiltrovány přes filtrační papír, filtrace probíhala bez ucpávání filtrační přepážky. U filtrátů byla změřena absorbance a stanoveno  $CHSK_{Cr}$ , naměřené hodnoty byly zaznamenány do tabulky 10.

**Tabulka 10:** Výsledky optimalizace činidla polyDADMAC pro separaci azobarviva RO12

Ozn.	Násada	$A_{max}$	$\eta^A$ [%]	CHSK [mg/l]	$\eta_{CHSK}$ [%]	Poznámka
RO12	$\Theta$ RO12	19,35	/	415	/	TOC: 173,5 mg/l
2603JM3	0,206 g 20% polyDADMAC (0,254 mmol polyDADMAC) + 100 ml $\Theta$ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitán. pufru	0,677	<b>96,16</b>	167	<b>55,73</b>	Vznik jemných vloček
2003JM1	0,165 g 20% polyDADMAC (0,203 mmol polyDADMAC) + 100 ml $\Theta$ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitán. pufru	0,563	<b>96,80</b>	178	<b>52,82</b>	Vznik jemných vloček
2603JM2	0,124 g 20% polyDADMAC (0,152 mmol polyDADMAC) + 100 ml $\Theta$ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitán. pufru	4,81	<b>72,73</b>	147	<b>61,04</b>	Vznik jemných vloček
2003JM2	0,083 g 20% polyDADMAC (0,102 mmol polyDADMAC) + 100 ml $\Theta$ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitán. pufru	8,21	<b>53,33</b>	269	<b>28,70</b>	Vznik jemných vloček

### **3.7.3. Separace kyselého azobarviva DY28 pomocí kvartérních amoniových solí**

V následujících experimentech byla testována účinnost vybraných kvartérních amoniových solí v prostředí uhličitanového pufru na srážení kyselého azobarviva DY28 z jeho vodného roztoku. Aplikované molární množství testovaných kvartérních amoniových solí se rovnalo 1,4násobku molárního množství sulfoskupin barviva. Účinnost jednotlivých činidel byla stanovována měřením absorbance filtrátů a parametru  $CHSK_{Cr}$ .

#### **3.7.3.1. Testování kvartérních amoniových solí pro separaci azobarviva DY28**

Výsledky níže popsaných experimentů jsou uvedeny v tabulce 11.

Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo odváženo 0,51 g 50%  $\Theta$  benzalkonium chloridu a odměřeno 250 ml  $\Theta$  DY28 a 25 ml uhličitanového pufru. Po přidavku roztoku barviva a pufru byl pozorován vznik jemného zákalu. Směs byla dále míchána rychlostí 400 ot./min. po dobu 30 minut. Během míchání byl pozorován vznik vloček. Následně byl obsah baňky převeden na skládaný filtr a filtrován. U filtrátu byla změřena absorbance a stanoveno  $CHSK_{Cr}$ . Tento experiment byl označen jako 1902JM1.

Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo odváženo 0,291 g methyltrioktylamonium chloridu (v tuhé fázi) a odměřeno 250 ml  $\Theta$  DY28 a 25 ml uhličitanového pufru. Po přidavku roztoku barviva a pufru byl pozorován vznik zákalu a velkých vloček. Směs byla dále míchána rychlostí 400 ot./min. po dobu 30 minut. Ihned po domíchání docházelo k sedimentaci vzniklé sraženiny u dna baňky. Následně byl obsah baňky převeden na skládaný filtr a filtrován, filtrace probíhala rychle. Vzniklá sraženina ulpívala na stěnách baňky a míchadélku, vzhledem k jejímu výrazně mazlavému charakteru bylo obtížné ji odstranit. Získaný filtrát byl zcela bezbarvý. U filtrátu byla změřena absorbance a stanoveno  $CHSK_{Cr}$ . Tento experiment byl označen jako 1902JM2.

Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo odváženo 0,522 g 50%  $\Theta$  didecyldimethylaminu (roztok DDAC, isopropylalkoholu a vody) a odměřeno 250 ml  $\Theta$  DY28 a 25 ml uhličitanového pufru. Po přidavku roztoku barviva a pufru byl pozorován vznik jemných vloček. Směs byla dále míchána rychlostí 400 ot./min. po dobu 30 minut. Následně byl obsah baňky převeden na skládaný filtr a filtrován. U filtrátu byla změřena absorbance a stanoveno  $CHSK_{Cr}$ . Tento experiment byl označen jako 1902JM3.

Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo odváženo 0,59 g 20 %  $\Theta$  polyDADMAC (pro výpočty byla použita molární hmotnost monomerní jednotky) a odměřeno 250 ml  $\Theta$  DY28 a 25 ml uhličitanového pufru. Po přidavku roztoku barviva a pufru byl pozorován vznik jemného zákalu. Směs byla dále míchána rychlostí 400 ot./min. po dobu 30 minut. Následně byl obsah baňky převeden na skládaný filtr a filtrován, během filtrace docházelo k zanášení filtru a zastavení filtrace. U získaného filtrátu byla změřena absorbance a stanoveno  $CHSK_{Cr}$ . Tento experiment byl označen jako 1902JM4.

Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo odváženo 0,291 g  $\Theta$  Aliquatu 336 a odměřeno 250 ml  $\Theta$  DY28 a 25 ml uhličitanového pufru. Po přidavku roztoku barviva a pufru byl pozorován vznik velmi jemného zákalu. Směs byla dále míchána rychlostí 400 ot./min. po dobu 30 minut. Kromě zákalu nebyla patrná žádná pozorovatelná změna směsi. Obsah baňky byl následně převeden na skládaný filtr a filtrován. U filtrátu byla změřena absorbance a stanoveno  $CHSK_{Cr}$ . Tento experiment byl označen jako 1902JM1.

Reakční směsi z výše uvedených experimentů (1902JM1, 1902JM2, 1902JM3, 1902JM4 a 1902JM5) a jejich filtráty byly pro ilustraci vyfotografovány, viz příloha B.

Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo odměřeno 14,4 ml 0,025M hexamethonium bromidu, dále 250 ml  $\Theta$  DY28 a 25 ml uhličitanového pufru. Směs byla míchána rychlostí 400 ot./min. po dobu 30 minut. Během míchání byl pozorován vznik jemného zákalu. Reakční směs byla následně přefiltrována přes skládaný filtr. Filtrace musela být z důvodu zákalu filtrátu provedena dvakrát přes stejný filtrační papír. U takto získaného filtrátu byla změřena absorbance.  $CHSK_{Cr}$  nebylo z důvodu velmi vysoké absorbance stanovováno. Experiment byl označen jako 2602JM4.

Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo odměřeno 28,8 ml 0,025M hexamethonium bromidu, dále 250 ml  $\Theta$  DY28 a 25 ml uhličitanového pufru. Směs byla míchána rychlostí 400 ot./min. po dobu 30 minut. Během míchání byl pozorován vznik jemného zákalu. Reakční směs byla následně přefiltrována přes skládaný filtr. Následně byla stanovena absorbance filtrátu.  $CHSK_{Cr}$  nebylo z důvodu velmi vysoké absorbance stanovováno. Experiment byl označen jako 2602JM5.

Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo odměřeno 14,4 ml 0,025M tetrabutylamonium bromidu, dále 250 ml  $\Theta$  DY28 a 25 ml uhličitanového pufru. Směs byla míchána rychlostí 400 ot./min. po dobu 30 minut. Během míchání byl pozorován vznik jemného zákalu.

Reakční směs byla následně přefiltrována přes skládaný filtr, u filtrátu byla změřena absorbance.  $CHSK_{Cr}$  nebylo z důvodu velmi vysoké absorbance stanovováno. Experiment byl označen jako 2602JM6.

**Tabulka 11:** Výsledky experimentů porovnávajících účinnost vybraných kvartérních amoniových solí pro separaci azobarviva DY28

Ozn.	Násada	$A_{max}$	$\eta^A$ [%]	CHSK [mg/l]	$\eta^{CHSK}$ [%]	Poznámka
DY28	⊙ DY28	40,7	/	1148	/	TOC: 347,4 mg/l
3004JM1	100 ml ⊙ DY28 + 10 ml uhličit. pufu	37,9	<b>0,00</b>			Blank
1902JM1	0,51 g 50% BKC (0,720 mmol BKC) + 250 ml ⊙ DY28 (0,516 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 25 ml uhličit. pufu	0,951	<b>97,43</b>	630	<b>45,12</b>	Vznik jemných vloček
1902JM2	0,291 g MeOct <sub>3</sub> NCl (720 mmol MeOct <sub>3</sub> NCl) + 250 ml ⊙ DY28 (0,516 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 25 ml uhličit. pufu	0,009	<b>99,98</b>	583	<b>49,22</b>	Vznik velkých vloček
1902JM3	0,522 g 50% ⊙ DDAC (0,721 mmol DDAC) + 250 ml ⊙ DY28 (0,516 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 25 ml uhličit. pufu	0,276	<b>99,25</b>	961	<b>16,29</b>	Vznik jemných vloček, filtrát odpařován od isopropanolu
1902JM4	0,59 g 20% ⊙ polyDADMAC (0,730 mmol polyDADMAC) + 250 ml ⊙ DY28 (0,516 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 25 ml uhličit. pufu	0,022	<b>99,94</b>	133	<b>88,41</b>	Vznik jemného zákalu
1902JM5	0,291 g A336 (0,720 mmol A336) + 250 ml ⊙ DY28 (0,516 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 25 ml uhličit. pufu	37,5	<b>0,00</b>	986	<b>14,11</b>	Vznik velmi jemného zákalu
2602JM4	14,4 ml 0,025M Meth <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (0,360 mmol Meth <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ) + 250 ml ⊙ DY28 (0,516 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 25 ml uhličit. pufu	32,9	<b>6,55</b>	/	/	Vznik jemného zákalu $CHSK_{Cr}$ nestanovováno

Ozn.	Násada	$A_{\max}$	$\eta_A$ [%]	CHSK [mg/l]	$\eta_{\text{CHSK}}$ [%]	Poznámka
2602JM5	28,8 ml 0,025M Meth <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (0,721 mmol Meth <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ) + 250 ml ⊖ DY28 (0,516 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 25 ml uhličitan. pufri	33	1,41	/	/	Vznik jemného zákalu CHSK <sub>Cr</sub> nestanovováno
2602JM6	14,4 ml 0,05M But <sub>4</sub> NBr (0,720 mmol But <sub>4</sub> NBr) + 250 ml ⊖ DY28 (0,516 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 25 ml uhličitan. pufri	33,7	4,28	/	/	Vznik jemného zákalu CHSK <sub>Cr</sub> nestanovováno

### **3.7.3.2. Optimalizace dávky činidla benzalkonium chlorid pro separaci azobarviva DY28**

Série experimentů s označením 1903JM5, 1903JM6, 1903JM7 a 1903JM8 byla provedena následujícím postupem. Do kulaté 250ml baňky bylo naváženo testované množství 50% vodného roztoku činidla benzalkonium chloridu (0,182 g; 0,146 g; 0,110 g a 0,073 g), odměřeno 100 ml zásobního roztoku DY28 a 10 ml uhličitanového pufru. Po přidavku roztoku barviva k benzalkonium chloridu vznikl ve všech baňkách jemný zákal. Po přidavku pufru nebyla pozorována žádná změna. Reakční směsi byly následně míchány po dobu 30 minut rychlostí 400 ot./min a filtrovány. Během míchání nebyl pozorován vznik vloček, pouze hustého zákalu. Filtrace reakčních směsí z experimentů 1903JM5 a 1903JM6 probíhala bez ucpávání filtru a jejich filtráty byly zcela bezbarvé. V případě experimentů 1903JM7 a 1903JM8 docházelo k ucpávání filtračního papíru a výrazné zpomalení filtrace, samotné filtráty obsahovaly zákal. Filtrace těchto roztoků byla proto provedena podruhé přes stejný filtr, sekundární filtráty již byly čiré. U filtrátů byla změřena absorbance a  $CHSK_{Cr}$ , výsledky byly zaznamenány do tabulky 12.

**Tabulka 12:** Výsledky optimalizace činidla benzalkonium chlorid pro separaci azobarviva DY28

Ozn.	Násada	$A_{\max}$	$\eta_A$ [%]	CHSK [mg/l]	$\eta_{\text{CHSK}}$ [%]	Poznámka
DY28	⊙ DY28	40,7	/	1148	/	TOC: 347,4 mg/l
1903JM5	0,182 g 50% ⊙ BKC (0,257 mmol BKC) + 100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufu	0,017	<b>99,95</b>	388	<b>62,82</b>	Vznik zákalu, filtrace bez ucpávání
1903JM6	0,146 g 50% ⊙ BKC (0,206 mmol BKC) + 100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufu	0,029	<b>99,92</b>	105	<b>89,94</b>	Vznik zákalu, filtrace bez ucpávání
1903JM7	0,110 g 50% ⊙ BKC (0,155 mmol BKC) + 100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufu	3,22	<b>91,30</b>	233	<b>77,67</b>	Vznik zákalu, ucpávání filt. papíru
1903JM8	0,073 g 50% ⊙ BKC (0,103 mmol BKC) + 100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufu	9,06	<b>75,51</b>	432	<b>58,61</b>	Vznik zákalu, ucpávání filt. papíru

### 3.7.3.3. Optimalizace dávky činidla polyDADMAC pro separaci azobarviva DY28

Série experimentů s označením 2003JM3, 2003JM4, 2003JM5 a 2003JM6 byla provedena následujícím způsobem. Do kulaté 250ml reakční baňky bylo naváženo testované množství 20%  $\Theta$  polyDADMAC (0,209 g; 0,167 g; 0,125 g a 0,084 g), dále odměřeno 100 ml  $\Theta$  DY28 a 10 ml uhličitánového pufru. Po přidavku roztoku azobarviva docházelo ve všech baňkách k tvorbě hustého zákalu, v případě experimentů 2003JM1 a 2003JM2 pak tvorbě velmi jemných vloček. Obsah reakčních baňek byl následně míchán po dobu 30 minut rychlostí 400 ot./min. Reakční směsi byly poté převedeny na filtrační papír a filtrovány. Filtrace reakčních směsí experimentů 2003JM5 a 2003JM6 probíhala obtížně z důvodu ucpávání pórů filtru sraženinou. U filtrátů byla změřena absorbance a stanoveno  $CHSK_{Cr}$ , naměřené hodnoty byly zaznamenány do tabulky 13.

**Tabulka 13:** Výsledky optimalizace činidla polyDADMAC pro separaci azobarviva DY28

Ozn.	Násada	$A_{max}$	$\eta_A$ [%]	CHSK [mg/l]	$\eta_{CHSK}$ [%]	Poznámka
DY28	$\Theta$ DY28	40,7	/	1148	/	TOC: 347,4 mg/l
2003JM3	0,209 g 20% polyDADMAC (0,258 mmol polyDADMAC) + 100 ml $\Theta$ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitán. pufru	0,028	<b>99,92</b>	136	<b>86,97</b>	Vznik hustého zákalu a jemných vloček
2003JM4	0,167 g 20% polyDADMAC (0,206 mmol polyDADMAC) + 100 ml $\Theta$ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitán. pufru	0,053	<b>99,86</b>	127	<b>87,83</b>	Vznik hustého zákalu a jemných vloček
2003JM5	0,125 g 20% polyDADMAC (0,155 mmol polyDADMAC) + 100 ml $\Theta$ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitán. pufru	0,802	<b>97,83</b>	147	<b>85,91</b>	Vznik hustého zákalu
2003JM6	0,084 g 20% polyDADMAC (0,103 mmol polyDADMAC) + 100 ml $\Theta$ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitán. pufru	9,82	<b>73,46</b>	394	<b>62,25</b>	Vznik hustého zákalu

### **3.8. Aplikace terciárních aminů**

V následujících experimentech byla testována účinnost vybraných terciárních aminů v silně kyselém prostředí kyseliny chlorovodíkové na srážení barviv RO12 a DY28 z jejich vodných roztoků.

#### **3.8.1. Testování terciárních aminů pro separaci azobarviva RO12**

V následujících experimentech byly testovány tři vybrané terciární aminy pro separaci azobarviva RO12 z jeho vodného roztoku. Relativní poměr látkového množství činidla a sulfonových skupin azobarviva činil 1,4:1. Reakce byly prováděny v silně kyselém prostředí kyseliny chlorovodíkové. Výsledky měření absorbance a  $CHSK_{Cr}$  jsou uvedeny v tabulce 14.

Pro zjištění vlivu přídavku kyseliny na roztok azobarviva RO12 byl proveden následující experiment. Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo odměřeno 250 ml  $\Theta$  RO12 a následně v digestoři přidány 4 ml 35% HCl. Ihned po přídavku bylo pozorováno mírné ztmavnutí barvy roztoku. Erlenmeyerova baňka byla umístěna na elektromagnetické míchadlo a roztok byl míchán po dobu 30 minut. Během míchání nebyl pozorován vznik sraženiny ani jiné pozorovatelné změny v roztoku. Po uplynutí stanovené doby míchání byl roztok přefiltrován přes filtrační papír a u filtrátu byla změřena absorbance a  $CHSK_{Cr}$ . Experiment byl označen jako 2801JM2.

Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo odváženo 0,25 g trioktylaminu, odměřeno 250 ml  $\Theta$  RO12 a pomocí pipety přidány 4 ml 35%  $\Theta$  HCl. Směs byla míchána rychlostí 400 ot./min. po dobu 30 minut. Během míchání docházelo ke vzniku sraženiny. Po uplynutí stanovené doby míchání byl obsah baňky převeden na skládaný filtr a filtrován. U filtrátu byla změřena absorbance a stanoveno  $CHSK_{Cr}$ .

Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo odváženo 0,138 N-methyldicyklohexylaminu, odměřeno 250 ml  $\Theta$  RO12 a pomocí pipety přidány 4 ml 35%  $\Theta$  HCl. Směs byla míchána rychlostí 400 ot./min. po dobu 30 minut. Během míchání nebyl pozorován vznik sraženiny ani zákalu. Po uplynutí stanovené doby míchání byl obsah baňky převeden na filtrační papír a filtrován. U filtrátu byla změřena absorbance,  $CHSK_{Cr}$  a TOC. Experiment byl označen jako 0503JM1.

Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo odváženo 0,190 g trihexylaminu, odměřeno 250 ml  $\odot$  RO12 a pomocí pipety přidány 4 ml 35%  $\odot$  HCl. Ihned po přidání kyseliny do reakční baňky byl pozorován vznik sraženiny. Směs byla míchána rychlostí 400 ot./min. po dobu 30 minut. Po ukončení míchání byla ihned pozorována sedimentace vloček sraženiny. Obsah baňky byl následně kvantitativně převeden na filtrační papír a filtrován. Filtrace probíhala v porovnání s předchozími experimenty velmi rychle. U filtrátu byla změřena absorbance a  $CHSK_{Cr}$ . Experiment byl označen jako 1803JM2.

**Tabulka 14:** Výsledky experimentů porovnávajících účinnost vybraných terciárních aminů pro separaci azobarviva RO12

Ozn.	Násada	$A_{max}$	$\eta_A$ [%]	CHSK [mg/l]	$\eta_{CHSK}$ [%]	Poznámka
RO12	$\odot$ RO12	19,35	/	415	/	TOC: 173,5 mg/l
2801JM2	250 ml $\odot$ RO12 (0,507 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 4 ml 35% HCl	20	<b>0,00</b>	/	/	Blank
2702JM1	0,250 g Oct <sub>3</sub> N (0,707 mmol Oct <sub>3</sub> N) + 250 ml $\odot$ RO12 (0,507 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 4 ml 35% HCl	8,49	<b>56,12</b>	319	<b>23,13</b>	Vznik sraženiny
0503JM1	0,138 g N-Me(CyHex) <sub>2</sub> N (0,707 mmol N-Me(CyHex) <sub>2</sub> N) + 250 ml $\odot$ RO12 (0,507 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 4 ml 35% HCl	18,9	<b>2,33</b>	2015	<b>0</b>	Srážení neprobíhalo
1803JM2	0,190 g Hex <sub>3</sub> N (0,707 mmol Hex <sub>3</sub> N) + 250 ml $\odot$ RO12 (0,507 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 4 ml 35% HCl	0,361	<b>98,13</b>	974	<b>0</b>	Vznik velkých vloček, filtrace velmi rychlá

### 3.8.2. Testování terciárních aminů pro separaci azobarviva DY28

V následujících experimentech byly testovány tři vybrané terciární aminy pro separaci azobarviva DY28 z jeho vodného roztoku. Relativní poměr látkového množství činidla a sulfonových skupin azobarviva činil 1,4:1. Reakce byly prováděny v silně kyselém prostředí kyseliny chlorovodíkové. Výsledky měření absorbance a  $CHSK_{Cr}$  jsou uvedeny v tabulce 15.

Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo odměřeno 250 ml  $\Theta$  DY28 a pomocí pipety přidány 4 ml 35%  $\Theta$  HCl. V rámci tohoto experimentu nebyl přidáván terciární amin, experiment sloužil pouze jako blank, tj. ke zjištění vlivu kyseliny na roztok barviva. Po přidání kyseliny byl pozorován vznik jemného zákalu, pH směsi činilo 1,4. Roztok byl míchán rychlostí 400 ot./min. po dobu 30 minut. Obsah baňky byl následně převeden na filtrační papír a filtrován. U filtrátu byla změřena absorbance a  $CHSK_{Cr}$ . Experiment byl označen jako 1510JM1.

Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo odměřeno 0,255 g trioktylaminu, 250 ml  $\Theta$  DY28 a pomocí pipety přidány 4 ml 35%  $\Theta$  HCl. Stejně jako v případě blanku byl po přidavku kyseliny pozorován jemný zákal. Roztok byl míchán rychlostí 400 ot./min. po dobu 30 minut. Během míchání byl pozorován vznik vloček, které ulpívaly na stěnách baňky a míchadélku. Obsah baňky byl následně převeden na filtrační papír a filtrován. U filtrátu byla změřena absorbance a  $CHSK_{Cr}$ . Experiment byl označen jako 1802JM1.

Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo odměřeno 0,130 g N-methyldicyklohexylaminu, 250 ml  $\Theta$  DY28 a pomocí pipety přidány 4 ml 35%  $\Theta$  HCl. Stejně jako v případě blanku byl po přidavku kyseliny pozorován jemný zákal. Roztok byl míchán rychlostí 400 ot./min. po dobu 30 minut. Obsah baňky byl následně převeden na filtrační papír a filtrován. U filtrátu byla změřena absorbance a  $CHSK_{Cr}$ . Experiment byl označen jako 1802JM2.

Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo odměřeno 0,179 g trihexylaminu, 250 ml  $\ominus$  DY28 a pomocí pipety přidány 4 ml 35%  $\ominus$  HCl. Stejně jako v případě blanku byl po přidavku kyseliny pozorován jemný zákal. Roztok byl míchán rychlostí 400 ot./min. po dobu 30 minut. Během míchání docházelo v reakční směsi k tvorbě sraženiny (jemnější než v případě experimentu 1802JM1) a jejímu shlukování do vloček. Směs změnila barvu v celém objemu z tmavě oranžové na světle oranžovou. Obsah baňky byl následně převeden na filtrační papír a filtrován, filtrát byl bezbarvý (zbarvení roztoku nebylo okem pozorovatelné). U filtrátu byla změřena absorbance a  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ . Experiment byl označen jako 1802JM3.

**Tabulka 15:** Výsledky experimentů porovnávajících účinnost vybraných terciárních aminů pro separaci azobarviva DY28 v kyselém prostředí

Ozn.	Násada	$A_{\text{max}}$	$\eta_{\text{A}}$ [%]	CHSK [mg/l]	$\eta_{\text{CHSK}}$ [%]	Poznámka
DY28	$\ominus$ DY28	40,7	/	1148	/	TOC: 347,4 mg/l
1510JM1	250 ml $\ominus$ DY28 (0,516 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 4 ml 35% HCl	2,26	<b>94,36</b>	172	<b>85,02</b>	Blank Vznik jemného zákalu
1802JM1	0,255 g Oct <sub>3</sub> N (0,720 mmol Oct <sub>3</sub> N) + 250 ml $\ominus$ DY28 (0,516 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 4 ml 35% HCl	0,386	<b>99,04</b>	278	<b>75,78</b>	Vznik vloček
1802JM2	0,141 g N-Me(CyHex) <sub>2</sub> N (0,721 mmol N-Me(CyHex) <sub>2</sub> N) + 250 ml $\ominus$ DY28 (0,516 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 4 ml 35% HCl	1,43	<b>96,38</b>	1776	<b>0,00</b>	Vznik jemného zákalu
1802JM3	0,194 g Hex <sub>3</sub> N (0,721 mmol Hex <sub>3</sub> N) + 250 ml $\ominus$ DY28 (0,516 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 4 ml 35% HCl	0,05	<b>99,88</b>	1051	<b>8,45</b>	Vznik jemných vloček

### **3.9. Aplikace anorganických koagulantů**

V následující sérii experimentů byl testován vliv vybraných koagulačních činidel na srážení a separaci azobarviv RO12 a DY28 z jejich vodných roztoků. Mezi testované koagulační činidla patřily  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  a  $\text{CaCl}_2$ . Koagulační činidla byla aplikována ve formě 0,1M roztoků (viz. kapitola 3.4.). Násady koagulantů byly vypočítány pro dosažení poměrů ekvivalentního množství náboje kationtu koagulantu a množství sulfoskupin azobarviv 1:1, 2:1 a 10:1.

#### **3.9.1. Testování anorganických koagulantů pro separaci azobarviva RO12**

##### **Dávkování v poměru 1:1**

Do sedmi 250ml reakčních baněk bylo odměřeno 100 ml  $\text{O RO12}$ . Následně bylo do každé baňky nadávkováno množství roztoku testovaného koagulačního činidla tak, aby poměr činidla a barviva byl 1:1 (vztaženo k ekvivalentnímu množství náboje kationtu koagulantu a množství sulfoskupin barviva). Pomocí pH papírku byla kontrolována hodnota pH, která v žádné směsi neklesla pod 6. Reakční baňky byly následně umístěny do Starfish nástavce a míchány rychlostí 400 ot./min. po dobu 30 minut. Ve směsích byl pozorován vznik jemné světle oranžové sraženiny (ve směsích obsahujících  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  a  $\text{CaCl}_2$  ke vzniku sraženiny téměř nedocházelo). Po uplynutí stanovené doby míchání byl obsah baněk převeden na filtrační papír a filtrován. U filtrátů byla následně změřena hodnota absorbance a zaznamenána do tabulky 16.

**Tabulka 16:** Výsledky experimentů srážení azobarviva RO12 pomocí anorganických koagulantů při poměru 1:1 (vztaženo k ekvivalentnímu množství náboje kationtu koagulantu a množství sulfoskupin azobarviva)

Ozn.	Násada	$A_{\max}$	$\eta^A$ [%]	Poznámky
RO12	⊙ RO12	19,35		TOC: 173,5 mg/l
1211JM1	100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 0,68 ml 0,1M AlCl <sub>3</sub> (0,068 mmol Al <sup>3+</sup> )	15,6	<b>18,83</b>	Vznik jemné sraženiny
1211JM2	100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 1,02 ml 0,1M FeSO <sub>4</sub> (0,102 mmol Fe <sup>2+</sup> )	17	<b>11,25</b>	Vznik jemné sraženiny
1211JM3	100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 0,34 ml 0,1M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,068 mmol Al <sup>3+</sup> )	17,5	<b>9,25</b>	Vznik jemné sraženiny
1211JM4	100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 0,34 ml 0,1M Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,068 mmol Fe <sup>3+</sup> )	18,7	<b>3,03</b>	Ke srážení téměř nedochází
1211JM5	100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 0,68 ml 0,1M FeCl <sub>3</sub> (0,068 mmol Fe <sup>3+</sup> )	16,6	<b>13,63</b>	Vznik jemné sraženiny
2103JM1	100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 1,02 ml 0,1M MgSO <sub>4</sub> (0,102 mmol Mg <sup>2+</sup> )	18,8	<b>2,18</b>	Vznik jemné sraženiny
2503JM1	100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 1,02 ml 0,1M CaCl <sub>2</sub> (0,102 mmol Ca <sup>2+</sup> )	18,6	<b>3,22</b>	Sraženina nevznikala

### Dávkování v poměru 2:1

Další série experimentů byla provedena shodným postupem jako předchozí série, ovšem v poměru koagulantů a sulfoskupin azobarviva RO12 2:1. I zde byl pozorován vznik jemné sraženiny, která částečně procházela filtrem (vyjma experimentů s použitím  $\text{MgSO}_4$  a  $\text{CaCl}_2$  kde sraženina nevznikala). Z tohoto důvodu byly filtráty ze směsí s  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  a  $\text{FeCl}_3$  filtrovány dvakrát (pro omezení vlivu sorpce azobarviva na filtrační papír byla druhá filtrace provedena přes filtr použitý při první filtraci). U získaných filtrátů byla stanovena absorbance a zaznamenána do tabulky 17.

**Tabulka 17:** Výsledky experimentů srážení azobarviva RO12 pomocí anorganických koagulantů při poměru 2:1 (vztaženo k ekvivalentnímu množství náboje kationtu koagulantu a množství sulfoskupin barviva)

Ozn.	Násada	$A_{\max}$	$\eta_A$ [%]	Poznámky
BLANK	○ RO12	19,35	/	TOC: 173,5 mg/l
0511JM1	100 ml ○ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 1,36 ml 0,1M AlCl <sub>3</sub> (0,136 mmol Al <sup>3+</sup> )	13,8	<b>27,71</b>	Vznik sraženiny Filtrace provedena 2x
0511JM2	100 ml ○ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 2 ml 0,1M FeSO <sub>4</sub> (0,2 mmol Fe <sup>2+</sup> )	17,8	<b>6,17</b>	Vznik sraženiny
0511JM3	100 ml ○ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 0,68 ml 0,1M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,136 mmol Al <sup>3+</sup> )	12,9	<b>32,88</b>	Vznik sraženiny Filtrace provedena 2x
0511JM4	100 ml ○ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 0,68 ml 0,1M Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,136 mmol Al <sup>3+</sup> )	14,8	<b>22,99</b>	Vznik sraženiny Filtrace provedena 2x
0511JM5	100 ml ○ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 1,36 ml 0,1M FeCl <sub>3</sub> (0,136 mmol Fe <sup>3+</sup> )	14,7	<b>23,00</b>	Vznik sraženiny Filtrace provedena 2x
2103JM2	100 ml ○ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 2,04 ml 0,1M MgSO <sub>4</sub> (0,204 mmol Mg <sup>2+</sup> )	17,2	<b>9,90</b>	Sraženina nevznikala
2503JM2	100 ml ○ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 2,04 ml 0,1M CaCl <sub>2</sub> (0,204 mmol Ca <sup>2+</sup> )	18,2	<b>4,06</b>	Sraženina nevznikala

### **Dávkování v poměru 10:1**

Třetí série experimentů byla opět provedena výše popsaným postupem, ovšem poměr koagulačních činidel a sulfoskupin azobarviva činil 10:1. Po nadávkování činidel byl vznik světle oranžové sraženiny pozorován ve všech směsích kromě směsi s  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  a  $\text{CaCl}_2$ . Pro potlačení snížení pH vlivem přidavku kyselých roztoků činidel bylo do každé baňky přidáno 5 ml uhličitanového pufru. Ihned po přidavku byl pozorován vznik tmavě oranžové sraženiny ve směsi obsahující  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  a světle oranžové ve směsi s  $\text{CaCl}_2$ . Po úpravě pH došlo také ke změně barvy sraženiny v baňce obsahující  $\text{FeSO}_4$ , a to z jemné oranžové na hustou tmavě zelenou, a v baňce obsahující  $\text{FeCl}_3$ , a to ze světle oranžové na tmavě oranžovou. Po míchání a filtraci (filtrace roztoků po aplikaci  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  a  $\text{FeCl}_3$  musela být provedena dvakrát) bylo ze získaných filtrátů odebrán vzorek pro změření absorbance, výsledky byly zaznamenány do tabulky 18.

**Tabulka 18:** Výsledky experimentů srážení azobarviva RO12 pomocí anorganických koagulantů při poměru 10:1 (vztaženo k ekvivalentnímu množství náboje kationtu koagulantu a množství sulfoskupin barviva)

Ozn.	Násada	$A_{\max}$	$\eta^A$ [%]	Poznámky
BLANK	○ RO12	19,35		TOC: 173,5 mg/l
1712JM1	100 ml ○ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 6,8 ml 0,1M AlCl <sub>3</sub> (0,68 mmol Al <sup>3+</sup> ) + 5 ml uhličitanového pufru	15,8	<b>8,71</b>	Vznik sraženiny Filtrace provedena 2x
1712JM2	100 ml ○ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10,2 ml 0,1M FeSO <sub>4</sub> (1,02 mmol Fe <sup>2+</sup> ) + 5 ml uhličitanového pufru	5,88	<b>64,99</b>	Vznik sraženiny
1712JM3	100 ml ○ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 3,4 ml 0,1M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,68 mmol Al <sup>3+</sup> ) + 5 ml uhličitanového pufru	14,6	<b>18,21</b>	Vznik sraženiny Filtrace provedena 2x
1712JM4	100 ml ○ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 3,4 ml 0,1M Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,68 mmol Fe <sup>3+</sup> ) + 5 ml uhličitanového pufru	15,9	<b>10,93</b>	Vznik sraženiny po přídavku pufru Filtrace provedena 2x
1712JM5	100 ml ○ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 6,8 ml 0,1M FeCl <sub>3</sub> (0,68 mmol Fe <sup>3+</sup> ) + 5 ml uhličitanového pufru	14,7	<b>15,07</b>	Vznik sraženiny Filtrace provedena 2x
2103JM3	100 ml ○ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10,2 ml 0,1M MgSO <sub>4</sub> (1,02 mmol Mg <sup>2+</sup> ) + 5 ml uhličitanového pufru	16	<b>4,74</b>	Vznik sraženiny
2503JM3	100 ml ○ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10,2 ml 0,1M CaCl <sub>2</sub> (1,02 mmol Ca <sup>2+</sup> ) + 5 ml uhličitanového pufru	16	<b>4,74</b>	Vznik sraženiny po přídavku pufru

### **3.9.2. Testování anorganických koagulantů pro separaci azobarviva DY28**

#### **Dávkování v poměru 1:1**

Do sedmi 250ml kulatých baněk bylo odměřeno 100 ml zásobního roztoku DY28 a následně přidáno stechiometricky odpovídající množství koagulačního činidla (vztaženo k ekvivalentnímu množství náboje kationtu koagulantu a množství sulfoskupin barviva) v poměru 1:1. Následně byla pomocí pH papírku změřena hodnota pH, která byla ve všech reakčních směsích vyšší než 6. Směsi byly míchány po dobu 30 minut, během kterých byl ve všech baňkách pozorován vznik jemného zákalu, vyjma experimentu s použitím  $\text{CaCl}_2$ . Po převedení reakčních směsí na skládané filtry docházelo vlivem jemné sraženiny k ucpávání pórů filtru a filtrace téměř neprobíhala. Výjimku tvořily směsi s činidly  $\text{FeSO}_4$  a  $\text{MgSO}_4$ , která se oproti ostatním směsím filtrovala výrazně vyšší rychlostí. Ze získaných filtrátů byl odebrán vzorek pro stanovení absorbance, jejíž hodnota byla zaznamenána do tabulky 19.

**Tabulka 19:** Výsledky experimentů srážení azobarviva DY28 pomocí anorganických koagulantů při poměru 1:1 (vztaženo k ekvivalentnímu množství náboje kationtu koagulantu a množství sulfoskupin barviva)

Ozn.	Násada	$A_{\max}$	$\eta^A$ [%]	Poznámky
DY28	⊙ DY28	40,7	/	TOC = 347,4 mg/l
0312JM3	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 0,72 ml 0,1M AlCl <sub>3</sub> (0,072 mmol Al <sup>3+</sup> )	12,2	<b>70,02</b>	Vznik jemného zákalu zanášení filtračního papíru
0312JM4	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 1,07 ml 0,1M FeSO <sub>4</sub> (0,107 mmol Fe <sup>2+</sup> )	31,3	<b>23,10</b>	Vznik jemného zákalu filtrace probíhá bez ucpávání filtru
0312JM5	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 0,36 ml 0,1M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,072 mmol Al <sup>3+</sup> )	12,6	<b>69,04</b>	Vznik jemného zákalu zanášení filtračního papíru
0312JM6	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 0,36 ml 0,1M Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,072 mmol Fe <sup>3+</sup> )	16,7	<b>58,97</b>	Vznik jemného zákalu zanášení filtračního papíru
0312JM7	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 0,72 ml 0,1M FeCl <sub>3</sub> (0,072 mmol Fe <sup>3+</sup> )	17	<b>58,23</b>	Vznik jemného zákalu zanášení filtračního papíru
2103JM4	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 1,07 ml 0,1M MgSO <sub>4</sub> (0,107 mmol Mg <sup>2+</sup> )	40,3	<b>0,27</b>	Vznik jemného zákalu
2503JM4	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 1,07 ml 0,1M CaCl <sub>2</sub> (0,107 mmol Ca <sup>2+</sup> )	37,9	<b>6,21</b>	Zanášení filtračního papíru

## Dávkování v poměru 2:1

Shodným postupem byla provedena série experimentů s poměrem dávkovaných činidel k sulfoskupinám azobarviva 2:1. Ve všech reakčních směsích docházelo ke vzniku velmi jemných sraženin (vyjma experimentu s použitím  $\text{CaCl}_2$ ), které při filtraci ucpávaly filtr. Ve filtrátu z reakční směsi po aplikaci  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  nebylo okem pozorovatelné zbarvení, filtrát byl téměř dokonale bezbarvý. Ze získaných filtrátů byl odebrán vzorek pro stanovení absorbance, jejíž hodnota byla zaznamenána do tabulky 20.

**Tabulka 20:** Výsledky experimentů srážení azobarviva DY28 pomocí anorganických koagulantů při poměru 1:2 (vztaženo k ekvivalentnímu množství náboje kationtu koagulantu a množství sulfoskupin barviva)

Ozn.	Násada	$A_{\max}$	$\eta^A$ [%]	Poznámky
DY28	⊙ DY28	40,7		TOC: 347,4 mg/l
1811JM1	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 1,43 ml 0,1M AlCl <sub>3</sub> (0,143 mmol Al <sup>3+</sup> )	4,21	<b>89,66</b>	Vznik jemné sraženiny, dochází k zanášení filtru
1811JM2	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 2,14 ml 0,1M FeSO <sub>4</sub> (0,214 mmol Fe <sup>2+</sup> )	20,2	<b>50,37</b>	Vznik jemné sraženiny, dochází k zanášení filtru
1811JM6	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 0,72 ml 0,1M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,143 mmol Al <sup>3+</sup> )	0,101	<b>99,75</b>	Vznik jemné sraženiny, dochází k zanášení filtru, filtrát bezbarvý
1811JM7	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 0,72 ml 0,1M Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,143 mmol Fe <sup>3+</sup> )	4,01	<b>90,15</b>	Vznik jemné sraženiny, dochází k zanášení filtru
1811JM5	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 1,43 ml 0,1M FeCl <sub>3</sub> (0,143 mmol Fe <sup>3+</sup> )	15,6	<b>61,67</b>	Vznik jemné sraženiny, dochází k zanášení filtru
2103JM5	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 2,14 ml 0,1M MgSO <sub>4</sub> (0,214 mmol Mg <sup>2+</sup> )	40,4	<b>0,00</b>	Vznik jemné sraženiny, dochází k zanášení filtru
2503JM5	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 2,14 ml 0,1M CaCl <sub>2</sub> (0,214 mmol Ca <sup>2+</sup> )	36,3	<b>9,54</b>	Nedocházelo ke vzniku sraženiny

### **Dávkování v poměru 10:1**

Následně byla provedena obdobná série experimentů s poměrem činidel k sulfoskupinám azobarviva 10:1. Během dávkování bylo pro potlačení poklesu pH vlivem přídavku kyselých roztoků činidel přidáno 5 ml uhličitanového pufru. V případě směsi obsahující  $\text{FeSO}_4$  roztok ihned po přidání pufru ztmavl a změnil barvu na hnědočervenou. Ve všech směsích docházelo ke vzniku sraženin. Při filtraci docházelo opět k ucpávání filtračního papíru a zastavení filtrace. V získaných filtrátech, které byly zcela bezbarvé (experimenty s použitím  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  a  $\text{FeCl}_3$ ) byla změřena absorbance. Filtráty po aplikaci  $\text{FeSO}_4$  a  $\text{MgSO}_4$  obsahovaly zákal, který opakovaně procházel filtračním papírem. Z tohoto důvodu byly ponechány na pracovním stole po dobu 1 týdnu, během čehož došlo k usazení sraženiny u dna. Následně byl opatrně odebrán vzorek těsně pod hladinou pro stanovení absorbance. Výsledky měření absorbance jsou uvedeny v tabulce 21. Z filtrátu získaného po aplikaci  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  byl odebrán vzorek pro stanovení TOC, výsledek je uveden v tabulce 21.

**Tabulka 21:** Výsledky experimentů srážení azobarviva DY28 pomocí anorganických koagulantů při poměru 1:10 (vztaženo k ekvivalentnímu množství náboje kationtu koagulantu a množství sulfoskupin barviva)

Ozn.	Násada	$A_{\max}$	$\eta^A$ [%]	Poznámky
DY28	⊙ DY28	40,7	/	TOC: 347,4 mg/l
0312JM8	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 7,2 ml 0,1M AlCl <sub>3</sub> (0,72 mmol Al <sup>3+</sup> ) + 5 ml uhličitanového pufru	0,76	<b>97,90</b>	Dochází k zanášení filtru
0312JM9	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10,7 ml 0,1M FeSO <sub>4</sub> (1,07 mmol Fe <sup>2+</sup> ) + 5 ml uhličitanového pufru	0,774	<b>97,87</b>	Sraženina prochází filtrem, změna zbarvení, absorbance měřena po usazení
0312JM10	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 3,6 ml 0,1M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,72 mmol Al <sup>3+</sup> ) + 5 ml uhličitanového pufru	0,101	<b>99,73</b>	Dochází k zanášení filtru, filtrát bezbarvý, TOC: 21,8 mg/l
0312JM11	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 3,6 ml 0,1M Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,72 mmol Fe <sup>3+</sup> ) + 5 ml uhličitanového pufru	14,8	<b>60,55</b>	Dochází k zanášení filtru, filtrát bezbarvý
0312JM12	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 7,2 ml 0,1M FeCl <sub>3</sub> (0,72 mmol Fe <sup>3+</sup> ) + 5 ml uhličitanového pufru	7,08	<b>80,48</b>	Dochází k zanášení filtru, filtrát bezbarvý
2103JM6	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10,7 ml 0,1M MgSO <sub>4</sub> (1,07 mmol Mg <sup>2+</sup> ) + 5 ml uhličitanového pufru	37,1	<b>0,00</b>	Vznik zákalu, zákal prochází filtračním papírem
2503JM6	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10,7 ml 0,1M CaCl <sub>2</sub> (1,07 mmol Cl <sup>2+</sup> ) + 5 ml uhličitanového pufru	35	<b>3,51</b>	Vznik zákalu, zákal prochází filtračním papírem

### **3.10. Spolupůsobení kvartérních amoniových solí a anorganických koagulantů**

V následujících experimentech byla testována koncepce spolupůsobení vybraných kvartérních amoniových solí a anorganických koagulantů. Kvartérní amoniové sole byly vybrány na základě výsledků, kterých bylo dosaženo v kapitole 3.7. Stejně tak byly vybrány anorganické koagulanty dle výsledků dosažených v kapitole 3.9. V každé sérii byly provedeny čtyři experimenty s rozdílnou dávkou kvartérní amoniové soli, a to vždy v poměrech 1,25:1, 1:1, 0,75:1 a 0,5:1 k látkovému množství sulfoskupin separovaného azobarviva v roztoku. Cílem této kapitoly bylo najít optimální kombinaci kvartérní amoniové sole a anorganického koagulantu pro separaci obou testovaných azobarviv z jejich vodných roztoků.

#### **3.10.1. Spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého**

Pro následující série experimentů byla zvolena kombinace benzalkonium chloridu a síranu hlinitého. Pomocí benzalkonium chloridu bylo v kapitole 3.7.2.2. dosaženo prakticky dokonalého odstranění azobarviva RO12 (99,87 %) a v kapitole 3.7.3.2 velmi dobrého odstranění azobarviva DY28 (97,43 %). Po vyhodnocení experimentů v podkapitole 3.9.2 byla zjištěna výborná účinnost aplikace síranu hlinitého k separaci azobarviva DY28 (až 99,75 %), v případě použití stejného koagulantu pro separaci azobarviva RO12 v podkapitole 3.9.1. pak byla účinnost výrazně nižší (32,88 %), nicméně stále nejvyšší ze všech testovaných koagulantů (vyjma síranu železnatého, jehož použití je vzhledem ke změně barvy čištěné vody komplikované).

### 3.10.1.1. Spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého pro separaci azobarviva RO12

#### Aplikace postupným dávkováním

V následující sérii čtyř experimentů byla testována účinnost spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého k separaci azobarviva RO12 při postupném dávkování činidel. Nejprve bylo do 250ml kulatých baněk odměřeno testované množství benzalkonium chloridu (0,180 g 50%  $\Theta$  BKC pro 0503JM1; 0,144 g 50%  $\Theta$  BKC pro 0503JM2; 0,108 g 50%  $\Theta$  BKC pro 0503JM3; 0,072 g 50%  $\Theta$  BKC pro 0503JM4) a následně bylo přidáno 100 ml  $\Theta$  RO12 a 10 ml uhličitanového pufru. Ihned při styku roztoku azobarviva a benzalkonium chloridu vznikal ve všech reakčních baňkách hustý zákal. Po přidavku uhličitanového pufru došlo v baňkách s násadou benzalkonium chloridu ke vzniku velkých vloček a odbarvení roztoku, v ostatních směsích nebyla pozorována výrazná změna. Reakční baňky byly následně vloženy do Starfish nástavce a míchány po dobu 10 minut rychlostí 400 ot./min. Poté bylo míchání pozastaveno a do reakčních baněk bylo odměřeno 1,4 ml 0,1M síranu hlinitého. Míchání bylo poté opět zapnuto na dobu 20 minut. Po domíchání byly směsi převedeny na filtrační papír a filtrovány do připravených předloh. Filtrace reakčních směsí s velkými vločkami probíhala velmi rychle a bez ucpávání filtru, oba získané filtráty byly zcela bezbarvé. V případě filtrování reakčních směsí z experimentů 0503JM3 a 0503JM4 docházelo vlivem přítomnosti hustého zákalu k ucpávání filtračního papíru a výraznému zpomalení filtrace. Filtráty měly stále oranžovou barvu a obsahovaly zákal, kvůli kterému musela být filtrace provedena znovu přes stejné filtry (pouze pro odebrání dostatečného množství pro následné analýzy). U všech filtrátů byla následně stanovena absorbance a  $CHSK_{Cr}$ , výsledky byly zaznamenány do tabulky 22.

**Tabulka 22:** Výsledky spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého aplikovaných postupným dávkováním pro separaci azobarviva RO12

Ozn.	Násada	$A_{\max}$	$\eta_A$ [%]	CHSK [mg/l]	$\eta_{\text{CHSK}}$ [%]	Poznámka
RO12	⊙ RO12	19,35	/	415	/	TOC: 173,5 mg/l
0503JM1	0,180 g 50% ⊙ BKC (0,254 mmol BKC) + 100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufu + 1,4 ml 0,1M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,28 mmol Al <sup>3+</sup> )	0,018	<b>99,90</b>	480	<b>0</b>	Vznik velkých vloček, filtrát bezbarvý
0503JM2	0,144 g 50% ⊙ BKC (0,203 mmol BKC) + 100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufu + 1,4 ml 0,1M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,28 mmol Al <sup>3+</sup> )	0,022	<b>99,87</b>	138	<b>66,75</b>	Vznik velkých vloček, filtrát bezbarvý
0503JM3	0,108 g 50% ⊙ BKC (0,153 mmol BKC) + 100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufu + 1,4 ml 0,1M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,28 mmol Al <sup>3+</sup> )	2,22	<b>87,22</b>	132	<b>68,19</b>	Vznik hustého zákalu, ucpávání filtračního papíru
0503JM4	0,072 g 50% ⊙ BKC (0,102 mmol BKC) + 100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufu + 1,4 ml 0,1M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,28 mmol Al <sup>3+</sup> )	6,57	<b>62,18</b>	346	<b>16,63</b>	Vznik hustého zákalu, ucpávání filtračního papíru

V následujících sériích byly použity směsi benzalkonium chloridu a síranu hlinitého s označením BKC-AL-1 (0,25 mol/l BKC; 0,125 mol/l  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) a BKC-AL-2 (0,25 mol/l BKC; 0,5 mol/l  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Postup přípravy obou roztoků je uveden v kapitole 3.4.

### **Aplikace směsi BKC-AL-1**

Do čtyřech kulatých 250ml baněk byl odměřeno 100 ml  $\text{O}_2$  RO12, 10 ml uhlíčanového pufu a testovaná dávka BKC-AL-1 (1,02 ml pro 1004JM1; 0,81 ml pro 1004JM2; 0,61 ml pro 1004JM3 a 0,4 ml pro 1004JM4). Po přidavku směsi činidel byl ve všech baňkách pozorován vznik zákalu. Baňky byly opatřeny míchadélkem, umístěny do Starfish nástavce a míchány po dobu 30 minut rychlostí 400 ot./min. Během míchání byl v baňkách s experimenty 1004JM1 a 1004JM2 pozorován vznik vloček. Po domíchání byla v reakčních směsích experimentů 1004JM1 a 1004JM2 pozorována sedimentace vloček u dna. Reakční baňka experimentu 1004JM1 se sedimentovanou sraženinou byla vyfotografována, viz příloha C. Po domíchání byl obsah baněk převeden na skládaný filtr a filtrován do připravené předlohy. Filtrace reakčních směsí experimentů 1004JM1 a 1004JM2 probíhala rychle, na filtru bylo pozorováno usazování velkých vloček sraženiny. V reakční směsi experimentech 1004JM3 a 1004JM4 nebyl pozorován vznik vloček, během filtrace docházelo k ucpávání pórů filtru a filtrace tak byla výrazně pomalejší. Zároveň získaný filtrát obsahoval zákal, který se ani po opakované filtraci přes stejný filtr nepodařilo dokonale odstranit. U získaných filtrátů byla změřena hodnota  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ . Absorbance byla měřena po 1 týdnu, kdy došlo k usazení sraženiny u dna předlohy. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 23.

**Tabulka 23:** Výsledky spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého aplikovaných ve směsi BKC-AL-1 pro separaci azobarviva RO12

Ozn.	Násada	$A_{\max}$	$\eta_A$ [%]	CHSK [mg/l]	$\eta_{\text{CHSK}}$ [%]	Poznámka
RO12	⊙ RO12	19,35	/	415	/	TOC: 173,5 mg/l
1004JM1	100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufru + 0,81 ml BKC-AL-1 (0,255 mmol BKC a 0,255 mmol Al <sup>3+</sup> )	0,016	<b>99,91</b>	456	<b>0,00</b>	Vznik velkých vloček, filtrát bezbarvý
1004JM2	100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufru + 0,81 ml BKC-AL-1 (0,203 mmol BKC a 0,203 mmol Al <sup>3+</sup> )	0,076	<b>99,56</b>	94,6	<b>77,20</b>	Vznik velkých vloček, filtrát bezbarvý
1004JM3	100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufru + 0,61 ml BKC-AL-1 (0,152 mmol BKC a 0,152 mmol Al <sup>3+</sup> )	3,23	<b>81,54</b>	186	<b>55,18</b>	Vznik hustého zákalu, ucpávání filtračního papíru
1004JM4	100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufru + 0,4 ml BKC-AL-1 (0,101 mmol BKC a 0,101 mmol Al <sup>3+</sup> )	8,04	<b>54,13</b>	365	<b>12,05</b>	Vznik hustého zákalu, ucpávání filtračního papíru

## **Aplikace směsi BKC-AL-2**

V této sérii experimentů byly provedeny čtyři experimenty s následujícím postupem: do 250ml kulaté baňky bylo odměřeno 100 ml  $\text{O RO12}$ , následně přidáno testované množství směsi BKC-AL-2 (1,02 ml pro 2304JM1, 0,81 ml pro 2304JM2, 0,61 ml pro 2304JM3 a 0,4 ml pro 2304JM4) a 10 ml uhličitanového pufru. Ihned po přidavku uhličitanového pufru byl pozorován v experimentech 2304JM1 a 2304JM2 vznik hustých vloček, v experimentech 2304JM3 a 2304JM4 pak vznik jemnějších vloček a hustého zákalu. Reakční baňky byly následně umístěny do Starfish nástavce a míchány po dobu 30 minut rychlostí 400 ot./min. Po domíchání byly jednotlivé směsi přefiltrovány přes skládané filtry do připravených předloh. Filtrace probíhala bez ucpávání filtračního papíru. Filtráty získané ze směsí s násadou roztoku BKC-AL-2 1,02 ml a 0,81 ml byly čiré a bezbarvé, filtráty směsí s nižšími násadami pak byly zakalené. Filtrace byla proto u těchto experimentů provedena dvakrát přes stejný filtr. Z důvodu přetrvávajícího zákalu byly oba filtráty ponechány na pracovním stole po dobu 7 dní, během kterých došlo k sedimentaci sraženiny u dna. Vzorek pro měření absorbance byl poté odebrán těsně pod hladinou filtrátu. Absorbance čirých filtrátů a  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  všech filtrátů byly změřeny v den provedení experimentů a byly zaznamenány do tabulky 24.

**Tabulka 24:** Výsledky spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého aplikovaných ve směsi BKC-AL-2 pro separaci azobarviva RO12

Ozn.	Násada	$A_{\max}$	$\eta_A$ [%]	CHSK [mg/l]	$\eta_{\text{CHSK}}$ [%]	Poznámka
RO12	⊙ RO12	19,35	/	415	/	TOC: 173,5 mg/l
2304JM1	100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufru + 1,02 ml BKC-AL-2 (0,255 mmol BKC a 1,02 mmol Al <sup>3+</sup> )	0,01	<b>99,94</b>	713	<b>0,00</b>	Vznik velkých vloček, filtrát bezbarvý
2304JM2	100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufru + 0,81 ml BKC-AL-2 (0,203 mmol BKC a 0,81 mmol Al <sup>3+</sup> )	0,077	<b>99,56</b>	80,4	<b>80,63</b>	Vznik velkých vloček, filtrát bezbarvý
2304JM3	100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufru + 0,61 ml BKC-AL-2 (0,152 mmol BKC a 0,61 mmol Al <sup>3+</sup> )	4,45	<b>74,56</b>	260	<b>37,35</b>	Vznik hustého zákalu, ucpávání filtračního papíru
2304JM4	100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufru + 0,4 ml BKC-AL-2 (0,101 mmol BKC a 0,4 mmol Al <sup>3+</sup> )	8,67	<b>50,53</b>	389	<b>6,27</b>	Vznik hustého zákalu, ucpávání filtračního papíru

### 3.10.1.2. Spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého pro separaci azobarviva DY28

#### Aplikace postupným dávkováním

Tato série experimentů byla provedena shodným postupem jako předchozí série (3.10.1.1), ovšem za použití roztoku azobarviva DY28. Násada benzalkonium chloridu činila 0,182 g 50%  $\Theta$  BKC pro 0503JM5, 0,146 g 50%  $\Theta$  BKC pro 0503JM6, 0,110 g 50%  $\Theta$  BKC pro 0503JM7 a 0,073 g 50%  $\Theta$  BKC pro 0503JM8. Poměry násad benzalkonium chloridu k sulfoskupinám azobarviva byly stejné jako v předcházející sérii. Po aplikaci benzalkonium chloridu byl ve všech baňkách pozorován vznik zákalu, nikoliv vznik vloček jako v případě experimentů se separací azobarviva RO12. Po přidavku síranu hlinitého nebyla pozorována žádná změna. Při filtraci docházelo ve všech experimentech k ucpávání filtračního papíru, v případě experimentů 0503JM7 a 0503JM8 došlo k zastavení filtrace. Filtráty z experimentů 0503JM5 a 0503JM6 byly bezbarvé, ostatní filtráty byly žlutooranžové. U všech filtrátů byla stanovena absorbance a  $CHSK_{Cr}$ , výsledky byly zaznamenány do tabulky 25.

**Tabulka 25:** Výsledky spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého aplikovaných postupným dávkováním pro separaci azobarviva DY28

Ozn.	Násada	A <sub>max</sub>	η <sub>A</sub> [%]	CHSK [mg/l]	η <sub>CHSK</sub> [%]	Poznámka
DY28	⊙ DY28	40,7	/	1148	/	TOC: 347,4 mg/l
0503JM5	0,182 g 50% ⊙ BKC (0,257 mmol BKC) + 100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitán. pufu + 1,4 ml 0,1M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,28 mmol Al <sup>3+</sup> )	0,047	<b>99,87</b>	441	<b>61,59</b>	Vznik husté sraženiny, Ucpávání filtračního papíru, Filtrát bezbarvý
0503JM6	0,146 g 50% ⊙ BKC (0,206 mmol BKC) + 100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitán. pufu + 1,4 ml 0,1M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,28 mmol Al <sup>3+</sup> )	0,018	<b>99,95</b>	61,8	<b>94,62</b>	Vznik husté sraženiny, Ucpávání filtračního papíru, Filtrát bezbarvý
0503JM7	0,110 g 50% ⊙ BKC (0,155 mmol BKC) + 100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitán. pufu + 1,4 ml 0,1M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,28 mmol Al <sup>3+</sup> )	2,61	<b>92,86</b>	203	<b>82,32</b>	Vznik husté sraženiny, Ucpávání filtračního papíru
0503JM8	0,073 g 50% ⊙ BKC (0,103 mmol BKC) + 100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitán. pufu + 1,4 ml 0,1M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,28 mmol Al <sup>3+</sup> )	9,94	<b>72,79</b>	482	<b>58,01</b>	Vznik husté sraženiny, Ucpávání filtračního papíru

V následujících sériích byly použity směsi benzalkonium chloridu a síranu hlinitého s označením BKC-AL-1 (0,25 mol/l BKC; 0,125 mol/l  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) a BKC-AL-2 (0,25 mol/l BKC; 0,5 mol/l  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Postup přípravy obou roztoků je uveden v kapitole 3.4.

#### **Aplikace směsi BKC-AL-1**

Do čtyřech kulatých 250ml baněk byl odměřeno 100 ml  $\Theta$  DY28, testovaná dávka BKC-AL-1 (1,03 ml pro 1004JM5; 0,82 ml pro 1004JM6; 0,61 ml pro 1004JM7 a 0,41 ml pro 1004JM8) a 10 ml uhličitanového pufru. Po přidavku směsi činidel byl ve všech baňkách pozorován vznik hustého zákalu. Baňky byly opatřeny míchadélkem, umístěny do Starfish nástavce a míchány po dobu 30 minut rychlostí 400 ot./min. Po domíchání byl obsah baněk převeden na skládaný filtr a filtrován do připravené předlohy. Filtrace u experimentů 1004JM5 a 1004JM6 probíhala bez ucpávání filtru, nicméně pomaleji než v případě obdobných experimentů s azobarvivem RO12. Vzniklá sraženina tvořila na povrchu filtračního papíru vrstvu gelu. Při filtraci reakčních směsí z experimentů 1004JM7 a 1004JM8 docházelo k ucpávání filtrační přepážky, což vedlo ke zpomalení až téměř zastavení filtrace. Zároveň byl ve filtrátech pozorován zákal, filtrace byla proto provedena podruhé přes stejný filtr. U získaných filtrátů byla změřena hodnota absorpance a  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ , výsledky byly zaznamenány do tabulky 26.

**Tabulka 26:** Výsledky spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého aplikovaných ve směsi BKC-AL-1 pro separaci azobarviva DY28

Ozn.	Násada	A <sub>max</sub>	η <sub>A</sub> [%]	CHSK [mg/l]	η <sub>CHSK</sub> [%]	Poznámka
DY28	⊙ DY28	40,7	/	1148	/	TOC: 347,4 mg/l
1004JM5	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufu + 1,03 BKC-AL-1 (0,258 mmol BKC a 0,258 mmol Al <sup>3+</sup> )	0,046	<b>99,87</b>	331	<b>71,17</b>	Vznik husté sraženiny, Filtrát bezbarvý
1004JM6	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufu + 0,82 ml BKC-AL-1 (0,206 mmol BKC a 0,206 mmol Al <sup>3+</sup> )	0,064	<b>99,83</b>	92,1	<b>91,98</b>	Vznik husté sraženiny, Filtrát bezbarvý
1004JM7	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufu + 0,61 ml BKC-AL-1 (0,153 mmol BKC a 0,153 mmol Al <sup>3+</sup> )	3,58	<b>90,27</b>	243	<b>78,83</b>	Vznik husté sraženiny, Ucpávání filtračního papíru
1004JM8	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufu + 0,41 ml BKC-AL-1 (0,103 mmol BKC a 0,103 mmol Al <sup>3+</sup> )	11,1	<b>69,89</b>	424	<b>63,07</b>	Vznik husté sraženiny, Ucpávání filtračního papíru

## **Aplikace směsi BKC-AL-2**

Do čtyřech kulatých 250ml baněk byl odměřeno 100 ml  $\Theta$  DY28, testovaná dávka BKC-AL-2 (1,03 ml pro 2304JM5; 0,82 ml pro 2304JM6; 0,61 ml pro 2304JM7 a 0,41 ml pro 2304JM8) a 10 ml uhličitanového pufu. Po přidavku směsi činidel byl ve všech baňkách pozorován vznik hustého zákalu a velmi jemných vloček. Baňky byly opatřeny míchadélkem, umístěny do Starfish nástavce a míchány po dobu 30 minut rychlostí 400 ot./min. Po domíchání byl obsah baněk převeden na skládaný filtr a filtrován do připravené předlohy. Sraženina zachycená na povrchu filtračního papíru měla podobu vrstvy gelu. Filtrace reakčních směsí experimentů 2304JM5 a 2304JM6 probíhala pomalu, nicméně při ní nedocházelo k ucpávání filtračního papíru. Při filtraci reakčních směsí z experimentů 2304JM7 a 2304JM8 docházelo k ucpávání filtrační přepážky, což vedlo ke zpomalení až téměř zastavení filtrace. Ve filtrátech nebyl pozorován zákal. U získaných filtrátů byla změřena hodnota absorpance a  $CHSK_{Cr}$ , výsledky byly zaznamenány do tabulky 27.

**Tabulka 27:** Výsledky spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého aplikovaných ve směsi BKC-AL-2 pro separaci azobarviva DY28

Ozn.	Násada	A <sub>max</sub>	η <sub>A</sub> [%]	CHSK [mg/l]	η <sub>CHSK</sub> [%]	Poznámka
DY28	⊙ DY28	40,7	/	1148	/	TOC: 347,4 mg/l
2304JM5	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 1,03 ml BKC-AL-2 (0,258 mmol BKC a 1,03 mmol Al <sup>3+</sup> ) + 10 ml uhličit. pufu	0,036	<b>99,90</b>	220	<b>80,84</b>	Vznik husté sraženiny a jemných vloček, Filtrát bezbarvý
2304JM6	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 0,82 ml BKC-AL-2 (0,208 mmol BKC a 0,82 mmol Al <sup>3+</sup> ) + 10 ml uhličit. pufu	0,031	<b>99,92</b>	56	<b>95,12</b>	Vznik husté sraženiny a jemných vloček, Filtrát bezbarvý
2304JM7	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 0,61 ml BKC-AL-2 (0,155 mmol BKC a 0,61 mmol Al <sup>3+</sup> ) + 10 ml uhličit. pufu	4,97	<b>86,49</b>	282	<b>75,44</b>	Vznik husté sraženiny a jemných vloček, Ucpávání filtračního papíru
2304JM8	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 0,41 ml BKC-AL-2 (0,103 mmol BKC a 0,41 mmol Al <sup>3+</sup> ) + 10 ml uhličit. pufu	14,1	<b>61,75</b>	561	<b>51,13</b>	Vznik husté sraženiny a jemných vloček, Ucpávání filtračního papíru

### **3.10.2. Spolupůsobení polyDADMAC a síranu hlinitého**

Jako další kombinace kvartérní amoniové soli a anorganického koagulantu byly vybrány polyDADMAC a síran hlinitý. Při poměru sulfoskupin molekul barviv a činidla polyDADMAC 1:1 bylo při separaci azobarviva RO12 dosaženo účinnosti 96,8 % (viz kapitola 3.7.2.3.) a při separaci azobarviva DY28 účinnosti 99,86 % (viz kapitola 3.7.3.3). Síran hlinitý byl vybrán na základě výsledků podkapitoly 3.9., kdy z testovaných anorganických koagulantů poskytoval nejlepší výsledky při separaci obou azobarviv (31,88 % pro RO12 a 99,75 % pro DY28).

#### **3.10.2.1. Spolupůsobení polyDADMAC a síranu hlinitého pro separaci azobarviva RO12**

##### **Aplikace postupným dávkováním**

Do třech 250ml kulatých baněk bylo nadávkováno testované množství 20%  $\Theta$  polyDADMAC (0,205 g; 0,164 g; 0,120 g a 0,083 g) a následně přidáno 100 ml  $\Theta$  RO12 a 10 ml uhličitánového pufru. Ve směsích byl pozorován vznik vloček sraženiny, v experimentech s vyšší násadou činidla vznikaly větší vločky. Reakční směsi byly poté míchány rychlostí 400 ot./min. po dobu 10 minut. Následně bylo do každé baňky přidáno 1,4 ml 0,1M  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a míchání bylo udržováno po dobu dalších 20 minut. Po přidavku koagulantu nebyla pozorována žádná viditelná změna. Po domíchání byly obsahy reakčních baněk převedeny na skládaný filtr. Během filtrace nedocházelo k ucpávání filtračního papíru. Filtrát získaný z experimentu s nejvyšší dávkou polyDADMAC byl zcela bezbarvý. U filtrátů byla změřena absorpance a  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ , výsledky byly zaznamenány do tabulky 28.

**Tabulka 28:** Výsledky spolupůsobení polyDADMAC a síranu hlinitého aplikovaných postupným dávkováním pro separaci azobarviva RO12

Ozn.	Násada	$A_{\max}$	$\eta^A$ [%]	CHSK [mg/l]	$\eta^{\text{CHSK}}$ [%]	Poznámka
RO12	⊙ RO12	19,35	/	415	/	TOC: 173,5 mg/l
2904JM2	0,205 g 20% polyDADMAC (0,254 mmol polyDADMAC) + 100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličit. pufu + 1,4 ml 0,1M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,28 mmol Al <sup>3+</sup> )	0,056	<b>99,68</b>	149	<b>64,10</b>	Vznik velkých vloček, Filtrát bezbarvý
2703JM1	0,164 g 20% polyDADMAC (0,203 mmol polyDADMAC) + 100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličit. pufu + 1,4 ml 0,1M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,28 mmol Al <sup>3+</sup> )	1,46	<b>91,59</b>	130	<b>68,67</b>	Vznik velkých vloček
2703JM2	0,120 g 20% polyDADMAC (0,149 mmol polyDADMAC) + 100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličit. pufu + 1,4 ml 0,1M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,28 mmol Al <sup>3+</sup> )	5,21	<b>70,01</b>	198	<b>52,29</b>	Vznik vloček
2703JM3	0,083 g 20% polyDADMAC (0,104 mmol polyDADMAC) + 100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličit. pufu + 1,4 ml 0,1M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,28 mmol Al <sup>3+</sup> )	8,45	<b>51,53</b>	248	<b>40,24</b>	Vznik vloček

V následujících sériích byly použity směsi polyDADMAC a síranu hlinitého s označením PDM-AL-1 (0,25 mol/l polyDADMAC; 0,125 mol/l  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) a PDM-AL-2 (0,25 mol/l polyDADMAC; 0,5 mol/l  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Postup přípravy obou roztoků je uveden v kapitole 3.4.

#### **Aplikace směsi PDM-AL-1**

Do čtyř 250ml kulatých baněk bylo odměřeno 100 ml  $\text{O RO12}$  a dále přidáno 10 ml uhličitanového pufru. Následně byla aplikována směs PDM-AL-1 o koncentraci polyDADMAC 0,25 mol/l a  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  0,125 mol/l. Do každé baňky bylo nadávkováno testované množství směsi (1,02 ml; 0,81 ml; 0,61 ml a 0,4 ml). V reakčních baňkách ihned po aplikaci docházelo ke vzniku sraženiny a vloček. Směsi byly následně míchány rychlostí 400 ot./min po dobu 30 minut. Po domíchání docházelo v baňkách k sedimentaci sraženiny u dna. Směsi byly následně převedeny na skládaný filtr. Filtrace probíhala bez ucpávání filtračního papíru. U filtrátů byla změřena absorbance a  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ . Výsledky byly zaznamenány do tabulky 29.

**Tabulka 29:** Výsledky spolupůsobení polyDADMAC a síranu hlinitého aplikovaných ve směsi PDM-AL-2 pro separaci azobarviva RO12

Ozn.	Násada	A <sub>max</sub>	η <sub>A</sub> [%]	CHSK [mg/l]	η <sub>CHSK</sub> [%]	Poznámka
RO12	⊙ RO12	19,35	/	415	/	TOC: 173,5 mg/l
0904JM1	100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitán. pufu + 1,02 ml PDM-AL-1 (0,255 mmol polyDADMAC a 0,255 mmol Al <sup>3+</sup> )	0,363	<b>97,92</b>	111	<b>73,25</b>	Vznik sraženiny a velkých vloček,
0904JM2	100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitán. pufu + 0,81 ml PDM-AL-1 (0,203 mmol polyDADMAC a 0,203 mmol Al <sup>3+</sup> )	2,22	<b>87,29</b>	147	<b>64,58</b>	Vznik sraženiny a vloček
0904JM3	100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitán. pufu + 0,61 ml PDM-AL-1 (0,153 mmol polyDADMAC a 0,153 mmol Al <sup>3+</sup> )	5,35	<b>69,42</b>	200	<b>51,81</b>	Vznik sraženiny a vloček
0904JM4	100 ml ⊙ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitán. pufu + 0,4 ml PDM-AL-1 (0,1 mmol polyDADMAC a 0,1 mmol Al <sup>3+</sup> )	8,27	<b>52,82</b>	250	<b>39,76</b>	Vznik sraženiny a vloček

## Aplikace směsi PDM-AL-2

Do čtyř 250ml kulatých baněk bylo odměřeno 100 ml  $\odot$  RO12 a 10 ml uhličitanového pufru. Následně byla aplikována směs PDM-AL-2 o koncentraci polyDADMAC 0,25 mol/l a  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  0,5 mol/l. Do jednotlivých baněk byl nadávkováno testované množství směsi (1,02 ml; 0,81 ml; 0,61 ml a 0,4 ml). V reakčních baňkách ihned po aplikaci docházelo ke vzniku sraženiny. Reakční směsi byly dále míchány rychlostí 400 ot./min po dobu 30 minut. Po domíchání byla ve všech baňkách pozorována sedimentace vzniklé sraženiny u dna. Směsi byly následně převedeny na skládaný filtr. Filtrace probíhala bez ucpávání filtračního papíru. U filtrátů byla změřena absorbance a  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ . Výsledky byly zaznamenány do tabulky 30.

**Tabulka 30:** Výsledky spolupůsobení polyDADMAC a síranu hlinitého aplikovaných ve směsi PDM-AL-2 pro separaci azobarviva RO12

Ozn.	Násada	$A_{\text{max}}$	$\eta^{\text{A}}$ [%]	CHSK [mg/l]	$\eta^{\text{CHSK}}$ [%]	Poznámka
RO12	$\odot$ RO12	19,35	/	415	/	TOC: 173,5 mg/l
0204JM1	100 ml $\odot$ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufru + 1,02 ml PDM-AL-2 (0,255 mmol polyDADMAC a 1,02 mmol Al <sup>3+</sup> )	0,1	<b>99,43</b>	116	<b>72,05</b>	Vznik sraženiny a velkých vloček,
0204JM2	100 ml $\odot$ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufru + 0,81 ml PDM-AL-2 (0,203 mmol polyDADMAC a 0,810 mmol Al <sup>3+</sup> )	2,12	<b>87,86</b>	140	<b>66,27</b>	Vznik sraženiny a vloček
0204JM3	100 ml $\odot$ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufru + 0,61 ml PDM-AL-2 (0,153 mmol polyDADMAC a 0,61 mmol Al <sup>3+</sup> )	5,46	<b>68,79</b>	202	<b>51,33</b>	Vznik sraženiny a vloček
0204JM4	100 ml $\odot$ RO12 (0,203 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufru + 0,4 ml PDM-AL-2 (0,1 mmol polyDADMAC a 0,4 mmol Al <sup>3+</sup> )	8,83	<b>49,62</b>	263	<b>36,63</b>	Vznik sraženiny a vloček

### 3.10.2.2. Spolupůsobení polyDADMAC a síranu hlinitého pro separaci azobarviva DY28

#### Aplikace postupným dávkováním

Do třech 250ml kulatých baněk bylo nadávkováno testované množství 20%  $\Theta$  polyDADMAC (0,209 g; 0,167 g; 0,124 g a 0,084 g) a následně přidáno 100 ml  $\Theta$  DY28 a 10 ml uhličitanového pufu. Ve směsích byl pozorován vznik vloček sraženiny. Reakční směsi byly poté míchány rychlostí 400 ot./min. po dobu 10 minut. Poté bylo do každé baňky přidáno 1,4 ml 0,1M  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a míchání bylo udržováno po dobu dalších 20 minut. Po domíchání byly obsahy reakčních baněk převedeny na skládaný filtr. Během filtrace docházelo k ucpávání filtru. Ve filtrátech byla změřena absorbance a  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ , výsledky byly zaznamenány do tabulky 31.

**Tabulka 31:** Výsledky spolupůsobení polyDADMAC a síranu hlinitého aplikovaných postupným dávkováním pro separaci azobarviva RO12

Ozn.	Násada	$A_{\max}$	$\eta^A$ [%]	CHSK [mg/l]	$\eta^{\text{CHSK}}$ [%]	Poznámka
DY28	⊙ DY28	40,7	/	1148	/	TOC: 347,4 mg/l
2904JM3	0,209 g 20% polyDADMAC (0,258 mmol polyDADMAC) + 100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličit. pufu + 1,4 ml 0,1M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,28 mmol Al <sup>3+</sup> )	0,064	<b>99,82</b>	111	<b>90,33</b>	Vznik sraženiny a vloček,
2703JM1	0,167 g 20% polyDADMAC (0,207 mmol polyDADMAC) + 100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličit. pufu + 1,4 ml 0,1M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,28 mmol Al <sup>3+</sup> )	0,071	<b>99,81</b>	100	<b>91,29</b>	Vznik sraženiny a vloček
2703JM2	0,124 g 20% polyDADMAC (0,154 mmol polyDADMAC) + 100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličit. pufu + 1,4 ml 0,1M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,28 mmol Al <sup>3+</sup> )	0,431	<b>98,82</b>	202	<b>82,40</b>	Vznik sraženiny a vloček
2703JM3	0,084 g 20% polyDADMAC (0,104 mmol polyDADMAC) + 100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličit. pufu + 1,4 ml 0,1M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0,28 mmol Al <sup>3+</sup> )	8,45	<b>76,87</b>	243	<b>78,83</b>	Vznik sraženiny a vloček

V následujících sériích byly použity směsi polydiallyldimethylamonium chloridu a síranu hlinitého s označením PDM-AL-1 (0,25 mol/l polyDADMAC; 0,125 mol/l  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) a PDM-AL-2 (0,25 mol/l polyDADMAC; 0,5 mol/l  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Postup přípravy obou roztoků je uveden v kapitole 3.4.

#### **Aplikace směsi PDM-AL-1**

Do 4 250ml kulatých baněk bylo odměřeno 100 ml  $\odot$  DY28 a 10 ml uhličitanového pufru. Následně byla aplikována směs PDM-AL-1 o koncentraci polyDADMAC 0,25 mol/l a  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  0,125 mol/l. Do každé baňky byl nadávkováno testované množství směsi (1,03 ml; 0,82 ml; 0,61 ml a 0,41 ml). Ihned po aplikaci byl ve všech reakčních směsích pozorován vznik sraženiny. Reakční směsi byly dále míchány rychlostí 400 ot./min po dobu 30 minut. Po domíchání docházelo k sedimentaci vzniklé sraženiny u dna. Směsi byly následně převedeny na skládaný filtr. Během filtrace docházelo postupně k ucpávání filtrů a výraznému zpomalení filtrace. U filtrátů byla změřena absorbance a  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ . Výsledky byly zaznamenány do tabulky 32.

**Tabulka 32:** Výsledky spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého aplikovaných ve směsi PDM-AL-1 pro separaci azobarviva DY28

Ozn.	Násada	$A_{\max}$	$\eta_A$ [%]	CHSK [mg/l]	$\eta_{\text{CHSK}}$ [%]	Poznámka
DY28	⊙ DY28	40,7	/	1148	/	TOC: 347,4 mg/l
0904JM5	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufu + 1,03 ml PDM-AL-1 (0,258 mmol polyDADMAC a 0,258 mmol Al <sup>3+</sup> )	0,028	<b>99,92</b>	104	<b>90,94</b>	Vznik sraženiny
0904JM6	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufu + 0,82 ml PDM-AL-1 (0,205 mmol polyDADMAC a 0,205 mmol Al <sup>3+</sup> )	0,043	<b>99,88</b>	101	<b>91,20</b>	Vznik sraženiny
0904JM7	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufu + 0,61 ml PDM-AL-1 (0,153 mmol polyDADMAC a 0,153 mmol Al <sup>3+</sup> )	3,97	<b>89,21</b>	214	<b>81,36</b>	Vznik sraženiny
0904JM8	100 ml ⊙ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufu + 0,41 ml PDM-AL-1 (0,103 mmol polyDADMAC a 0,103 mmol Al <sup>3+</sup> )	10,8	<b>70,70</b>	411	<b>64,20</b>	Vznik sraženiny

## Aplikace směsi PDM-AL-2

Do 4 250ml kulatých baněk bylo odměřeno 100 ml  $\odot$  DY28 a 10 ml uhličitanového pufru. Následně byla aplikována směs PDM-AL-2 o koncentraci polyDADMAC 0,25 mol/l a  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  0,5 mol/l. Do jednotlivých baněk byl nadávkováno testované množství směsi (1,03 ml; 0,82 ml; 0,61 ml a 0,41 ml). V reakčních baňkách ihned po aplikaci docházelo ke vzniku sraženiny. Reakční směsi byly dále míchány rychlostí 400 ot./min po dobu 30 minut. Po domíchání byla ve všech baňkách pozorována sedimentace vzniklé sraženiny u dna. Směsi byly následně převedeny na skládaný filtr. Během filtrace docházelo postupně k ucpávání filtrů a výraznému zpomalení filtrace. U filtrátů byla změřena absorbance a  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ . Výsledky byly zaznamenány do tabulky 33.

**Tabulka 33:** Výsledky spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého aplikovaných ve směsi PDM-AL-2 pro separaci azobarviva DY28

Ozn.	Násada	$A_{\text{max}}$	$\eta^{\text{A}}$ [%]	CHSK [mg/l]	$\eta^{\text{CHSK}}$ [%]	Poznámka
DY28	$\odot$ DY28	40,7	/	1148	/	TOC: 347,4 mg/l
0204JM5	100 ml $\odot$ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufru + 1,03 ml PDM-AL-2 (0,258 mmol polyDADMAC a 1,03 mmol Al <sup>3+</sup> )	0,022	<b>99,94</b>	108	<b>90,59</b>	Vznik sraženiny
0204JM6	100 ml $\odot$ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufru + 0,82 ml PDM-AL-2 (0,205 mmol polyDADMAC a 0,82 mmol Al <sup>3+</sup> )	0,013	<b>99,96</b>	101	<b>91,20</b>	Vznik sraženiny
0204JM7	100 ml $\odot$ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufru + 0,61 ml PDM-AL-2 (0,153 mmol polyDADMAC a 0,61 mmol Al <sup>3+</sup> )	3,04	<b>91,74</b>	161	<b>85,98</b>	Vznik sraženiny
0204JM8	100 ml $\odot$ DY28 (0,206 mmol R-SO <sub>3</sub> Na) + 10 ml uhličitan. pufru + 0,41 ml PDM-AL-2 (0,103 mmol polyDADMAC a 0,41 mmol Al <sup>3+</sup> )	10,5	<b>71,52</b>	334	<b>70,91</b>	Vznik sraženiny

### 3.11. Ozonizace

V následujících experimentech byla testována účinnost ozonizace na odbourání azobarviv RO12 a DY28 z jejich vodných roztoků o koncentraci 0,107 mmol/l. Roztok pro ozonizaci azobarviva RO12 byl připraven naředěním 158 ml zásobního roztoku tohoto azobarviva na celkový objem 1 l. Roztok pro ozonizaci azobarviva DY28 byl připraven naředěním 100 ml zásobního roztoku tohoto azobarviva na celkový objem 1 l. Jako zdroj ozonu byl použit ozonizátor PROFIZON X, jako zdroj kyslíku byl používán okolní vzduch. Postup ozonizace byl pro roztoky obou barviv následující:

Po převedení roztoku do ozonizační nádoby byl odebrán vzorek pro změření absorbance v čase  $t_0$ . Do nádoby bylo dále vloženo míchadélko a nádoba byla umístěna na elektromagnetické míchadlo uvnitř digestoře. Na nádobu byl nasazen zpětný chladič naplněný zvlhčeným aktivním uhlím a přívodní hadicí ozonu. Konec hadice, opatřený porézni přepážkou, byl ponořen přibližně 1-2 cm pod hladinu roztoku. Aparatura pro ozonizaci byla poté vyfotografována, viz příloha D. Na ozonizátoru byl nastaven výkon na 70 %, zapnuta pumpa a spuštěna výroba ozonu. V třicetiminutových intervalech byly odebírány vzorky, u kterých byla měřena absorbance. V případě barviva RO12 byl experiment ukončen po 180 minutách, kdy barva roztoku nebyla dále okem pozorovatelná. Experiment s barvivem DY28 byl z časových důvodů prováděn v sériích po třech třicetiminutových cyklech se sedmidenními rozestupy mezi sériemi. Absorbance byla měřena na začátku každé série a po uplynutí každého cyklu. Mezi sériemi bylo zaznamenáno snížení absorbance roztoku barviva, způsobené nejspíše doreagováním zbytku ozonu rozpuštěného ve vodě. Před zahájením 4 série byl u dna reakční nádoby patrný jemný zákal, fotografie zákalu je uvedena v příloze E. Z tohoto důvodu byl roztok před dalším cyklem ozonizace nejprve přefiltrován přes filtrační papír pomocí Büchnerovy nálevky a vakuové pumpy, vlivem čehož došlo k významnému poklesu absorbance v čase ozonizace 270 minut. Výsledky obou experimentů byly zaznamenány do tabulky 34.

**Tabulka 34:** Výsledky ozonizace vodných roztoků azobarviv RO12 a DY28

Doba ozonizace [min]	RO12 (0,107 mmol/l)		DY28 (0,107 mmol/l)	
	$A_{\max}$	$\eta_A$ [%]	$A_{\max}$ ( $A_{\max}$ po 7 dnech)	$\eta_A$ ( $\eta_A$ po 7 dnech) [%]
0	3,28	<b>0,00</b>	3,73	<b>0,00</b>
30	1,45	<b>55,79</b>	3,34	<b>10,46</b>
60	0,777	<b>76,31</b>	3,13	<b>16,09</b>
90	0,420	<b>87,20</b>	2,98 (2,53)	<b>20,11 (32,17)</b>
120	0,202	<b>93,84</b>	2,28	<b>38,87</b>
150	0,039	<b>98,81</b>	2,14	<b>42,63</b>
180	0,032	<b>99,02</b>	1,93 (1,74)	<b>48,26 (53,35)</b>
210			1,61	<b>56,84</b>
240			1,53	<b>58,98</b>
270			1,4 (1,01)	<b>62,47 (72,92)</b>
300			0,878	<b>76,46</b>
330			0,749	<b>79,92</b>
360			0,726 (0,696)	<b>80,54 (81,34)</b>
390			0,681	<b>81,74</b>
420			0,638	<b>82,90</b>
450			0,621 (0,551)	<b>83,35 (85,23)</b>
480			0,547	<b>85,34</b>
510			0,551	<b>85,23</b>
540			0,539 (0,524)	<b>85,55 (85,95)</b>
570			0,527	<b>85,87</b>
600			0,503	<b>86,51</b>

Na základě přechozích výsledků byla dále provedena ozonizace 1 l zásobního roztoku RO12 o koncentraci vzorku azobarviva 1 g/l. Postup byl shodný s předchozím postupem ozonizace ředěných roztoků. Ozonizace byla prováděna do chvíle, kdy nebylo zbarvení roztoku dále okem pozorovatelné. Celkový čas ozonizace 420 minut byl rozdělen do tří dnů, kdy první den byl roztok ozonizován po dobu 120 minut, druhý a třetí den pak po dobu 150 minut. Na začátku druhého a třetího dne a několik dní po ukončení ozonizace (z důvodu doreagování rozpuštěného ozonu) bylo měřeno  $CHSK_{Cr}$ . Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 35.

**Tabulka 35:** Naměřené hodnoty absorbance a  $CHSK_{Cr}$  při ozonizaci roztoku RO12 o koncentraci 1 g/l

Doba ozonizace [min]	$A_{max}$	$\eta_A$ [%]	$CHSK_{Cr}$	$\eta_{CHSK_{Cr}}$ [%]
0	21,6	<b>0,00</b>	415	<b>0</b>
30	14,5	<b>32,87</b>		
60	9,5	<b>56,02</b>		
90	6,42	<b>70,28</b>		
120	5,42	<b>74,91</b>		
120	5,17	<b>76,06</b>	315	<b>24,1</b>
150	4,05	<b>81,25</b>		
180	3,18	<b>85,28</b>		
210	2,36	<b>89,07</b>		
240	1,69	<b>92,18</b>		
270	1,21	<b>94,40</b>		
270	0,88	<b>95,93</b>	276	<b>33,5</b>
300	0,514	<b>97,62</b>		
330	0,248	<b>98,85</b>		
360	0,128	<b>99,41</b>		
390	0,101	<b>99,53</b>		
420	0,058	<b>99,73</b>	243	<b>41,4</b>

## 4. Výsledky a diskuse

### 4.1. Vyhodnocení aplikace kvartérních amoniových solí

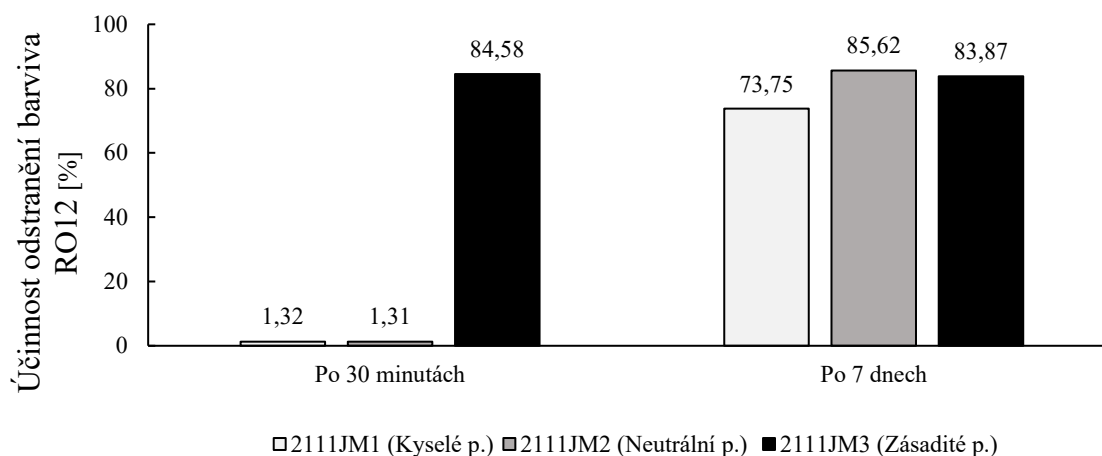
V následujících podkapitolách jsou vyhodnoceny experimenty z kapitoly 3.7. Aplikace kvartérních amoniových solí v experimentální části práce.

#### 4.1.1. Vyhodnocení vlivu pH

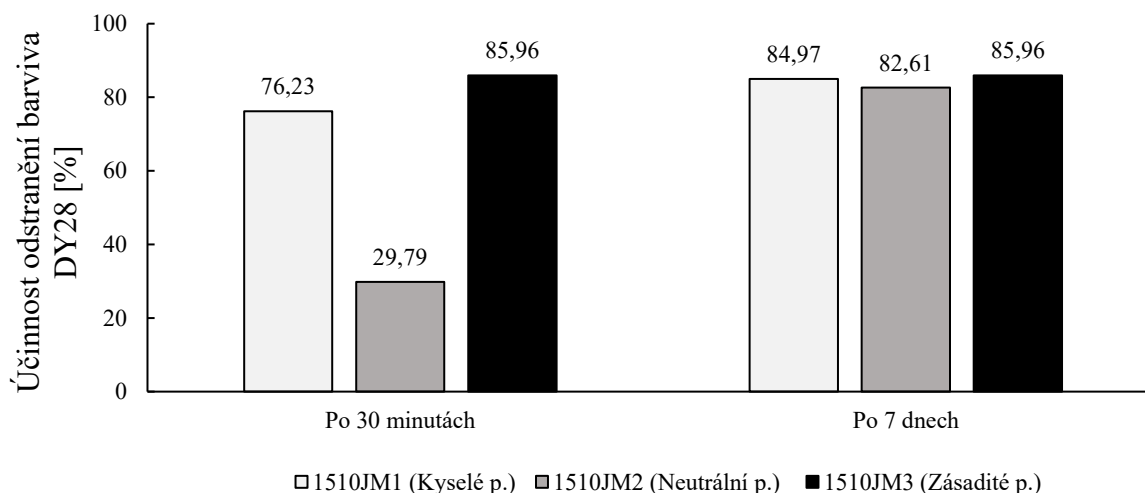
V rámci testování metody srážení kyselých azobarviv pomocí kvartérních amoniových solí byl nejprve zjišťován průběh tvorby iontových párů v kyselém, neutrálním a zásaditém prostředí, viz kapitola 3.7.1. Ke srážení obou testovaných azobarviv byla použita kvartérní amoniová sůl benzalkonium chlorid, u které je známo, že s kyselými azobarvivy dobře tvoří iontové páry. Vzhledem k účelu experimentu byl benzalkonium chlorid dávkován ve všech experimentech v přebytku, aby průběh reakce nebyl omezen nedostatkem iontové kapaliny. pH reakčních směsí bylo upraveno přidavkem 10 ml 0,1M HCl, 10 ml vody a 10 ml uhličitanového pufru na hodnoty 2,5, 6 a 10, pro azobarvivo RO12 a 2,2, 7,1 a 9,8 pro azobarvivo DY28.

Při reakci azobarviva RO12 s iontovou kapalinou v kyselém prostředí docházelo ke vzniku jemné sraženiny, v neutrálním a zásaditém prostředí pak ke vzniku vloček. Měřením absorbance ve filtrátech byla zjištěna velmi nízká účinnost odstranění barviva v kyselém a neutrálním prostředí (1,32 %; 1,31 %), která se téměř rovnala poklesu absorbance způsobené vlivem sorpce barviva na filtrační papír (1,21 %). Účinnost v zásaditém prostředí činila 84,58 %. Po sedmi dnech byl pozorován opětovný vznik sraženiny ve filtrátech s kyselým a zásaditým prostředím, po filtraci byla zjištěna účinnost odstranění azobarviva srovnatelná s experimentem provedeným v zásaditém prostředí, a to 73,79 % a 85,5 %. Z těchto experimentů tedy vyplývá, že iontová výměna probíhá v kyselém, neutrálním i zásaditém prostředí, nicméně v zásaditém prostředí má reakce mnohem rychlejší průběh. Výsledky série jsou zobrazeny na obrázku 5

V paralelní sérii experimentů za použití roztoku azobarviva DY28 byl pozorován obdobný výsledek, kdy ihned po filtraci bylo nejlepšího výsledku dosaženo v alkalickém prostředí (85,96 %), zatímco účinnost srážení v kyselém a neutrálním prostředí byla nižší (76,23 % a 29,79 %) a na výsledek blízký se účinnosti v zásaditém prostředí (84,97 % a 82,61 %) vzrostla až po sedmi dnech. Výsledky série jsou zobrazeny na obrázku 6.



**Obrázek 5:** Vliv pH na srážení azobarviva RO12 kvartérní amoniou solí (exp. 2111JM1, 2111JM2, 2111JM3)



**Obrázek 6:** Vliv pH na srážení azobarviva DY28 kvartérní amoniou solí (1510JM1, 1510JM2, 1510JM3)

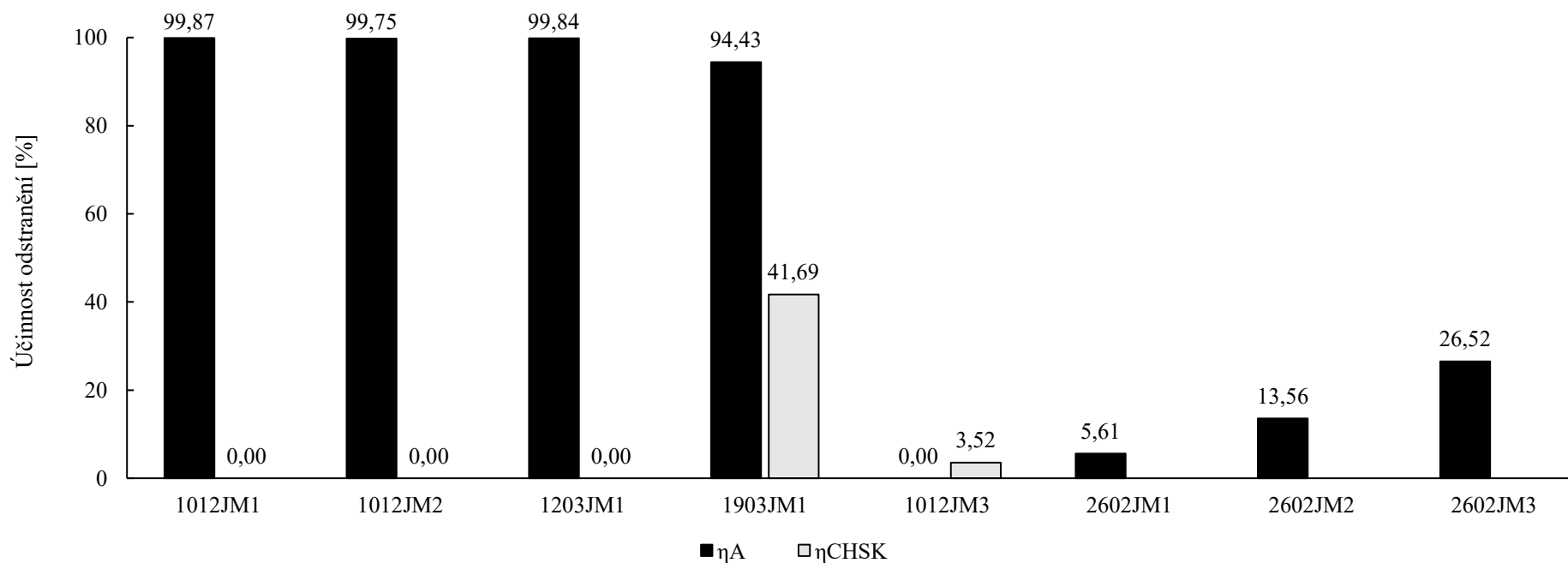
Pozn.: **2110JM1:** 90 ml ⊙ RO12 + 10 ml 0,1M HCl + 1,61 g 50% ⊙ BKC  
**2110JM2:** 90 ml ⊙ RO12 + 10 ml H<sub>2</sub>O + 1,61 g 50% ⊙ BKC  
**2110JM3:** 90 ml ⊙ RO12 + 10 ml uhličitan. pufru + 1,62 g 50% ⊙ BKC  
**1510JM1:** 90 ml ⊙ DY28 + 10 ml 0,1M HCl + 1,62 g 50% ⊙ BKC  
**1510JM2:** 90 ml ⊙ DY28 + 10 ml H<sub>2</sub>O + 1,60 g 50% ⊙ BKC  
**1510JM3:** 90 ml ⊙ DY28 + 10 ml uhličitan. pufru + 1,60 g 50% ⊙ BKC

Ze získaných výsledků bylo zjištěno optimální pH reakce v alkalické oblasti, proto byly následující experimenty s použitím kvartérních amoniou solí prováděny v prostředí uhličitanového pufru.

#### 4.1.2. Vliv struktury kvartérních amoniových solí na účinnost separace azobarviv

Ve dvou paralelních sériích bylo testováno dohromady šest různých kvartérních amoniových solí (benzalkonium chlorid, methyltrioctylamonium chlorid, didecyldimethylamonium chlorid, polydiallyldimethylamonium chlorid, hexamethonium bromid a tetrabutylamonium bromid) a jedné směsi kvartérních amoniových solí (Aliquat 336). Cílem těchto sérií bylo zjistit, které kvartérní amoniové sole tvoří s jednotlivými azobarvivy separovatelné iontové páry. Dávka kvartérní amoniové soli byla vypočítána tak, aby její molární množství bylo v mírném přebytku (1,4násobek) oproti molárnímu ekvivalentu sulfonových skupin jednotlivých azobarviv. V případě výpočtu navážky polydiallyldimethylamonium chloridu byla použita molární hmotnost monomerní jednotky. V případě hexamethonium bromidu byly vzhledem k přítomnosti dvou kvartérních amoniových skupin provedeny dva experimenty, jeden při dávce ekvivalentní ostatním činidlům a druhý při poloviční dávce. Přesný postup všech experimentů je popsán v kapitolách 3.7.2.1. a 3.7.3.1.  $CHSK_{Cr}$  bylo v těchto experimentech měřeno pouze pro orientační účely a jen v experimentech s vysokou účinností odbarvení roztoku. Výsledky provedených experimentů pro separaci azobarviva RO12 jsou zobrazeny na obrázku 7 a pro separaci DY28 na obrázku 8.

Z testovaných kvartérních amoniových solí tvořily s oběma testovanými azobarvivy separovatelné sraženiny čtyři amoniové soli, a to benzalkonium chlorid (snížení absorbance o 99,87 % pro RO12 a 97,43 % pro DY28), methyltrioctylamonium chlorid (99,75 %; 97,43 %), didecyldimethylamonium chlorid (99,84 %; 99,25 %) a polydiallyldimethylamonium chlorid (94,43 %; 99,94 %). Při použití ostatních testovaných látek nebylo dosaženo žádného či zanedbatelného odbarvení roztoku. Jako vhodná činidla pro další experimenty byly vybrány benzalkonium chlorid a polydiallyldimethylamonium chlorid. Methyltrioctylamonium chlorid byl zamítnut z důvodu jeho vysoké ceny, která by znemožňovala jeho potenciální praktické využití, a didecyldimethylamonium chlorid z důvodu jeho formy (50% roztok v isopropylalkoholu), kdy by rozpouštědlo významně ovlivňovalo vyhodnocování  $CHSK_{Cr}$  testů.



**Obrázek 7:** Srovnání účinnosti vybraných kvartérních amoniových solí pro separaci azobarviva RO12

Pozn. **1012JM1:** 0,5 g 50% BKC + 250 ml ⊖ RO12 + 25 ml uhličitan. pufru

**1012JM2:** 0,285 g MeOct<sub>3</sub>NCI + 250 ml ⊖ RO12 + 25 ml uhličitan. pufru

**1203JM1:** 0,512 g 50% ⊖ DDAC + 250 ml ⊖ RO12 + 25 ml uhličitan. pufru

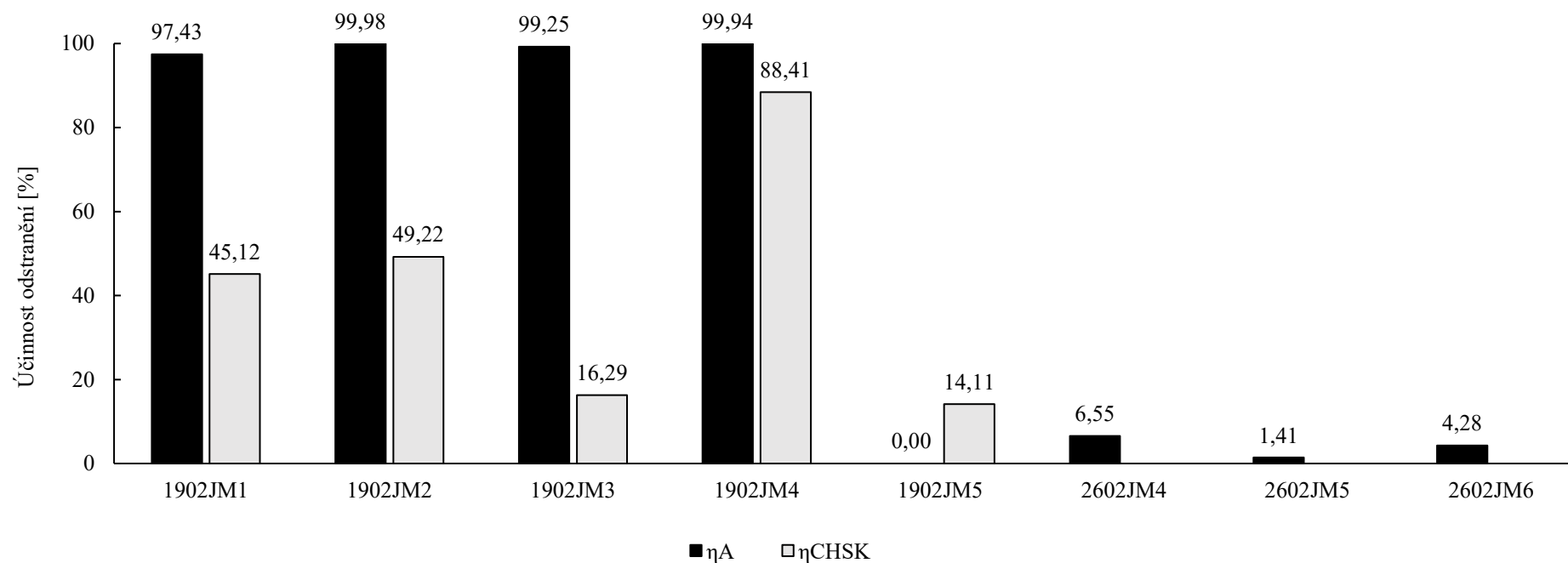
**1903JM1:** 0,571 g 20% ⊖ polyDADMAC + 250 ml ⊖ RO12 + 25 ml uhličitan. pufru

**1012JM3:** 0,286 g A336 + 250 ml ⊖ RO12 + 25 ml uhličitan. pufru

**2602JM1:** 14,1 ml 0,025M Meth<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> + 250 ml ⊖ RO12 + 25 ml uhličitan. pufru (CHSK<sub>Cr</sub> nestanovováno)

**2602JM2:** 28,2 ml 0,025M Meth<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> + 250 ml ⊖ RO12 + 25 ml uhličitan. pufru (CHSK<sub>Cr</sub> nestanovováno)

**2602JM3:** 14,1 ml 0,05M But<sub>4</sub>NBr + 250 ml ⊖ RO12 + 25 ml uhličitan. pufru (CHSK<sub>Cr</sub> nestanovováno)



**Obrázek 8:** Porovnání účinnosti vybraných kvartérních amoniových solí pro separaci azobarviva DY28

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

**1902JM2:** 0,291 g MeOct<sub>3</sub>NCI + 250 ml ⊖ DY28 + 25 ml uhličitanového pufru

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

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

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

**2602JM4:** 14,4 ml 0,025M Meth<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> + 250 ml ⊖ DY28 + 25 ml uhličitanového pufru (CHSK<sub>Cr</sub> nestanovováno)

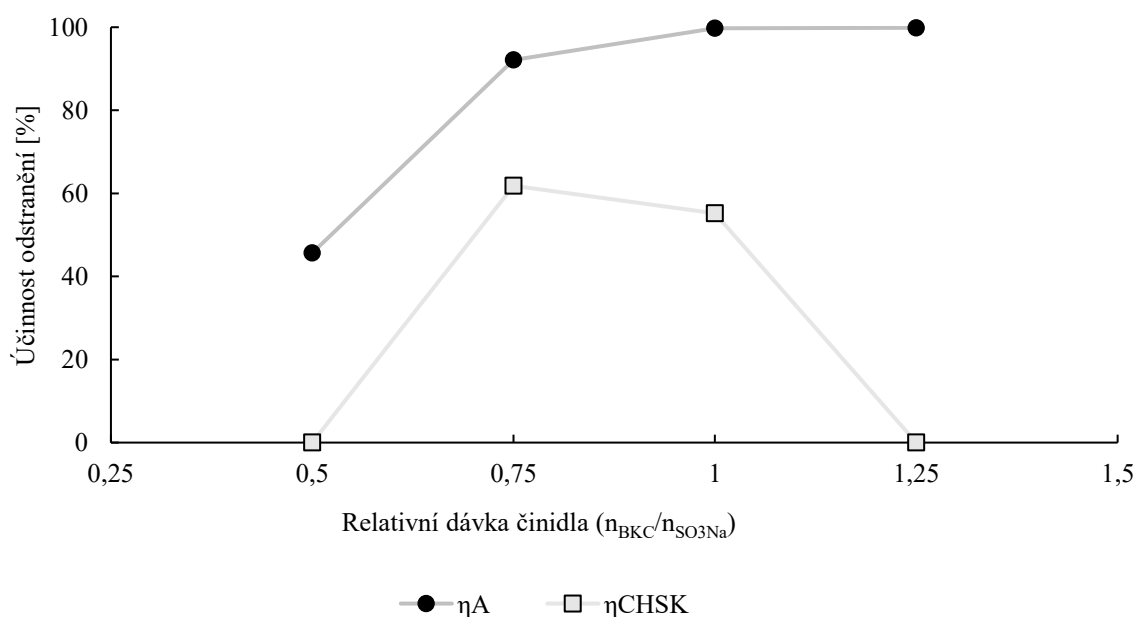
**2602JM5:** 28,8 ml 0,025M Meth<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> + 250 ml ⊖ DY28 + 25 ml uhličitanového pufru (CHSK<sub>Cr</sub> nestanovováno)

**2602JM6:** 14,4 ml 0,05M But<sub>4</sub>NBr + 250 ml ⊖ DY28 + 25 ml uhličitanového pufru (CHSK<sub>Cr</sub> nestanovováno)

### 4.1.3. Vyhodnocení optimalizace dávky činidla benzalkonium chlorid

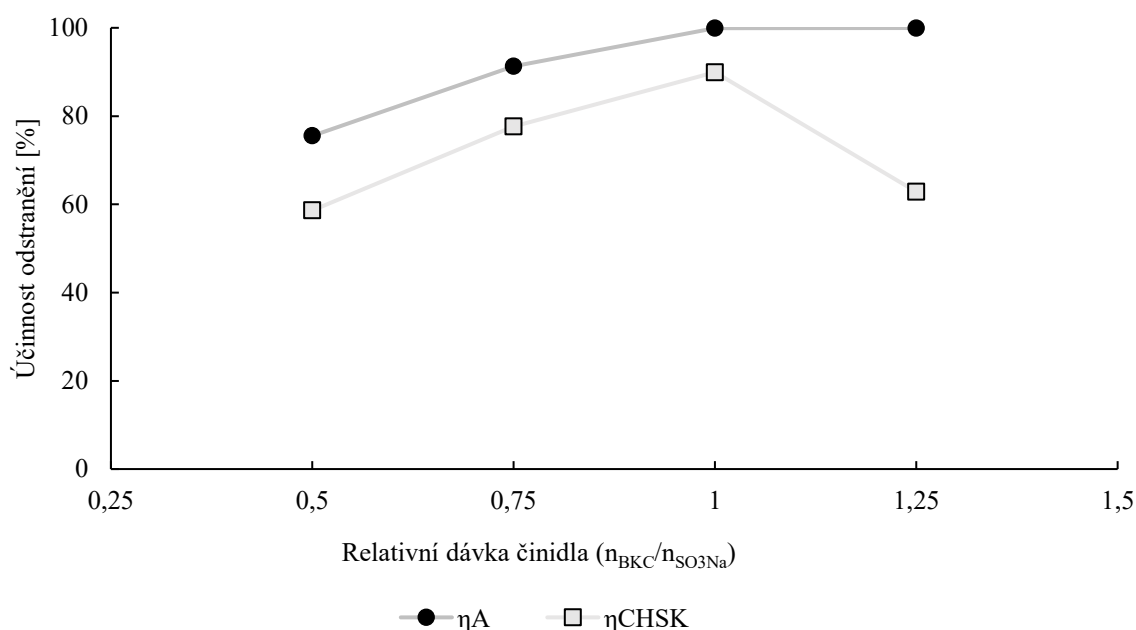
Cílem experimentů z kapitol 3.7.2.2. a 3.7.3.2. experimentální části bylo zjistit optimální množství kvartérní amoniové soli benzalkonium chlorid. Pro každé testované azobarvivo byla provedena série čtyř experimentů s dávkou benzalkonium chloridu v relativních poměrech 1,25:1, 1:1, 0,75:1 a 0,5:1 k látkovému množství sulfonových skupin testovaného azobarviva. Experimenty byly prováděny v prostředí uhličitanového pufru.

V sérii prováděné za použití roztoku azobarviva RO12 byl pozorován výrazný rozdíl v podobě sraženin při nadávkování ekvimolární a vyšší dávky benzalkonium chloridu oproti nižším dávkám činidla. Zatímco v případě experimentů s poměrem činidla BKC k množství sulfoskupin vázaných ve struktuře barviva 1:1,25 a 1:1 vznikaly dobře filtrovatelné vločky a výsledný filtrát byl v obou experimentech bezbarvý, v experimentech s nižšími násadami činidla docházelo pouze ke vzniku jemného zákalu, který při filtraci ucpával filtrační papír a zčásti jím i procházel. Výsledky této série experimentů jsou zobrazeny v grafu na obrázku 9.



**Obrázek 9:** Účinnost odstranění azobarviva RO12 a CHSK<sub>Cr</sub> v závislosti na relativní dávce benzalkonium chloridu

V paralelní sérii prováděné za použití azobarviva DY28 byl pozorován podobný průběh jako v případě azobarviva RO12, ovšem s rozdílem v podobě sraženiny, která v experimentech této série tvořila spíše gelovitou hmotu. Filtrace sraženin v případě experimentů s relativním poměrem 1:1,25 a 1:1 probíhala bez ucpávání filtru, filtrát byl čirý. V případě experimentů s nižšími násadami benzalkonium chloridu opět docházelo k ucpávání filtračního papíru a průchodu jemné sraženiny do filtrátu. Výsledky této série experimentů jsou zobrazeny v grafu na obrázku 10.



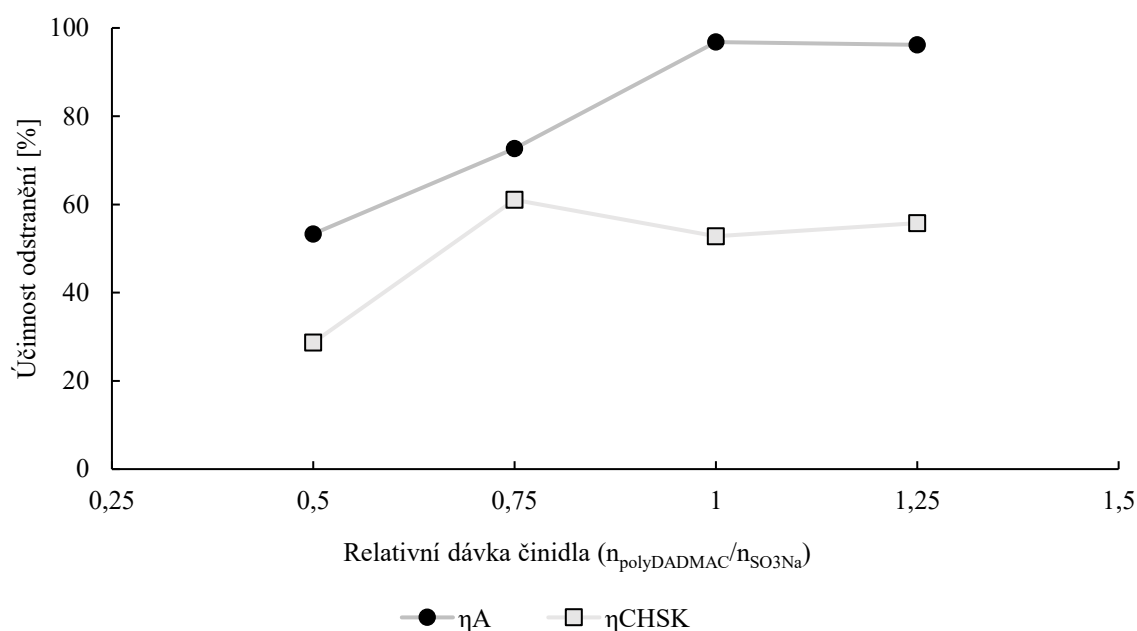
**Obrázek 10:** Účinnost odstranění azobarviva DY28 a  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  v závislosti na relativní dávce benzalkonium chloridu

Ze získaných dat vyplývá, že k optimálnímu srážení dochází při relativním poměru benzalkonium chloridu a sulfoskupin azobarviv 1:1. Při nižších násadách činidla dochází u obou azobarviv k jejich nedokonalému vysrážení, což se projevuje zvýšenou absorbcí filtrátů a parametru  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ . Vznikající iontové páry tvoří velmi jemné sraženiny procházející filtrem. Při vyšších násadách činidla dochází sice ke kompletnímu vysrážení azobarviva za vzniku dobře filtrovatelných částic, ale zároveň také k sekundárnímu znečištění filtrátů zbytkovým činidlem, což se projevuje nárůstem parametru  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ . Tento nárůst byl v obou experimentech s relativním poměr 1:1,25 podobný (448 mg/l pro RO12 a 388 mg/l pro DY28), nicméně procentuální pokles byl vzhledem k rozdílnému  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  zásobních roztoků obou azobarviv velmi rozdílný, jak je patrné z obrázků 9 a 10.

#### 4.1.4. Vyhodnocení optimalizace dávky činidla polyDADMAC

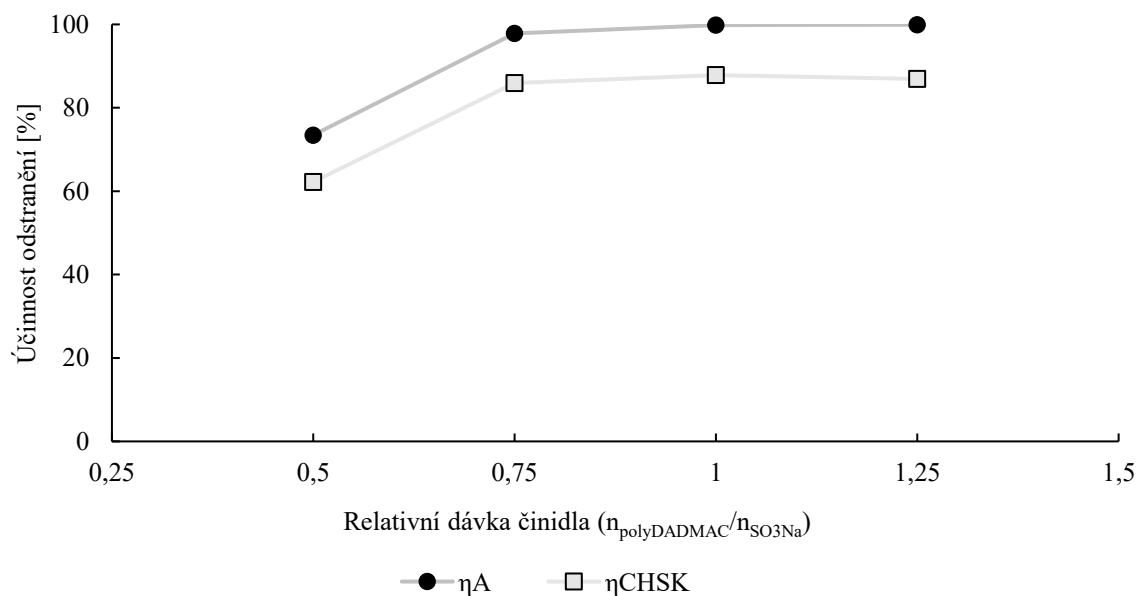
Cílem sérií experimentů popsaných v podkapitolách 3.7.2.3. Experimentální částí bylo zjistit účinnost různého množství kvartérní amoniové soli polydiallyldimethylamonium chlorid na separaci obou testovaných azobarviv a jeho vliv na parametr  $CHSK_{Cr}$ . Stejně jako v případě experimentů při optimalizaci benzalkonium chloridu byly i zde v každé sérii provedeny čtyři experimenty s násadami činidla polyDADMAC v relativních poměrech 1,25:1, 1:1, 0,75:1 a 0,5:1 k látkovému množství sulfonových skupin testovaného azobarviva. Experimenty byly opět prováděny v prostředí uhličitánového pufru.

Při experimentech zaměřených na separaci azobarviva RO12 byl ve všech reakčních baňkách pozorován vznik vloček, které po domíchání sedimentovaly u dna. Následná filtrace probíhala bez ucpávání filtrační přepážky, všechny filtráty byly čiré. Výsledná závislost účinnosti separace azobarviva RO12 a  $CHSK_{Cr}$  na relativním poměru dávky polyDADMAC je zobrazena na obrázku 11.



**Obrázek 11:** Účinnost odstranění azobarviva RO12 a  $CHSK_{Cr}$  v závislosti na relativní dávce polyDADMAC

V paralelní sérii docházelo při separaci azobarviva DY28 ke vzniku hustého zákalu, v případě nasad polyDADMAC v poměru 1,25:1 a 1:1 pak tvorbě jemných vloček. V experimentech s nižší relativní dávkou činidla docházelo vlivem zákalu k ucpávání pórů filtračního papíru a zastavení filtrace. Výsledná závislost účinnosti separace azobarviva DY28 a  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  na relativním poměru dávky polyDADMAC je zobrazena na obrázku 12.



**Obrázek 12:** Účinnost odstranění azobarviva DY282 a  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  v závislosti na relativní dávce polyDADMAC

Ze získaných výsledků je patrné, že pomocí kvartérní amoniové soli polyDADMAC při dávkování v relativním poměru 1:1 a vyšším lze velmi dobře separovat obě testovaná azobarviva. Při snižování relativního poměru dávky činidla klesala úměrně i účinnost separace azobarviva RO12 (72,66 % pro poměr 0,75:1 a 53,33 % pro poměr 0,5:1), nicméně při separaci azobarviva DY28 bylo při dodržení stejného poměru dosaženo mnohem vyšší účinnosti (97,83% pro poměr 0,75:1 a 73,46 % pro poměr 0,5:1). Zásadní rozdíl oproti experimentům s použitím benzalkonium chloridu byl pozorován v nárůstu  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  při dávce v relativním poměru 1,25:1, tedy při předávkování činidla. Zatímco v případě benzalkonium chloridu docházelo k prudkému navýšení tohoto parametru vlivem přítomnosti činidla ve filtrátech, v případě aplikace polyDADMAC nebyl nárůst  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  pozorován. To by mohlo být způsobeno polymerací přebytečného činidla s jeho již navázanými molekulami a následný záchyt na filtru. Tomu napovídají i výsledky experimentů při testování kvartérních amoniových solí, kdy bylo při použití polyDADMACu dosaženo ze všech testovaných činidel zdaleka nejnižších hodnot  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ .

## 4.2. Vyhodnocení aplikace terciárních aminů

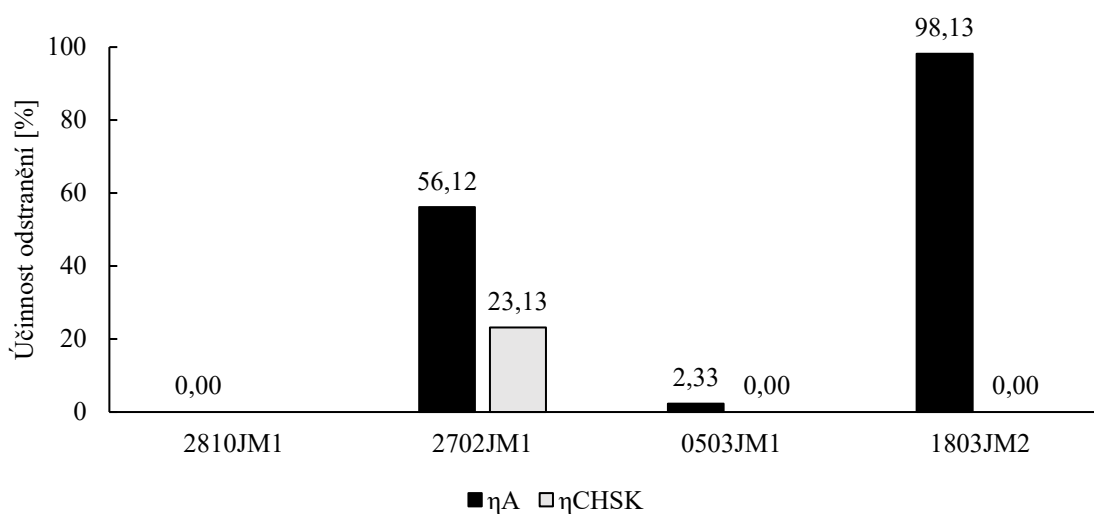
V této kapitole jsou vyhodnoceny experimenty z kapitoly 3.8. Aplikace terciárních aminů. Přídavkem terciárních aminů do silně kyselého prostředí dochází k jejich naprotonování a vzniku terciárních amonných kationtů, které se strukturně velmi podobají kvartérním amoniovým solím. Cílem této kapitoly bylo zjistit, zda některý z testovaných terciárních aminů (trioktylamin, N-methyldicyklohexylamin a trihexylamin) v silně kyselém prostředí tvoří s kyselými azobarvivy RO12 a DY28 iontové páry, které lze pomocí filtrace separovat.

Ve dvou paralelních sériích byly testované terciární aminy přidávány k roztokům kyselých azobarviv RO12 a DY28. Dávka aminů byla vypočítána tak, aby jejich molární množství bylo v mírném přebytku (1,4násobek) oproti molárnímu ekvivalentu sulfonových skupin jednotlivých azobarviv. Všechny reakční směsi byly okyseleny přídavkem 4 ml 35 % HCl. Do obou sérií byl přidán kontrolní vzorek pro zjištění vlivu samotné kyseliny na roztok azobarviva.

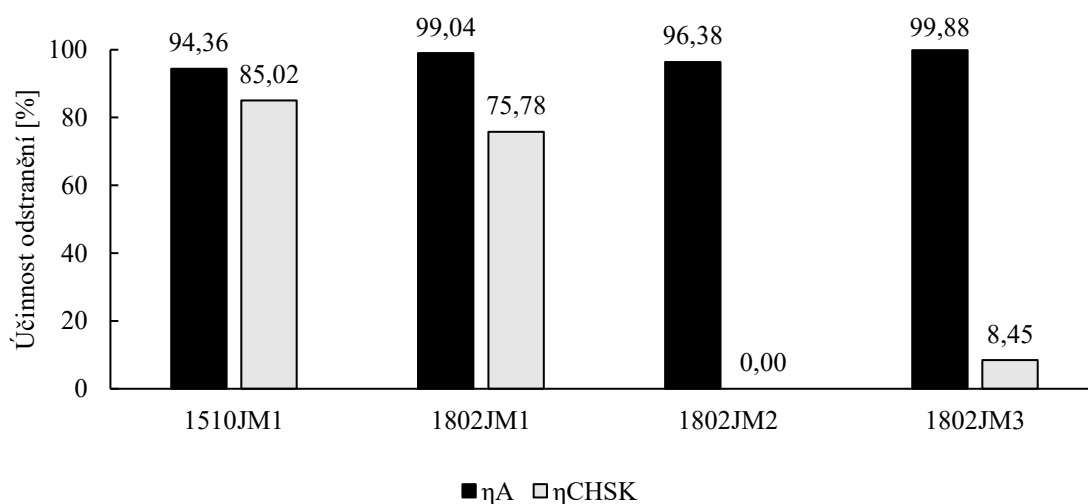
V sérii, ve které byl používán roztok azobarviva RO12, docházelo ke vzniku sraženiny pouze při aplikaci trioktylaminu a trihexylaminu, v experimentu s přídavkem N-methyldicyklohexylaminu sraženina ani zákal nevznikaly. V kontrolním vzorku bylo po okyselení pozorováno ztmavnutí roztoku azobarviva, ke srážení ovšem nedošlo. Po aplikaci trioktylaminu došlo ke snížení absorbance o 56,12 %, v případě aplikace trihexylaminu pak o 98,13 %. Výsledky jednotlivých experimentů jsou mezi sebou porovnány na obrázku 13.

V sérii, ve které byl používán roztok azobarviva DY28, docházelo ve všech experimentech včetně kontrolního vzorku ke vzniku jemné sraženiny. Po filtraci a měření absorbance bylo z kontrolního vzorku zjištěno, že v silně kyselém prostředí dochází k samovolnému vylučování azobarviva DY28 z roztoku. Absorbance kontrolního vzorku po okyselení a filtraci klesla o 94,45 %. Podobný výsledek (96,44 %) byl zjištěn i po aplikaci N-methyldicyklohexylaminu. Vyšší účinnosti pak bylo dosaženo po přídavku trioktylaminu (99,05 %) a trihexylaminu (99,88 %), kde byl získaný filtrát zcela bezbarvý. Výsledky jednotlivých experimentů jsou mezi sebou porovnány na obrázku 14.

Ze zjištěných výsledků vyplývá, že azobarviva lze srážet pomocí některých terciárních aminů, například trihexylaminu. Vzhledem k nutnosti silně kyselého prostředí je však využití této metody v průmyslu velmi omezené.



**Obrázek 13:** Srovnání účinnosti vybraných terciárních aminů pro separaci azobarviva DY28 v kyselém prostředí



**Obrázek 14:** Srovnání účinnosti vybraných terciárních aminů pro separaci azobarviva RO12 v kyselém prostředí

- Pozn. **2810JM1:** 250 ml ⊙ RO12 + 4 ml 35% HCl  
**2702JM1:** 0,256 g Oct<sub>3</sub>N + 256 ml ⊙ RO12 + 4 ml 35% HCl  
**0503JM1:** 0,128 g N-Me(CyHex)<sub>2</sub>N + 232 ml ⊙ RO12 + 4 ml 35% HCl  
**1803JM2:** 0,206 g Hex<sub>3</sub>N + 260 ml ⊙ RO12 + 4 ml 35% HCl  
**1510JM1:** 250 ml ⊙ DY28 + 4 ml 35% HCl  
**1802JM1:** 0,255 g Oct<sub>3</sub>N + 250 ml ⊙ DY28 + 4 ml 35% HCl  
**1802JM2:** 0,141 g N-Me(CyHex)<sub>2</sub>N + 250 ml ⊙ DY28 + 4 ml 35% HCl  
**1802JM3:** 0,194 g Hex<sub>3</sub>N + 250 ml ⊙ DY28 + 4 ml 35% HCl

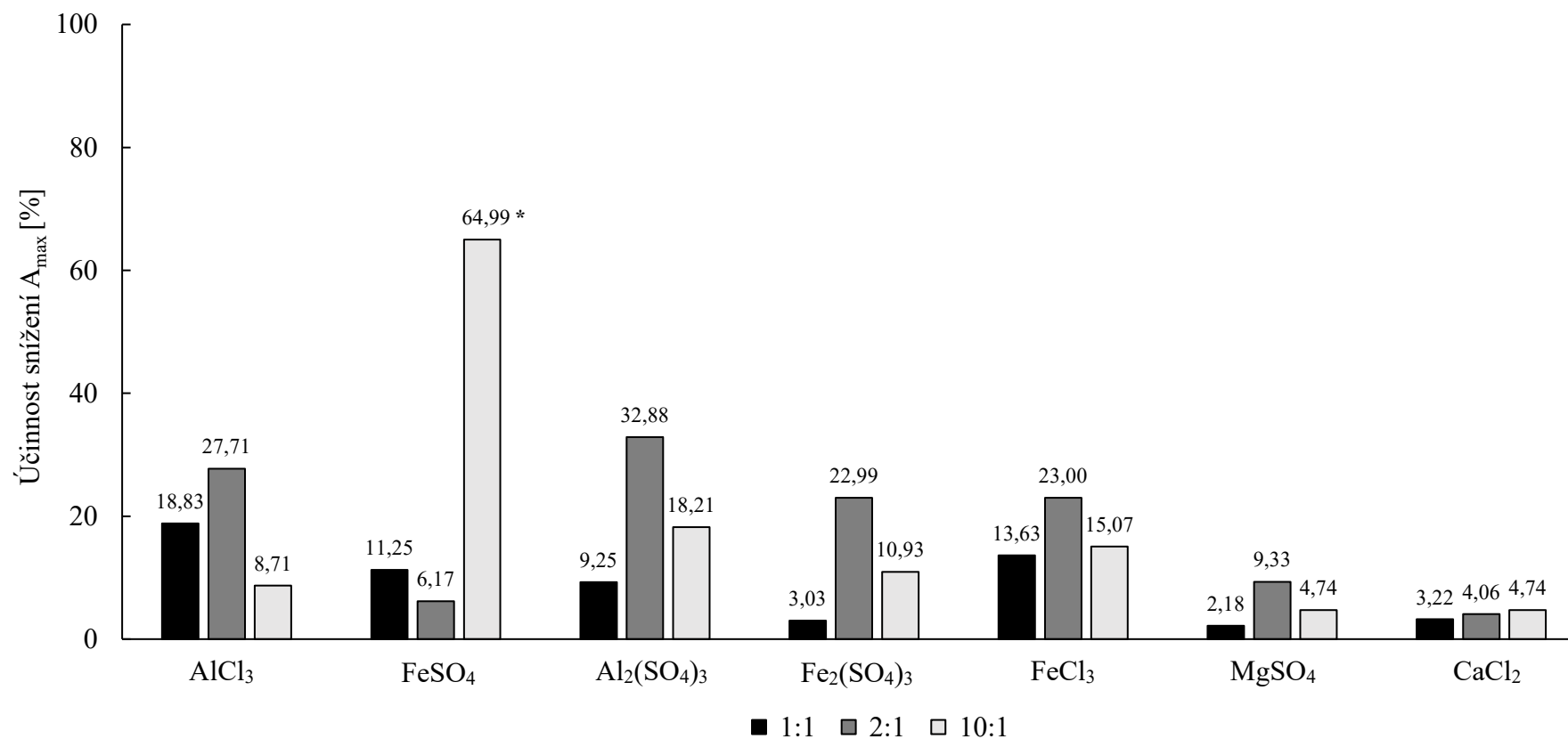
### 4.3. Vyhodnocení aplikace anorganických koagulantů

Paralelně pro každé azobarvivo byly provedeny tři série, ve kterých byl sledován vliv přídavku sedmi různých anorganických solí na separaci azobarviv RO12 a DY28 z jejich vodných roztoků. Testovanými koagulanty byly chlorid hlinitý, síran železnatý, síran hlinitý, síran železitý, síran hořečnatý a chlorid vápenatý. V každé ze tří sérií byla aplikována odlišná dávka testovaného koagulantu, a to v relativních poměrech 1:1, 2:1 a 10:1 mezi ekvivalentním množstvím náboje kationtu koagulantu a látkovým množstvím sulfoskupin azobarviva. Při experimentech v sérii s poměrem koagulantu a azobarviva 10:1 bylo do reakční směsi přidáno 5 ml uhličitanového pufru pro potlačení poklesu pH vlivem přídavku kyselých roztoků výše uvedených koagulantů.

Při aplikaci koagulantů k roztoku azobarviva RO12 docházelo (kromě chloridu vápenatého) ke vzniku sraženin, které ve většině experimentů procházely filtračním papírem a filtráty proto musely být filtrovány opakovaně, docházelo také k zanášení filtračních papírů. Nejvyššího účinku separace azobarviva bylo dosaženo při aplikaci síranu hlinitého v poměru 1:2, a to 32,88 %. V rámci série s množstvím dávkovaného koagulantu 2:1 došlo při aplikaci síranu železnatého v poměru 10:1 po úpravě pH ke změně barvy roztoku z oranžové na zelenomodrou, což významně ovlivnilo následné měření absorbance. Výsledek 64,99 % tedy neodpovídá skutečnému odstranění barviva. Porovnání výsledků je zobrazeno na obrázku 15.

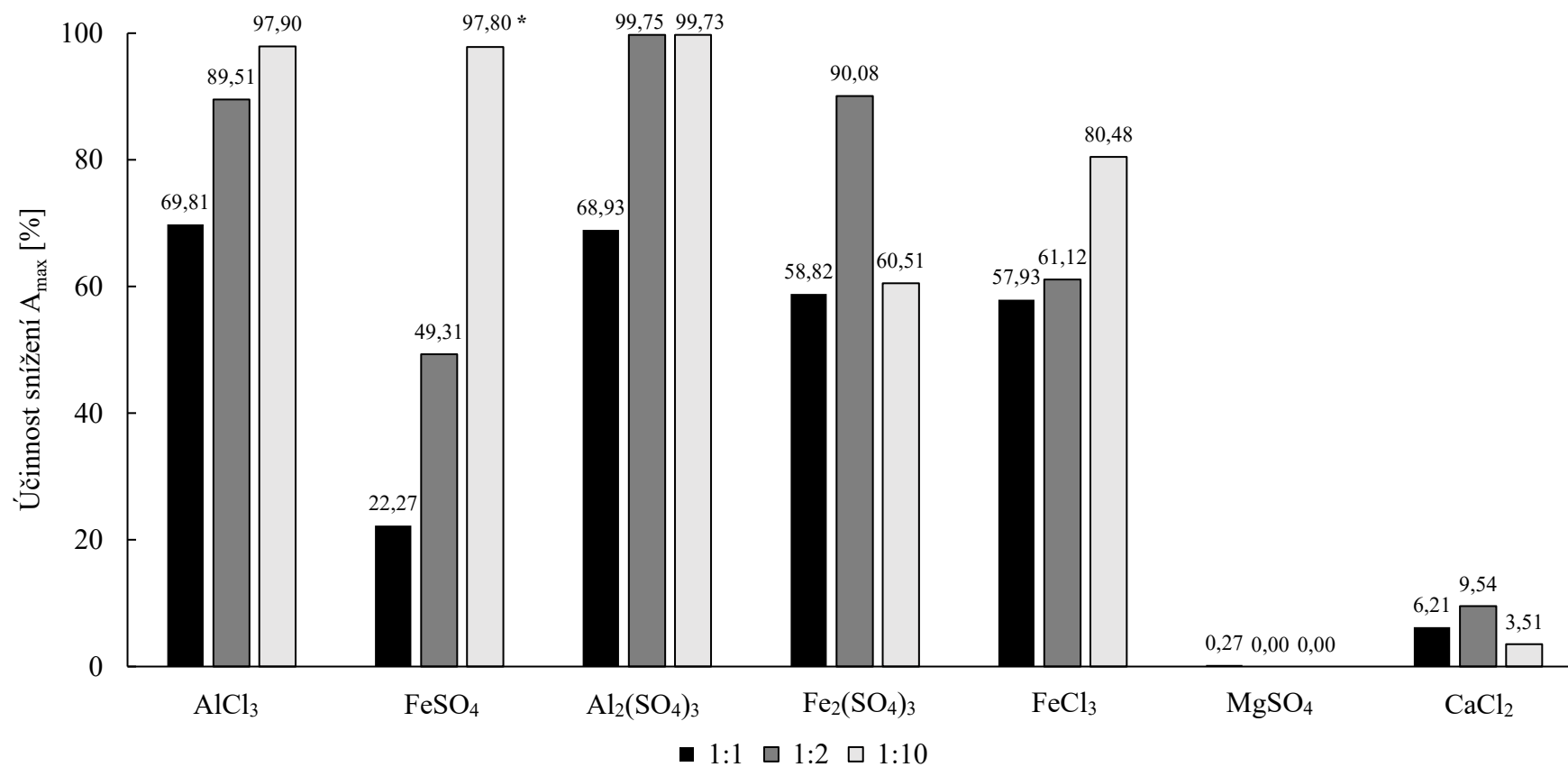
V případě aplikace koagulantů do roztoku azobarviva DY28 docházelo opět ve většině experimentů k zanášení filtračních papírů a průchodu jemné sraženiny do filtrátů. V porovnání s paralelními experimenty s použitím azobarviva RO12 bylo ovšem v případě separace azobarviva DY28 dosahováno mnohem vyšších účinností. Nejlepšího výsledku bylo dosaženo při aplikaci síranu hlinitého, kdy při poměru koagulantu a azobarviva 2:1 bylo dosaženo účinnosti 99,75 % a získaný filtrát byl zcela bezbarvý. V případě experimentu se síranem železnatým v poměru 10:1 došlo opět po úpravě pH ke změně barvy, čímž došlo k pravděpodobnému zkreslení výsledku. Porovnání výsledků je zobrazeno na obrázku 16.

Z provedených experimentů vyplývá, že zatímco azobarvivo DY28 lze určitými koagulanty z vody téměř zcela separovat, separace azobarviva RO12 touto metodou je mnohem obtížnější a poskytuje výrazně nižší výsledky. V obou případech bylo nejlepších výsledků dosaženo při použití síranu hlinitého, který se tak z testovaných látek jeví jako ideální koagulant.



**Obrázek 15:** Porovnání výsledků separace azobarviva RO12 pomocí anorganických koagulantů v poměrech 1:1, 2:1 a 10:1 (vztaženo k ekvivalentnímu množství náboje kationtu koagulantu a množství sulfoskupin azobarviva)

Pozn: \*při reakci došlo ke změně barvy roztoku, snížení absorbance nekoresponduje s odstraněním azobarviva RO12



**Obrázek 16:** Porovnání výsledků separace azobarviva DY28 pomocí anorganických koagulantů v poměrech 1:1, 2:1 a 10:1 (vztaženo k ekvivalentnímu množství náboje kationtu koagulantu a množství sulfoskupin azobarviva)

Pozn: \*při reakci došlo ke změně barvy roztoku, snížení absorpance nekorresponduje s odstraněním azobarviva DY28

#### **4.4. Vyhodnocení spolupůsobení kvartérních amoniových solí a anorganických koagulantů**

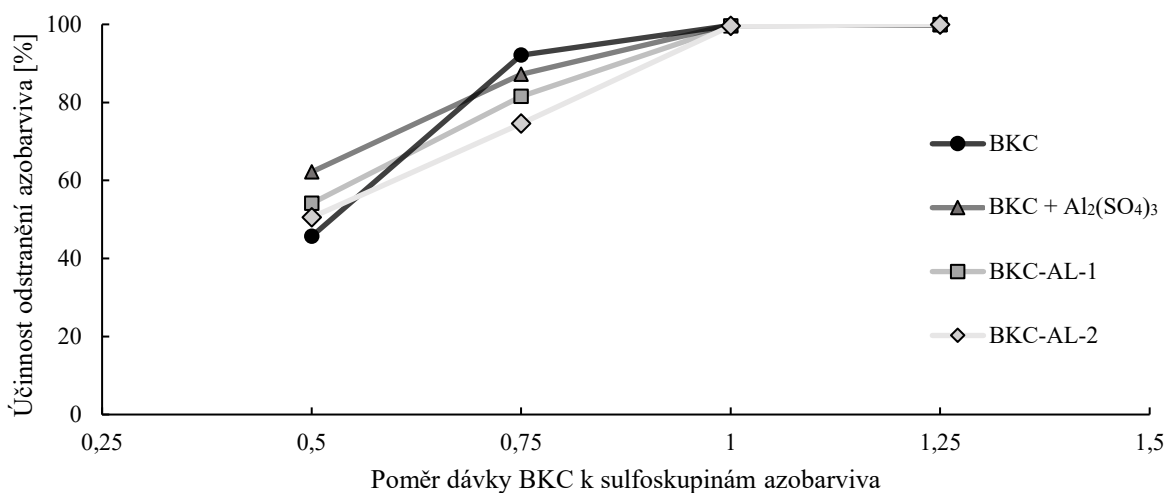
V následujících kapitolách jsou vyhodnoceny experimenty popsané v kapitole 3.10. Spolupůsobení kvartérních amoniových solí a anorganických koagulantů. Cílem kapitoly bylo zjistit, zda lze snížit spotřebu kvartérní amoniové soli její aplikací ve směsi s anorganickým koagulantem. Na základě experimentů z kapitol 3.7. a 3.9. byly vybrány dvě kvartérní amoniové soli (benzalkonium chlorid a polydiallyldimethylamonium chlorid) a jeden koagulant (síran hlinitý). V rámci experimentů bylo vždy testováno postupné dávkování obou činidel a následně jejich dávkování ve směsi v poměru 1:1 a 1:4 kvartérní amoniové soli a kationtů hliníku.

##### **4.4.1. Vyhodnocení spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého**

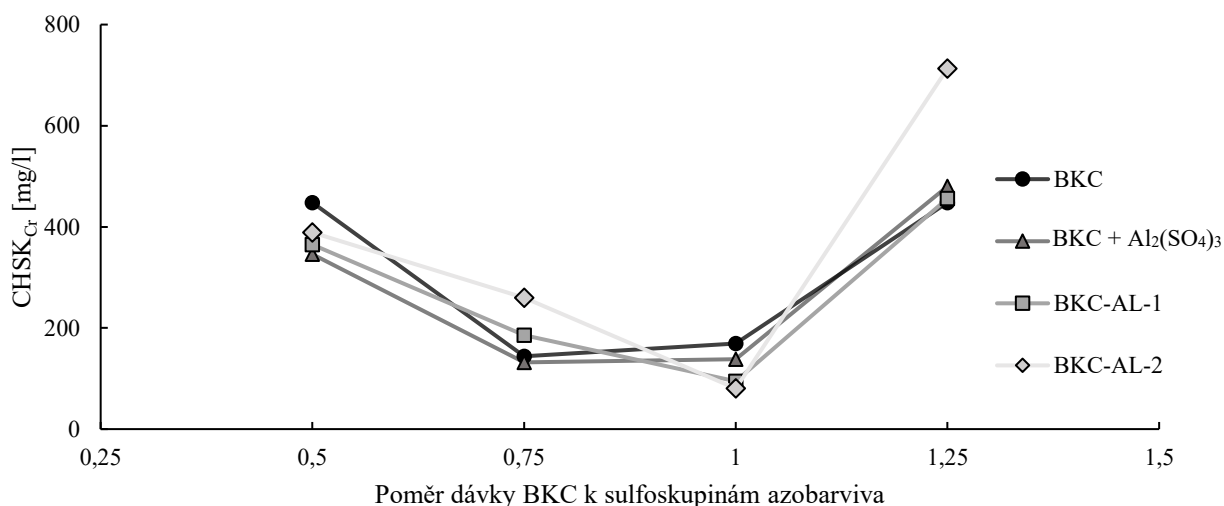
V rámci testování spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého byly paralelně pro každé azobarvivo provedeny tři série. V první sérii byl do roztoku azobarviv nejprve nadávkován benzalkonium chlorid v relativních poměrech 1,25:1, 1:1, 0,75:1 a 0,5:1 k látkovému množství sulfonových skupin azobarviva a pomocí 10 ml uhličitanového pufru upraveno pH. Směsi byly následně míchány a po 10 minutách k nim bylo přidáno 1,4 ml 0,1M roztoku síranu hlinitého. Směsi byly míchány po dobu dalších 20 minut, následně zfiltrovány a analyzovány. Průběh obou sérií byl velmi podobný aplikaci samotného benzalkonium chloridu. Při separaci azobarviva RO12 docházelo při aplikaci benzalkonium chloridu v poměru 1,25:1 a 1:1 ke vzniku dobře filtrovatelných vloček, při nižších násadách pak ke vzniku obtížně filtrovatelného zákalu. V případě separace DY28 docházelo ve všech dávkovaných poměrech ke vzniku obtížně filtrovatelných zákalů. Přídavek síranu hlinitého neměl na průběh srážení a filtrace pozorovatelný vliv.

V následujících sériích byly k separaci obou azobarviv použity roztoky BKC-AL-1 a BKC-AL-2. Oba roztoky měly stejnou koncentraci benzalkonium chloridu (0,25 mol/l), koncentrace síranu hlinitého pak v případě BKC-AL-1 činila 0,125 mol/l a v případě BKC-AL-2 0,5 mol/l. Průběh všech sérií byl obdobný aplikaci samotného benzalkonium chloridu. Při aplikaci obou směsí v poměrech 1,25:1 a 1:1 k roztoku azobarviva RO12 docházelo ke vzniku velkých, dobře filtrovatelných vloček, při nižších násadách pak obtížně filtrovatelného zákalu. Při aplikaci směsi BKC-AL-1 do roztoků azobarviva DY28 docházelo k tvorbě hustého zákalu, který měl po zfiltrování podobu spíše gelovité hmoty

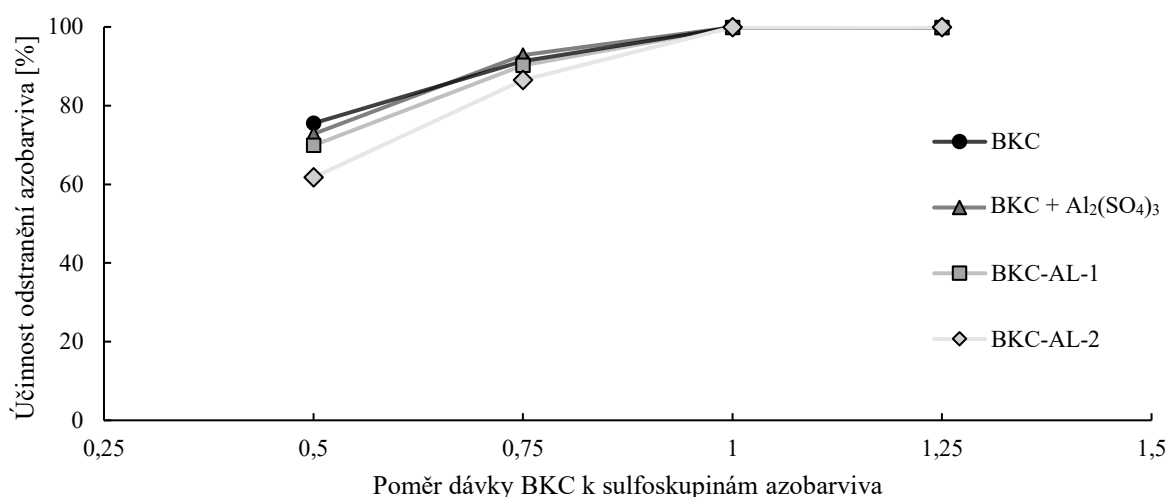
než vloček. Při použití směsi BKC-AL-2 pak byl pozorován vznik velmi jemných vloček, a docházelo k ucpávání filtračního papíru jako v předchozích experimentech. Porovnání účinnosti separace azobarviva RO12 při aplikaci samotného benzalkonium chloridu a jeho kombinací se síranem hlinitým je zobrazeno na obrázku 17, vliv na parametr  $CHSK_{Cr}$  pak na obrázku 18. Při aplikaci stejných činidel k azobarvivu DY28 je porovnání výsledků separace azobarviva zobrazeno na obrázku 19 a vlivu na parametr  $CHSK_{Cr}$  na obrázku 20.



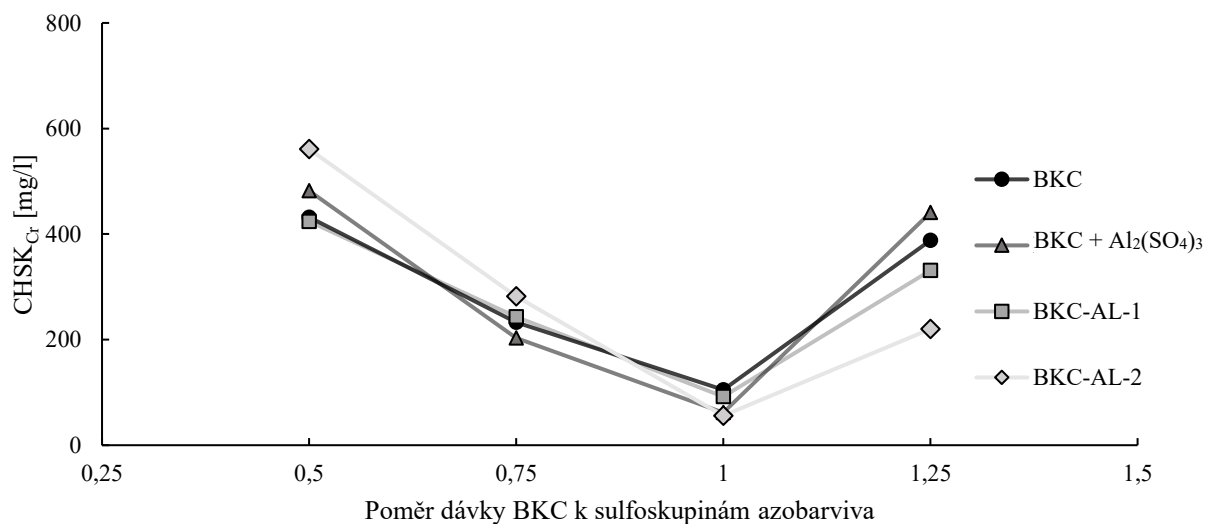
**Obrázek 17:** Účinnost samotného benzalkonium chloridu a ve směsi se síranem hlinitým při separaci azobarviva RO12



**Obrázek 18:** Vliv přidavku samotného benzalkonium chloridu a ve směsi se síranem hlinitým na parametr  $CHSK_{Cr}$  při separaci azobarviva RO12



**Obrázek 19:** Účinnost samotného benzalkonium chloridu a ve směsi se síranem hlinitým při separaci azobarviva DY28



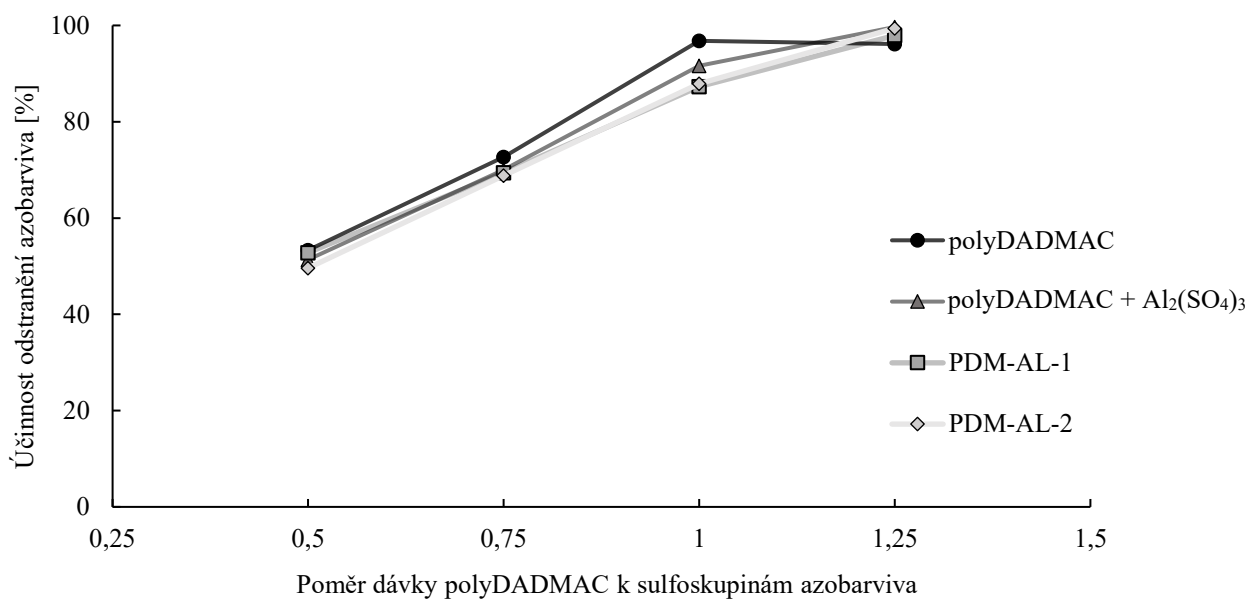
**Obrázek 20:** Vliv přídavku samotného benzalkonium chloridu a ve směsi se síranem hlinitým na parametr CHSK<sub>Cr</sub> při separaci azobarviva DY28

Z porovnání naměřených hodnot vyplývá, že přídavek síranu hlinitého nemá na separaci ani jednoho z azobarviv zásadní účinek. Při separaci azobarviva RO12 bylo při experimentech s přídavkem koagulantu dosaženo mírného zlepšení při poměru 0,5:1, naopak při poměru 0,75:1 dosahoval lepšího výsledku samotný benzalkonium chlorid. Při separaci azobarviva DY28 poskytoval lepší výsledky samotný benzalkonium chlorid. Přídavek síranu hlinitého se ovšem projevil na parametru CHSK<sub>Cr</sub>, kdy v případě obou azobarviv došlo při poměru 1:1 a 1,25:1 po přídavku síranu hlinitého téměř ve všech případech k mírnému poklesu tohoto parametru.

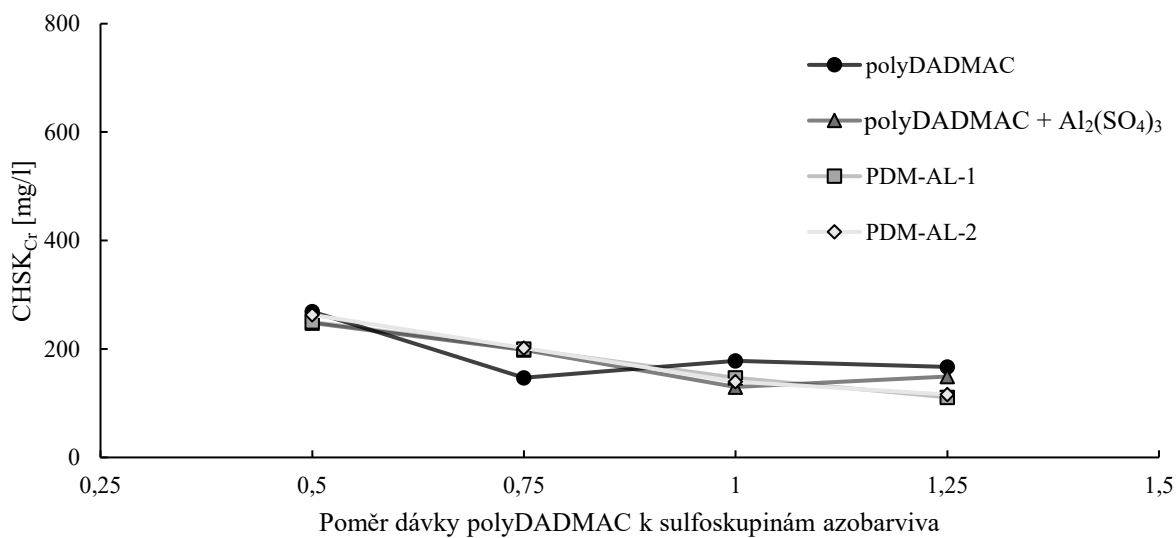
#### 4.4.2. Vyhodnocení spolupůsobení polyDADMAC a síranu hlinitého

Testování spolupůsobení polyDADMAC a síranu hlinitého probíhalo stejným postupem jako testování spolupůsobení benzalkonium chloridu a síranu hlinitého. Paralelně byly pro každé barvivo provedeny tři série experimentů. V první byl do roztoků azobarviv nejprve dávkován polyDADMAC v relativních poměrech 1,25:1, 1:1, 0,75:1 a 0,5:1 k látkovému množství sulfonových skupin azobarviva, a následně po deseti minutách míchání bylo přidáno 1,4 ml 0,1M roztoku síranu hlinitého. Při použití roztoku azobarviva RO12 docházelo ke vzniku sraženiny, která po domíchání sedimentovala u dna. Následná filtrace probíhala rychle bez ucpávání filtračního papíru. V případě roztoku azobarviva DY28 byl po aplikaci polyDADMAC pozorován vznik vloček, při jejich filtraci ovšem docházelo k ucpávání filtračního papíru, což vedlo k zastavení filtrace v celé sérii.

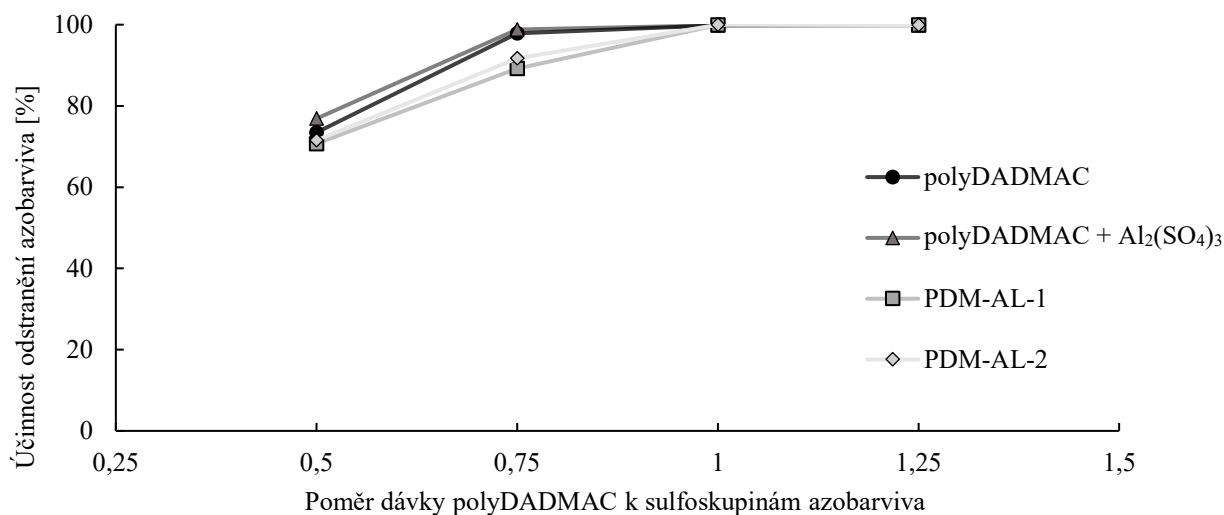
Ve druhé a třetí sérii byly aplikovány směsi PDM-AL-1 a PDM-AL-2 ve stejných poměrech jako v předchozí sérii. Koncentrace polyDADMAC byla v obou směsích shodně 0,25 mol/l, koncentrace síranu hlinitého byla v první směsi 0,125 mol/l, ve druhé pak 0,5 mol/l. Při aplikaci obou směsí k roztoku azobarviva RO12 docházelo k tvorbě sraženiny, která po domíchání sedimentovala u dna. Filtrace této sraženiny probíhala podobně jako při dávkování polyDADMAC a síranu hlinitého odděleně, tedy bez ucpávání filtračního papíru. Při aplikaci směsí k roztoku azobarviva DY28 docházelo opět ke vzniku sraženiny a její sedimentaci u dna, nicméně po převedení na filtrační papír tato sraženina ucpávala póry filtračního papíru a filtrace probíhala velmi pomalu. Porovnání účinnosti separace azobarviva RO12 při aplikaci samotného benzalkonium chloridu a jeho kombinací se síranem hlinitým je zobrazeno na obrázku 21, vliv na parametr  $CHSK_{Cr}$  pak na obrázku 22. Při aplikaci stejných činidel k azobarvivu DY28 je porovnání výsledků separace azobarviva zobrazeno na obrázku 23 a vlivu na parametr  $CHSK_{Cr}$  na obrázku 24.



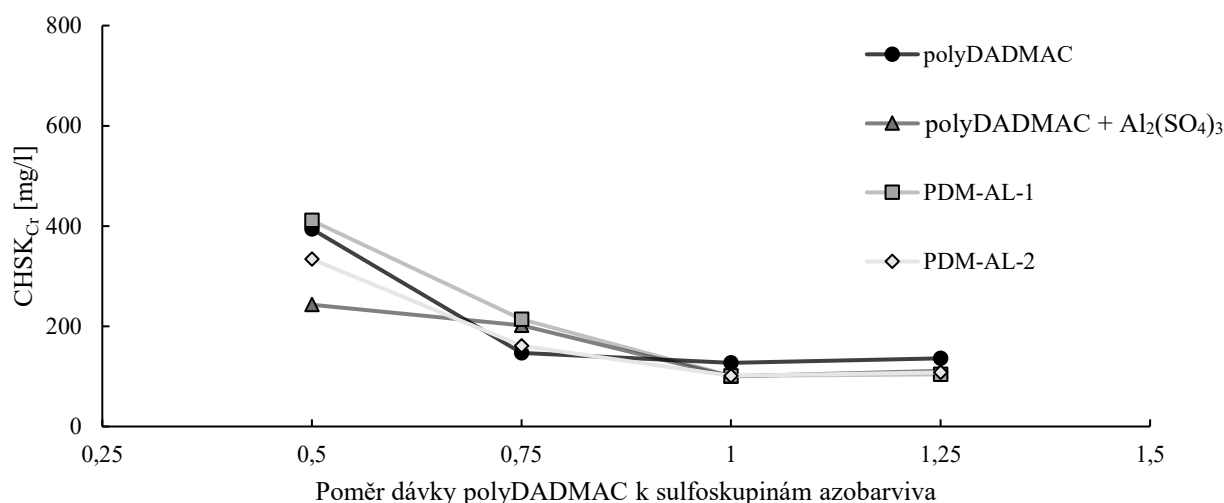
**Obrázek 21:** Účinnost samotného polyDADMAC a ve směsi se síranem hlinitým při separaci azobarviva RO12



**Obrázek 22:** Vliv přídavku samotného polyDADMAC a ve směsi se síranem hlinitým na parametr CHSK<sub>Cr</sub> při separaci azobarviva RO12



**Obrázek 23:** Účinnost samotného polyDADMAC a ve směsi se síranem hlinitým na separaci azobarvíva DY12

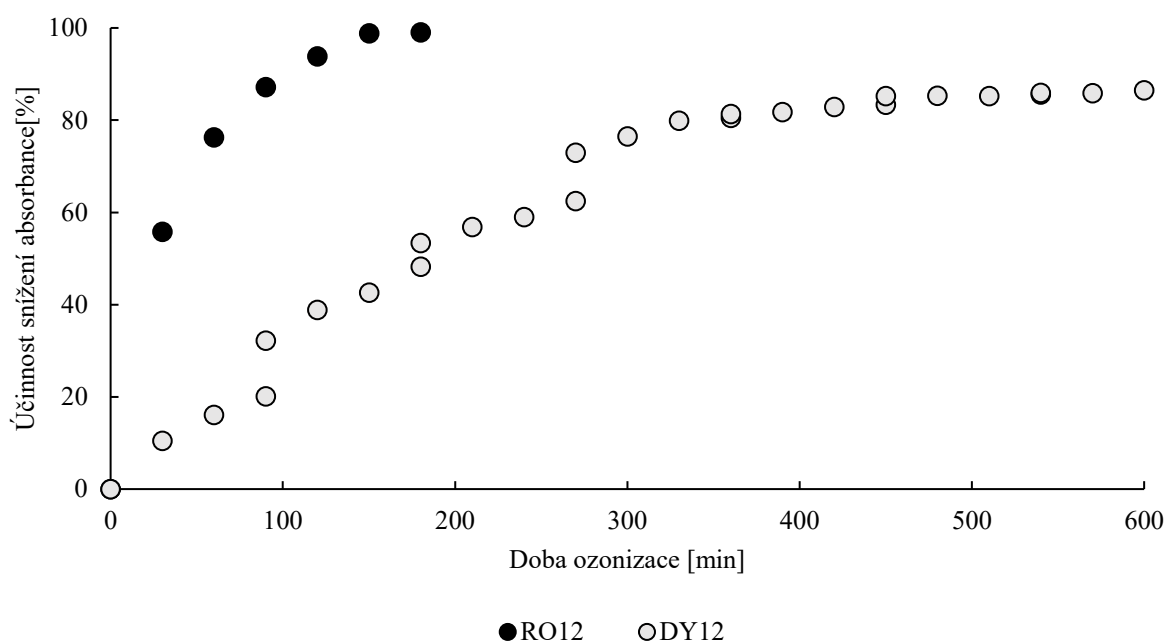


**Obrázek 24:** Vliv přídavku samotného polyDADMAC a ve směsi se síranem hlinitým na parametr CHSK<sub>Cr</sub> při separaci azobarvíva DY28

Ze srovnání naměřených hodnot je zřejmé, že přídavek síranu hlinitého k polyDADMAC nezvyšuje jeho účinnost pro separaci azobarviv, naopak byla v některých případech zjištěna účinnost nižší než v případě použití samotného polyDADMAC. Přídavek síranu hlinitého měl ovšem pozitivní vliv na snížení parametru CHSK<sub>Cr</sub> při předávkování činidla polyDADMAC. Při aplikaci směsi PDM-AL-1 k roztoku azobarvíva RO12 došlo k poklesu CHSK<sub>Cr</sub> o 33 % v porovnání s použitím samotného polyDADMAC (při dávce v poměru 1,25). V případě DY28 pak došlo ke snížení CHSK<sub>Cr</sub> o 24 % při aplikaci směsi PDM-AL-1 oproti ekvivalentnímu množství samotného polyDADMAC (při dávce v poměru 1,25).

#### 4.5. Vyhodnocení ozonizace

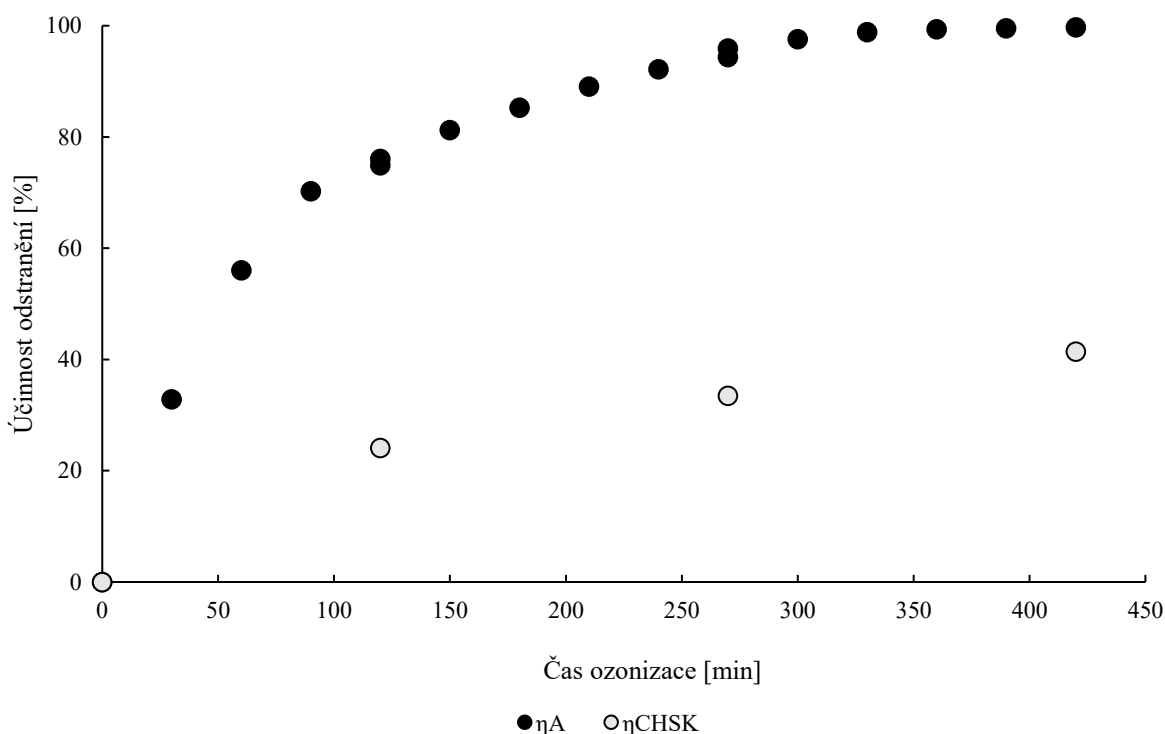
V této kapitole jsou vyhodnoceny experimenty ozonizace popsané v kapitole 3.11. Experimentální části. K ozonizaci byl v těchto experimentech použit ozonizátor PROFIZON X nastavený na 70 % jeho výkonu. V první dvou experimentech byly ozonizovány roztoky kyselých azobarviv RO12 a DY28 o shodné koncentraci 0,107 mmol/l. V 30minutových intervalech byla měřena absorbance roztoků, v čase 90 minut pak byl odebrán roztok pro stanovení TOC. Výsledky snížení absorbance obou azobarviv jsou zobrazeny na obrázku 25.



**Obrázek 25:** Porovnání výsledků ozonizace vodných roztoků barviv RO12 a DY28 o koncentraci 0,107 mmol/l

Z výsledků je patrné, že azobarvivo RO12 je pomocí ozonu odbouráváno mnohem rychleji a s vyšší účinností než azobarvivo DY28. Zatímco v případě roztoku azobarviva došlo ke snížení absorbance o 99 % po 180 minutách, při ozonizaci roztoku azobarviva DY28 se hodnota absorbance po 480 minutách ustálila přibližně na hodnotě 0,550, což odpovídá účinnosti odbarvení cca 85 %. Tento experiment prokázal výrazné rozdíly v účinnosti ozonizace při degradaci obou azobarviv. Jedním z možných vysvětlení tohoto výsledku je vliv souměrnosti molekuly azobarviva na odolnost vůči oxidaci ozonem. Zatímco molekula azobarviva DY28 je souměrná, molekula azobarviva RO12 nikoliv.

Na základě výsledků předchozích experimentů byl pro ozonizaci neředěného roztoku vybrán pouze roztok azobarviva RO12. Koncentrace roztoku byla shodná s koncentrací používanou při experimentech s kvartérními amoniiovými solemi, tedy 1 g azobarviva RO12 na 1 litr. Postup ozonizace byl shodný s předchozími experimenty ozonizace a je blíže popsán v kapitole 3.11. Výsledky účinnosti snížení absorbance a  $CHSK_{Cr}$  jsou zobrazeny na obrázku 26.



**Obrázek 26:** Účinnost snížení absorbance a  $CHSK_{Cr}$  při ozonizaci zásobního roztoku azobarviva RO12

Ozonizace zásobního roztoku RO12 vedla k výraznému snížení jeho absorbance, po 420 minutách byl tento parametr snížen o 99,73 %. Jak je patrné z parametru  $CHSK_{Cr}$ , který za stejnou dobu ozonizace klesl pouze o 41,4 %, působením ozonu nedocházelo k úplnému rozkladu azobarviva na konečné produkty oxidace, ale zčásti na jednodušší nebarevné organické látky. To může být výhodou i nevýhodou. Výhodou je eliminace barevnosti a zlepšení biodegradability vzhledem k velmi špatné biodegradabilitě samotných azobarviv. Na druhou stranu mohou při štěpení molekul azobarviva vznikat aromatické aminy, které jsou výrazně toxičtější než původní azobarvivo.

#### 4.6.Srovnání použitých metod pro praktické využití

V následující kapitole jsou mezi sebou jednotlivé metody odstranění kyselých azobarviv porovnány a je navrženo jejich teoretické uplatnění v praxi.

Použití kvartérních amoniových solí, zejména pak polyDADMAC se jeví jako velmi robustní metoda, pomocí které byly s vysokou účinností separována obě testovaná azobarviva. Výhodou použití polyDADMAC v praxi je nízké riziko sekundárního znečištění, na rozdíl od benzalkonium chloridu, který již v malém přebytku významně ovlivňuje parametr CHSK. S ohledem k proměnlivému složení odpadních vod z barvicích lázní je nereálné vždy nadávkovat optimální množství chemického činidla, proto je tato vlastnost polyDADMAC zásadní výhodou. Použití tohoto činidla v praxi se jeví jako efektivní pro zpracování velkých objemů odpadních vod o různé koncentraci azobarviv či jejich směsí. Cena tohoto činidla se aktuálně pohybuje okolo 22 000 Kč za 1 tunu 40% roztoku (průměrná cena z online tržiště Made-in-China.com).

Aplikace terciárních aminů je vzhledem k nutnosti silně kyselého prostředí pro průběh reakce v průmyslu velmi obtížně uplatnitelná, v porovnání s použitím kvartérních amoniových solí nepřináší tato metoda žádné výhody.

Z dosažených výsledků se použití anorganických koagulantů jeví jako velmi efektivní metoda, ovšem pouze pro separaci některých typu azobarviv. Výhodou jejich použití je nulové riziko sekundárního znečištění organickými látkami, při jejich aplikaci může docházet pouze ke zvyšování parametru RAS. V rámci praktického využití je tato metoda vhodná pouze pro určité typy azobarviv, vzhledem k nízké ceně chemikálií pak pro velké objemy odpadních vod. Cena síranu hlinitého se pohybuje v rozmezí od 2500 do 6000 Kč za 1 tunu v závislosti na formě a čistotě chemikálie (cena z online tržiště Made-in-China.com).

Při testování spolupůsobení kvartérních amoniových solí nebyl zjištěn pozitivní vliv koagulantu na separaci azobarviva, pouze na snížení parametru  $CHSK_{Cr}$ . Využití této metody v praxi tak velmi závisí na okolnostech, nicméně obnáší vyšší náklady v podobě spotřeby více činidel.

Ozonizace je, jak bylo ověřeno v experimentální části, vhodná pro odbourávání pouze některých azobarviv. Výhodou této metody v porovnání s aplikací kvartérních amoniových solí nebo anorganických koagulantů je nulové riziko sekundárního znečištění.

Nevýhodou ozonizace je především její časová a energetická náročnost. Příkon ozonizátoru použitého v experimentální části byl 150 W, při výkonu 70 % a době ozonizace 420 minut bylo spotřebováno přibližně 0,735 kWh elektrické energie k odbourání 1 g azobarviva RO12 rozpuštěného v jednom litru kontaminované vody. Zároveň při této metodě nedochází k separaci azobarviv, ale k jejich rozkladu na jednodušší organické látky (nedochází k úplné mineralizaci, jak dokládají naměřené hodnoty CHSK). Platí též, že vznikající organické produkty ozonizace mohou být potenciálně toxičtější než původní ozonizací odbourávaná barviva. Účinnost této metody souvisí převážně s výkonem instalovaného ozonizátoru. Ozonizační jednotky tak obvykle nejsou používány pro zpracování odpadních vod samostatně, ale často v kombinaci s biologickými čistírnami odpadních vod, přičemž funkcí ozonizace je rozložení obtížně biodegradovatelných látek na látky biologicky lépe odbouratelné. Z těchto důvodů je tak ozonizace vhodná spíše pro malé objemy odpadních vod jako krok předcházející biologickému zpracování.

## Závěr

Tato práce se zabývá odstraňováním dvou vybraných kyselých azobarviv, kterými byly Ostazinová žluť H-R (RO12) a Saturnová žluť LFF-200 (DY28), metodami srážení ve formě iontových párů, koagulace a flokulace a ozonizace. Obsah čistého azobarviva ve vzorcích poskytnutých společností Synthesia a.s. byl experimentálně stanoven analýzou TOC a CHSK v připravených vodných roztocích.

Ke srážení ve formě iontových párů byly použity vybrané kvartérní amoniové soli a terciární aminy. Z kvartérních amoniových solí byly pro teoretické použití v praxi vybrány soli benzalkonium chlorid a polydiallyldimethylamonium chlorid. Při testování vlivu pH na tvorbu iontových párů byl zjištěn optimální průběh reakce v alkalické oblasti. Při aplikaci benzalkonium chloridu bylo při dávkování v poměru 1:1 k množství sulfoskupin azobarviva v roztoku odstraněno 99,77 % obsahu azobarviva RO12 a 99,92 % obsahu azobarviva DY28. V případě použití polyDADMAC ve stejném poměru bylo dosaženo účinností 96,80 % a 99,86 %. Velkou výhodou aplikace kvartérní soli polyDADMAC oproti benzalkonium chloridu je jeho polymerní charakter, který umožňuje relativně snadné odstranění použitého polyDADMAC z čištěných vod. To se následně projevuje na parametru CHSK<sub>Cr</sub>, který po předávkování kvartérní soli polyDADMAC téměř nenarůstá, na rozdíl od předávkování benzalkonium chloridem. Metoda aplikace kvartérních amoniových solí se jeví jako ideální pro separaci širokého spektra kyselých azobarviv z roztoků o vysoké koncentraci. V rámci tvorby iontových párů byla testována i možnost aplikace terciárních aminů v silně kyselém prostředí. Pro separaci azobarviva RO12 se jako vysoce účinné jeví použití trihexylaminu, v případě separace azobarviva DY28 dochází k jeho srážení pouze vlivem silně kyselého prostředí. Právě nutnost silně kyselého prostředí výrazně omezuje praktickou využitelnost této metody.

Při testování separace azobarviv pomocí koagulantů bylo v případě obou separovaných azobarviv dosaženo nejlepšího výsledku pomocí síranu hlinitého. Výrazně se ovšem lišila účinnost separace, která v případě azobarviva RO12 činila pouze 32,88 %, ovšem v případě azobarviva DY28 vzrostla při stejném poměru násad na 99,75 %. Metoda separace kyselých azobarviv pomocí anorganických koagulantů se tak jeví jako účinná pouze v případě některých barviv, ovšem její výhodou je minimální riziko sekundárního znečištění.

V rámci experimentální části byla testována i účinnost kombinací kvartérních amoniových solí (benzalkonium chloridu a polyDADMAC) a koagulantu (síranu hlinitého) pro separaci výše zmíněných azobarviv. Z výsledků vyplývá, že přídavek koagulantu nemá ani v jednom případě pozitivní vliv na účinnost separace azobarviv, nicméně snižuje nárůst parametru  $CHSK_{Cr}$  způsobený přídavkem kvartérních amoniových solí.

Další testovanou metodou odstraňování kyselých azobarviv byla ozonizace. Ta byla prováděna pomocí ozonizátoru PROFIZON X nastaveném na 70 % výkonu. Při ozonizaci roztoků obou azobarviv o koncentraci 0,107 mmol/l byl zjištěn významný rozdíl v účinnosti jejich degradace, zatímco v případě roztoku azobarviva RO12 klesla jeho absorbance po 180 minutách o více než 99 %, při ozonizaci roztoku azobarviva DY28 došlo po 480 minutách k ustálení na hodnotě odpovídající přibližně 85 % poklesu absorbance. Při ozonizaci roztoku azobarviva RO12 o koncentraci 1 g/l bylo po 420 minutách ozonizace dosaženo poklesu absorbance o 99,73 %. Z provedených experimentů vyplývá, že použití ozonizace k odbourávání azobarviv z odpadních vod závisí především na struktuře odbourávaného azobarviva, z čehož vyplývá, že ozonizace není univerzální metodou použitelnou pro účinné odstraňování azobarviv z kontaminovaných vod.

## Použitá literatura

- [1] BENKHAYA, Said, Souad M'RABET a Ahmed EL HARFI. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon* [online]. 2020, **6**(1) [cit. 2025-05-03]. ISSN 24058440. Dostupné z: doi:10.1016/j.heliyon.2020.e03271
- [2] BORODKIN, Vasilij Fedorovič. *Chemie organických barviv*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987.
- [3] FATIMA, Masoom, Robina FAROOQ, Rakel W. LINDSTRÖM a Muhammad SAEED. A review on biocatalytic decomposition of azo dyes and electrons recovery. *Journal of Molecular Liquids* [online]. 2017, **246**, 275-281 [cit. 2025-05-03]. ISSN 01677322. Dostupné z: doi:10.1016/j.molliq.2017.09.063
- [4] PRASAD MISHRA, Durga, Prafulla KUMAR SAHU, Biswajeet ACHARYA, Satya PRASAD MISHRA a Seturam BHATI. A review of the synthesis and application of azo dyes and metal complexes for emerging antimicrobial therapies. *Results in Chemistry* [online]. 2024, **10** [cit. 2025-05-03]. ISSN 22117156. Dostupné z: doi:10.1016/j.rechem.2024.101712
- [5] MALÝ, Jonáš. *Využití tvorby iontových párů pro separaci barviv z vodných roztoků*. Pardubice, 2023. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.
- [6] ARIENT, Josef. *Přehled barviv*. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1968. Řada chemické literatury.
- [7] KOGAN, Iosif Michajlovič. *Chemie barviv*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1960. Řada chemické literatury.
- [8] SEKAR, N. Direct dyes. In: CLARK, M., ed. *Principles, processes and types of dyes*. Volume 1st ed. Philadelphia: Woodhead Pub., 2011, s. 425-445. Woodhead Publishing series in textiles. ISBN 978-1-84569-695-5.
- [9] Direct Dyes vs. Reactive Dyes: Which is Right for You? MEGHMANI GROUP. *Meghmaniglobal* [online]. 2024, 25.4.2024 [cit. 2025-05-03]. Dostupné z: <https://www.meghmaniglobal.com/direct-dyes-vs-reactive-dyes-which-is-right-for-you/>

- [10] The Editors of Encyclopaedia Britannica, ed. Azo dye. *Encyclopedia Britannica* [online]. 2017, 20.11.2017 [cit. 2025-05-03]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/azo-dye>
- [11] BOMBERGER, David C., Julia E. GWINN a Robert L. BOUGHTON. *Wastes from Manufacture of Dyes and Pigments*. United States Environmental Protection Agency, 1984.
- [12] SARASA, J, M.P ROCHE, M.P ORMAD, E GIMENO, A PUIG a J.L OVELLEIRO. Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation. *Water Research* [online]. 1998, **32**(9), 2721-2727 [cit. 2025-05-03]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/S0043-1354(98)00030-X
- [13] ARSLAN-ALATON, Idil, Gokce TURELI a Tugba OLMEZ-HANCI. Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2009, **202**(2-3), 142-153 [cit. 2025-05-03]. ISSN 10106030. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochem.2008.11.019
- [14] DRUMOND CHEQUER, Farah Maria, Gisele Augusto Rodrigues DE OLIVEIRA, Elisa Raquel ANASTACIO FERRAZ, Juliano CARVALHO, Maria Valnice BOLDRIN ZANONI a Danielle Palma DE OLIVEIR. Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing* [online]. InTech, 2013, 2013-01-16, 151-176 [cit. 2025-05-03]. ISBN 978-953-51-0892-4. Dostupné z: doi:10.5772/53659
- [15] Top 10 Textile Manufacturing Countries in the World FY 2024 Update. *Royal Europe Textile SL* [online]. 2024, 28.12.2024 [cit. 2025-05-03]. Dostupné z: <https://www.royaleuropetextile.com/top-10-textile-manufacturing-countries-in-the-world-fy-2024-update/>
- [16] OGUGBUE, Chimezie Jason a Thomas SAWIDIS. Bioremediation and Detoxification of Synthetic Wastewater Containing Triarylmethane Dyes by *Aeromonas hydrophila* Isolated from Industrial Effluent. *Biotechnology Research International* [online]. 2011, 25.7.2011 [cit. 2025-05-03]. ISSN 2090-3138. Dostupné z: doi:10.4061/2011/967925

- [17] RODRÍGUEZ COUTO, Susana. Dye removal by immobilised fungi. *Biotechnology Advances* [online]. 2009, **27**(3), 227-235 [cit. 2025-05-03]. ISSN 07349750. Dostupné z: doi:10.1016/j.biotechadv.2008.12.001
- [18] PEREZ-VAZQUEZ, A. a M.A. PRIETO. Azo dyes in the food industry: Features, classification, toxicity, alternatives, and regulation. *Food and Chemical Toxicology* [online]. 2023, **178** [cit. 2025-05-03]. ISSN 02786915. Dostupné z: doi:10.1016/j.fct.2023.113935
- [19] ALZAIN, Hassan, Victor KALIMUGOGO a Karim HUSSEIN. A Review of Environmental Impact of Azo Dyes. *International Journal of Research and Review* [online]. 2023, 2023-6-2, **10**(6), 673-689 [cit. 2025-05-03]. ISSN 2349-9788. Dostupné z: doi:10.52403/ijrr.20230682
- [20] SAMCHETSHABAM, Gita, Ajmal HUSSAN, Tanmoy Gon CHOUDHURY a Sofi GITA. Impact of Textile Dyes Waste on Aquatic Environments and its Treatment. *Environment & Ecology* [online]. 2017, **35**(3C), 2349-2353 [cit. 2025-05-03]. ISSN 0970-0420. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/321443064\\_Impact\\_of\\_Textile\\_Dyes\\_Waste\\_on\\_Aquatic\\_Environments\\_and\\_its\\_Treatment](https://www.researchgate.net/publication/321443064_Impact_of_Textile_Dyes_Waste_on_Aquatic_Environments_and_its_Treatment)
- [21] KARTHIKEYAN, S., M. JAMBULINGAM, P. SIVAKUMAR a A. P. SHEKHAR. Impact of Textile Effluents on Fresh Water Fish Mastacembelus Armatus. *Journal of Chemistry* [online]. 2006, **3**(4), 303-306 [cit. 2025-05-03]. ISSN 0973-4945. Dostupné z: doi:10.1155/2006/701612
- [22] PRZYSTAŚ, Wioletta, Ewa ZABŁOCKA-GODLEWSKA a Elżbieta GRABIŃSKA-SOTA. *Biological Removal of Azo and Triphenylmethane Dyes and Toxicity of Process By-Products* [online]. 2012, **223**(4), 1581-1592 [cit. 2025-05-03]. ISSN 0049-6979. Dostupné z: doi:10.1007/s11270-011-0966-7
- [23] *Narizení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1333/2008 ze dne 16. prosince 2008 o potravinářských přídatných látkách (Text s významem pro EHP)*. 2008. [cit. 2025-05-03]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX:02008R1333-20241216>

[24] ČESKO. *Vyhláška č. 38/2001 Sb., Ministerstva zdravotnictví o hygienických požadavcích na výrobky určené pro styk s potravinami a pokrmů*. In: *Zákony pro lidi.cz* [online]. © AION CS 2010–2025 [cit. 2025-05-03]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2001-38>.

[25] ČESKO. *Nářízení vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech*. In: *Zákony pro lidi.cz* [online]. © AION CS 2010–2025 [cit. 2025-05-03]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2015-401>.

[26] ČESKO. *Zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon)*. In: *Zákony pro lidi.cz* [online]. © AION CS 2010–2025 [cit. 2025-05-03]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2001-254>.

[27] RAVINDIRAN, Gokulan, Hemavathi SUNDARAM, Ezhilkumar Marimuthu RAJENDRAN a Saravanan RAMASAMY. Removal of azo dyes from synthetic wastewater using biochar derived from sewage sludge to prevent groundwater contamination. *Urban Climate* [online]. 2023, **49** [cit. 2025-05-03]. ISSN 22120955. Dostupné z: [doi:10.1016/j.uclim.2023.101502](https://doi.org/10.1016/j.uclim.2023.101502)

[28] PAPIĆ, Sanja, Natalija KOPRIVANAC, Ana LONČARIĆ BOŽIĆ a Dinko VUJEVIĆ. Advanced Oxidation Processes in Azo Dye Wastewater Treatment. *Water Environmental Research* [online]. 2006, **78**(6), 572-579 [cit. 2025-05-03]. Dostupné z: [https://www.jstor.org/stable/25053549?saml\\_data=eyJlbWFpbiCI6ImpvbmFzLm1hbHlAc3R1ZGVudC51cGNlLnN6IiwiaW5zdGl0dXRpb25JZHMlOlsiYzQ2MjZhZWmtMTIwOS00OGQyLTg3Y2YtM2Q2ZWVmMzM1ZDNjIl0sInNhbWxUb2t1biI6IjJkxZWY5ZTIILTQ4ODctNDJlMy04YzcyLTkxOGExNGZjN2M3NCJ9&seq=1](https://www.jstor.org/stable/25053549?saml_data=eyJlbWFpbiCI6ImpvbmFzLm1hbHlAc3R1ZGVudC51cGNlLnN6IiwiaW5zdGl0dXRpb25JZHMlOlsiYzQ2MjZhZWmtMTIwOS00OGQyLTg3Y2YtM2Q2ZWVmMzM1ZDNjIl0sInNhbWxUb2t1biI6IjJkxZWY5ZTIILTQ4ODctNDJlMy04YzcyLTkxOGExNGZjN2M3NCJ9&seq=1)

[29] SINGH, Pradeep Kumar a Ram Lakhan SINGH. Bio-removal of Azo Dyes: A Review: A Review. *International Journal of Applied Sciences and Biotechnology* [online]. 2017, 2017-06-29, **5**(2), 108-126 [cit. 2025-05-03]. ISSN 2091-2609. Dostupné z: [doi:10.3126/ijasbt.v5i2.16881](https://doi.org/10.3126/ijasbt.v5i2.16881)

[30] WALTON, Harold F. Ion-exchange reaction. *Britannica* [online]. [cit. 2025-05-03]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/ion-exchange-reaction>

- [31] YU, R., A. TAKAI, T. KATO a T. KATSUMI. Interpretation of ion exchange in soil-bentonite mixtures. *Geotechnical Engineering Challenges to Meet Current and Emerging Needs of Society* [online]. London: CRC Press, 2024, 2024-9-17, 2739-2744 [cit. 2025-05-03]. ISBN 9781003431749. Dostupné z: doi:10.1201/9781003431749-533
- [32] PALARČÍK, Jiří. *Procesy a aparáty tvorby a ochrany životního prostředí: laboratorní cvičení*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2013. ISBN 978-80-7395-673-8.
- [33] Ionexové technologie. *BKG* [online]. [cit. 2025-05-03]. Dostupné z: <https://www.bkg.cz/ionexove-technologie-170>
- [34] Exploring the Advantages and Limitations of Ion Exchange for Water Treatment. OLYMPIAN WATER TESTING. *AquaWiki* [online]. 2023, 22.5.2023, 26.1.2025 [cit. 2025-05-03]. Dostupné z: <https://olympianwatertesting.com/exploring-the-advantages-and-limitations-of-ion-exchange-for-water-treatment/>
- [35] WALTON, Harold F. Ion-exchange materials. *Britannica* [online]. [cit. 2025-05-03]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/ion-exchange-reaction/Ion-exchange-materials>
- [36] AHMAD, Akil, Siti Hamidah MOHD-SETAPAR, Chuo Sing CHUONG, Asma KHATOON, Waseem A. WANI, Rajeev KUMAR a Mohd RAFATULLAH. Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC Advances* [online]. 2015, **5**(39), 30801-30818 [cit. 2025-05-03]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C4RA16959J
- [37] WAWRZKIEWICZ, Monika a Anna KUCHARCZYK. Adsorptive Removal of Direct Azo Dyes from Textile Wastewaters Using Weakly Basic Anion Exchange Resin. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2023, **24**(5) [cit. 2025-05-03]. ISSN 1422-0067. Dostupné z: doi:10.3390/ijms24054886
- [38] GRELUK, Magdalena a Zbigniew HUBICKI. Efficient removal of Acid Orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-958. *Desalination* [online]. 2011, **278**(1-3), 219-226 [cit. 2025-05-03]. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2011.05.024

- [39] Ionic liquids. *Solvionic* [online]. [cit. 2025-05-03]. Dostupné z: <https://solvionic.com/en/3-ionic-liquids>
- [40] LEI, Zhigang, Biaohua CHEN, Yoon-Mo KOO a Douglas R. MACFARLANE. Introduction: Ionic Liquids: Ionic Liquids. *Chemical Reviews* [online]. 2017, 2017-05-24, **117**(10), 6633-6635 [cit. 2025-05-03]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.7b00246
- [41] KAUR, Gagandeep, Harsh KUMAR a Meenu SINGLA. Diverse applications of ionic liquids: A comprehensive review: A comprehensive review. *Journal of Molecular Liquids* [online]. 2022, **351** [cit. 2025-05-03]. ISSN 01677322. Dostupné z: doi:10.1016/j.molliq.2022.118556
- [42] HÁJEK, Bohumil, Jiří KLIKORKA a Jiří VOTINSKÝ. *Obecná a anorganická chemie*. 2. nezm. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1989.
- [43] NAERT, Pieter, Korneel RABAEY a Christian V. STEVENS. Ionic liquid ion exchange: exclusion from strong interactions condemns cations to the most weakly interacting anions and dictates reaction equilibrium. *Green Chemistry* [online]. 2018, **20**(18), 4277-4286 [cit. 2025-05-03]. ISSN 1463-9262. Dostupné z: doi:10.1039/C8GC01869C
- [44] KAMENICKÁ, Barbora, Petr ŠVEC a Tomáš WEIDLICH. Separation of Anionic Chlorinated Dyes from Polluted Aqueous Streams Using Ionic Liquids and Their Subsequent Recycling. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2023, **24**(15) [cit. 2025-05-03]. ISSN 1422-0067. Dostupné z: doi:10.3390/ijms241512235
- [45] KAMENICKÁ, Barbora a Tomáš WEIDLICH. Srovnání účinnosti odstraňování barviva Mordant Blue 9 použitého jako modelového AOX kontaminantu z vod adsorpcí na uhlíkatých sorbentech a iontovou výměnou s využitím iontových kapalin. In: *Týden výzkumu a inovací pro praxi a životní prostředí*. Praha: České ekologické manažerské centrum, 2019, s. 133-138. ISBN 978-80-85990-33-1.
- [46] WEIDLICH, Tomáš a Jana MARTÍNKOVÁ. *Způsob srážení barviv z vodných roztoků*. Česká republika. CZ 303942. Uděleno 22.5.2013. Zapsáno 3.7.2013.

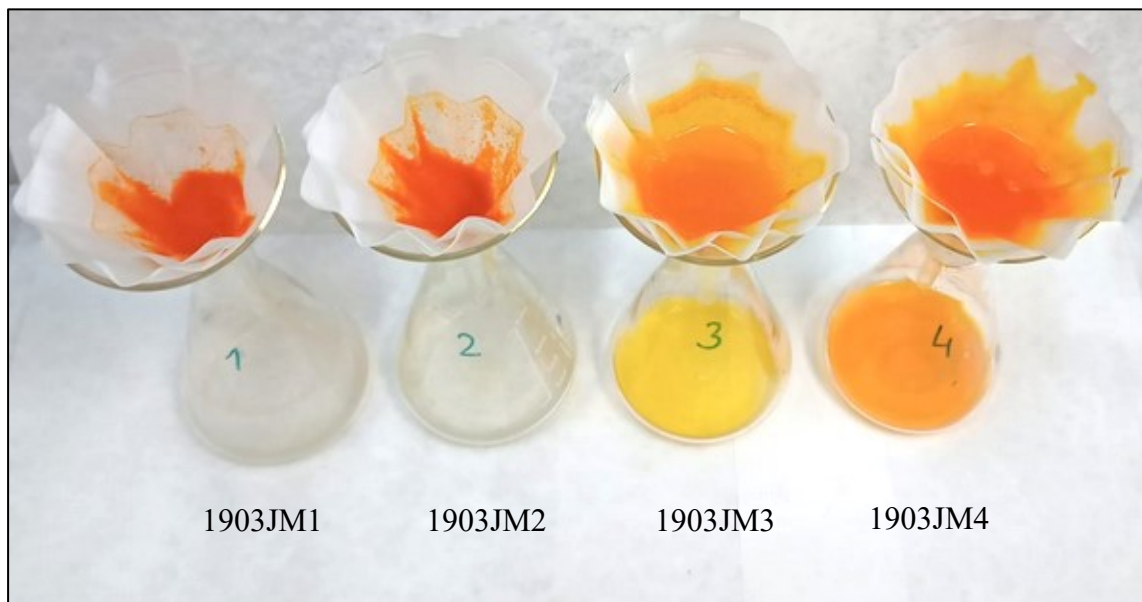
- [47] KOLARIK, L.O. a A.J. PRIESTLEY. Fundamentals of coagulation-flocculation processes in water treatment. In: PRIESTLEY, A.J., ed. *Modern techniques in water and wastewater treatment*. CSIRO Publishing, 1995. ISBN 0-643-058265.
- [48] SÁKRA, Tomáš a Vojtěch DIRNER. *Modul 4: Ochrana vod: Výchovný program: Environmentální vzdělávání* [online].
- [49] LUO, Xinhao, Chen LIANG a Yongyou HU. Comparison of Different Enhanced Coagulation Methods for Azo Dye Removal from Wastewater. *Sustainability* [online]. 2019, **11**(17) [cit. 2025-05-03]. ISSN 2071-1050. Dostupné z: doi:10.3390/su11174760
- [50] MCYOTTO, Felix, Qunshan WEI, Daniel K. MACHARIA, Manhong HUANG, Chensi SHEN a Christopher W.K. CHOW. Effect of dye structure on color removal efficiency by coagulation. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2021, **405** [cit. 2025-05-03]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2020.126674
- [51] FU, Jie a George Z. KYZAS. Wet air oxidation for the decolorization of dye wastewater: An overview of the last two decades. *Chinese Journal of Catalysis* [online]. 2014, **35**(1), 1-7 [cit. 2025-05-03]. ISSN 18722067. Dostupné z: doi:10.1016/S1872-2067(12)60724-4
- [52] WU, Jiangning a Tingwei WANG. Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. *Water Research* [online]. 2001, **35**(4), 1093-1099 [cit. 2025-05-03]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/S0043-1354(00)00330-4
- [53] QUAFF, A. R., S. VENKATESH a K. VENKATESH. Degradation of Azo Dye by Ozone Oxidation: Cost Analysis and Buffering Effects on Dye Decomposition: Cost Analysis and Buffering Effects on Dye Decomposition. *National Academy Science Letters* [online]. 2021, **44**(4), 339-341 [cit. 2025-05-03]. ISSN 0250-541X. Dostupné z: doi:10.1007/s40009-020-01008-9

## Seznam příloh

- Příloha A:** Sraženiny a filtráty získané při optimalizaci dávky benzalkonium chloridu pro separaci azobarviva RO12
- Příloha B:** Reakční směsi a filtráty z testování benzalkonium chloridu, methyltrioctylamonium chloridu, didecyldimethylamonium chloridu, polydiallyldimethylamonium chloridu a Aliquatu 336 pro separaci azobarviva DY28
- Příloha C:** Reakční baňka se sedimentovanou sraženinou azobarviva DY28 a benzalkonium chloridu aplikovaného ve směsi BKC-AL-1 (exp. 1004JM1)
- Příloha D:** Aparatura pro ozonizaci
- Příloha F:** Ozonizační nádoba s jemným zákalem u dna vznikajícím při ozonizaci roztoku azobarviva DY28

## PŘÍLOHA A

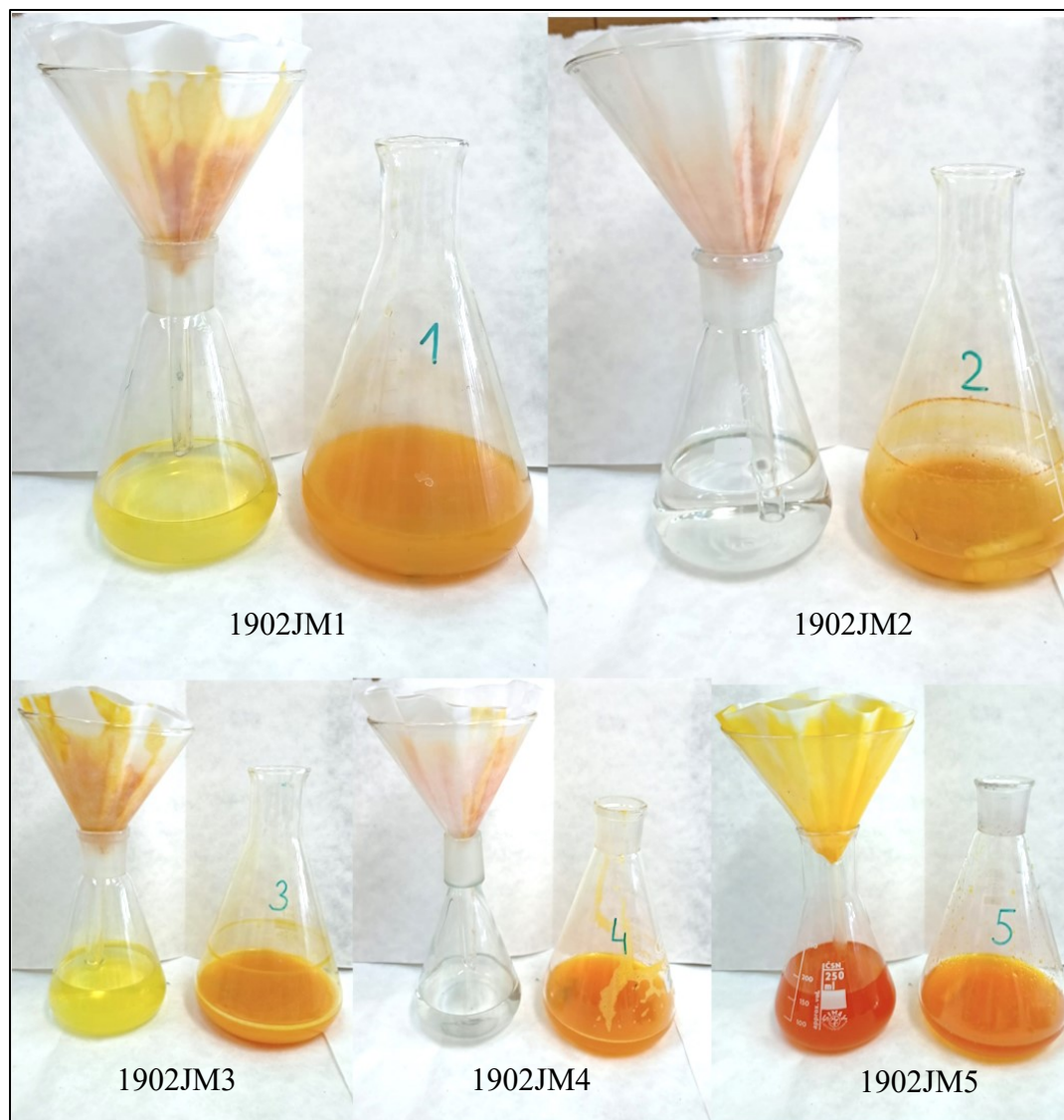
Sraženiny a filtráty získané při optimalizaci dávky benzalkonium chloridu pro separaci azobarviva RO12



- Pozn. **1903JM1:** Aplikace 0,180 g 50%  $\Theta$  BKC (poměr BKC k sulfoskupinám azobarviva 1,25:1)
- 1903JM2:** Aplikace 0,144 g 50%  $\Theta$  BKC (poměr BKC k sulfoskupinám azobarviva 1:1)
- 1903JM3:** Aplikace 0,108 g 50%  $\Theta$  BKC (poměr BKC k sulfoskupinám azobarviva 0,75:1)
- 1903JM4:** Aplikace 0,072 g 50%  $\Theta$  BKC (poměr BKC k sulfoskupinám azobarviva 0,5:1)

## PŘÍLOHA B

Reakční směsi a filtráty z testování benzalkonium chloridu, methyltrioctylamonium chloridu, didecyldimethylamonium chloridu, polydiallyldimethylamonium chloridu a Aliquatu 336 pro separaci azobarviva DY28



Pozn. **1902JM1:** Aplikace benzalkonium chloridu

**1902JM2:** Aplikace methyltrioctylamonium chloridu

**1902JM3:** Aplikace didecyldimethylamonium chloridu

**1902JM4:** Aplikace polydiallyldimethylamonium chloridu

**1902JM5:** Aplikace Aliquatu 336

## PŘÍLOHA C

Reakční baňka se sedimentovanou sraženinou azobarviva DY28 a benzalkonium chloridu aplikovaného ve směsi BKC-AL-1 (exp. 1004JM1)



## PŘÍLOHA D

### Aparatura pro ozonizaci



## PŘÍLOHA E

Ozonizační nádoba s jemným zákalem u dna vznikajícím při ozonizaci roztoku azobarviva DY28

