



Středoškolská technika 2018

Setkání a prezentace prací středoškolských studentů na ČVUT

Odstraňování textilních barviv z technických vod

Ondřej Ivančák

První soukromé jazykové gymnázium Hradec Králové

Brandlova 875, Hradec Králové

Autoři: Ondřej Ivančák

Škola: První soukromé jazykové gymnázium Hradec Králové,
spol. s. r. o.

Brandlova 875, Hradec Králové 3, PSČ 500 03

Kraj: Královéhradecký kraj

Konzultant: RNDr. Linda Schmutzerová, Ph.D., doc. Ing. Tomáš

Weidlich, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou práci SOČ vypracoval samostatně a použil jsem pouze prameny a literaturu uvedené v seznamu bibliografických záznamů.

Prohlašuji, že tištěná verze a elektronická verze soutěžní práce SOČ jsou shodné.

Nemám závažný důvod proti zpřístupňování této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších předpisů.

V Hradci Králové dne 18. 3. 2018

Ondřej Ivančák

Poděkování

Děkuji všem, kteří mi byli nápomocní při tvoření této práce. Jmenovitě bych chtěl poděkovat mému školiteli na Fakultě chemicko – technologické, Univerzity Pardubice, panu doc. Ing. Tomáši Weidlichovi, Ph.D. za umožnění práce v laboratořích a poskytnutí cenných rad, dále Bc. Barboře Kamenické za pomoc při provádění jednotlivých experimentů. Také bych rád poděkoval vedoucímu práce RNDr. Lindě Schmutzerové, Ph.D. a mým rodičům.

V Hradci Králové dne 31. ledna 2018

Ondřej Ivančák

Seznam použitých zkratek

CBY = Cibacron Brilliant Yellow 3G – P

Demi = demineralizovaná voda

hCBY = hydrolozovaná Cibacron Brilliant Yellow 3G – P

hOŽ-HR = hydrolozovaná Ostazinová žlut' H – R

hRR 120 = hydrolozovaná Reactive Red – 120

CHSK – chemická spotřeba kyslíku

MI = MILI litr

nm = NANO metr

OŽ H-R = Ostazinová žlut' H – R

RR – 120 = Reactive Red – 120

Anotace

S barevným textilem se v dnešní době setkáváme prakticky denně. Barvením se obecně rozumí provedení barevné změny na textilií. Pro barvení textilních tkanin se běžně používají syntetická barviva. Podle hydrofilnosti vybarvovaného textilního materiálu se používají buď ve vodě rozpustná barviva, nebo ve vodě nerozpustná disperzní barviva. V této práci jsem se zaměřil na možnosti řešení problematiky odpadních vod vznikajících při barvení přírodních vláken a viskosy. Při barvení těchto hydrofilních tkanin se používají ve vodě dobře rozpustná barviva, samotný proces barvení probíhá ve vodném roztoku, přičemž nejstabilnější vybarvení tkanin je v současné době dosahováno s použitím tzv. reaktivních barviv (např. Ostazinové žlutí H-R, které během procesu barvení vytvářejí kovalentní vazby mezi molekulami použitého reaktivního barviva a nukleofilními skupinami ve struktuře makromolekul hydrofilních vláken (např. hydroxylových skupin v makromolekulách celulosy). Po obarvení většina použitého barviva přechází z vodného roztoku na barvená vlákna, ale přinejmenším část použitých barviv je během procesu barvení hydrolyzována a zůstává rozpuštěna v technologických vodách vznikajících po separaci vybarvených tkanin, takže dochází k produkci silně znečištěné odpadní vody. Ve své práci se zabývám odstraňováním textilních barviv z technických vod. Na Fakultě chemicko-technologické university Pardubice jsem prováděl sérii experimentů, v nichž jsem tři reaktivní textilní barviva, konkrétně Ostazinovou žlutí H-R (OŽ H-R), Reactive Red 120 (RR-120) a Cibacron Brilliant Yellow 3G-P (CBY) odstraňoval pomocí fosfoniových solí používaných jako kapalných iontoměníčů a dále pomocí anorganických koagulačních činidel dle analogie postupů popsanych v patentu Univerzity Pardubice CZ303942. Pro odstraňování výše uvedených barviv z modelových odpadních vod byla přidávkem vhodného množství kvartérní fosfoniové soli vyvolána iontová výměna sodných iontů kyselého barviva za objemné fosfoniové kationty, přičemž tento proces je obvykle doprovázen vylučováním ve vodě málo rozpustných produktů iontové výměny. Následně byl do vod přidán anorganický koagulant, který po úpravě pH vyvolal vločkování málo rozpustných produktů iontové výměny barviva s fosfoniovou solí. Nerozpustný podíl byl následně separován filtrací. Běžná metoda čištění takovýchto odpadních vod je založena na adsorpci a probíhá obvykle za přidávku aktivního uhlí, které ve vodě rozpuštěná barviva adsorbuje a tím barevné technologické vody odbarvuje a současně zbavuje organického znečištění. Nevýhodou použití adsorpce na aktivním

uhlí je technologicky náročná regenerace použitého uhlí, která vyžaduje proces vysokoteplotní pyrolýzy. Naproti tomu způsob separace založený na kombinaci iontové výměny fosfoniovou solí a koagulace a flokulace na hydratovaný oxid hlinitý nebo železitý umožňuje produkovat barevný koncentrát potenciálně použitelný pro barvení např. recyklovaných plastů nebo stavebních hmot. V této práci jsem testoval celkem pět fosfoniových solí a dvě koagulační činidla, síran hlinitý a síran železitý. Hlavní výstupem této práce bylo zjištění nejúčinnější kombinace fosfoniové soli s přídavkem koagulačního činidla. Díky provedeným experimentům jsem dostal dvě účinné kombinace: tributylhexadecylfosfonium-chlorid a síran železitý a tributiltetradecylfosfonium chlorid a síran železitý.

Klíčová slova: barvení, azobarviva, filtrace, odpadní vody

Annotation

With colored textiles, we meet practically every day. Dyeing is generally changing color or the coloring of some material. In this case we are talking about textile dyeing. This activity is usually carried out in water, where is a dissolved dye, which is usually in a loose form such as Reactive Orange 12. After painting, we have a finished product, but there is also wastewater. In my work I deal with the removal of textile dyes from technical waters. At the Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, I conducted a series of experiments, including three textile dyes Reactive Orange 12 H-R, Reactive Red 120 (RR-120) and Cibacron Brilliant Yellow 3G-P (CBY). These dyes, which I was removing out of the wastewater by action of phosphonium salts and/or coagulants that were created by me, so that means we can call them a model wastewater. This model wastewater was removed using phosphonium salts used as liquid ion exchangers and further using inorganic coagulants in analogy to the procedures described in the patent of University of Pardubice CZ303942. Firstly a phosphonium salt, followed by a coagulant, was added to the wastewater. This solution was stirred and then filtered, and then I collected the precipitated textile dye on the filtration paper. A common method of purifying wastewater is to place in the presence of active charcoal which traps dyes and discolours water. However, if active carbon is added to the waste water that has already been phosphonium salt-treated, it is not necessary to use the same amount of active charcoal and therefore to reduce the cost of cleaning. The disadvantage of using adsorption on activated carbon is the technologically demanding regeneration of used coal, which requires a process of high temperature pyrolysis. In contrast, a separation method based on a combination of ion exchange with phosphonium salts and coagulation and flocculation on hydrated alumina or iron oxide allows to produce a color concentrate potentially usable for dyeing e.g. recycled plastics or building materials. I used a total of five phosphonium salts and two coagulants. The main output of this work was the finding of the most effective combination of phosphonium salt with the addition of a coagulant.

Thanks to the experiments, I got two effective combinations of phosphonium salt and coagulant: tributylhexadecylphosphonium chloride and ferrous sulphate and tributyltetradecylphosphonium chloride and ferrous sulphate. The tributylhexadecylphosphonium chloride worked on all three dyes.

Keywords: Dyeing, Azo compounds, Filtration Wastewater

Obsah

| | |
|--|----|
| Úvod a cíl práce | 12 |
| 1 Teoretická část | 13 |
| 1.1 Barvení textilí | 13 |
| 1.2 Azosloučeniny | 14 |
| 1.2.1 Azobarviva | 15 |
| 1.3 Výroba azobarviv | 16 |
| 1.3.1 Diazotace | 16 |
| 1.3.2 Kopulace | 16 |
| 1.4 Spektrofotometrie | 17 |
| 1.4.1 Stanovení chemické spotřeby kyslíku chromanovou metodou (CHSK _{Cr}) | 19 |
| 1.5 Filtrace | 20 |
| 1.5.1 Prostá filtrace | 20 |
| 1.5.2 Filtrace za sníženého tlaku | 22 |
| 1.5.3 Filtrace za současného chlazení | 22 |
| 2 Praktická část | 23 |
| 2.1 Způsob srážení reaktivních kyselých barviv z vodných roztoků | 23 |
| 2.2 Příprava zásobních roztoků kvartérních fosfoniových solí: | 25 |
| 2.3 Příprava zásobních roztoků anorganických koagulantů | 27 |
| 2.4 Příprava zásobních roztoků kyselých reaktivních barviv | 27 |
| 2.4.1 Příprava zásobního roztoku obsahující 0,01 mol/l Ostazinové žluti H-R (OŽ H-R): | 27 |
| 2.4.2 Příprava zásobního roztoku barviva Reactive Red 120 | 28 |
| 2.4.3 Příprava zásobního roztoku obsahující 0,01 mol/l Cibacron Brilliant Yellow (CBY): | 29 |
| 2.5 Způsob provedení experimentů | 31 |

| | | |
|-------|--|----|
| 2.5.1 | Měření chemické spotřeby kyslíku (CHSK _{cr})..... | 31 |
| 2.5.2 | Měření absorbance | 31 |
| 2.6 | Postup srážení barviva OŽ-HR z modelové odpadní vody..... | 32 |
| 2.7 | Vyhodnocení separace OŽ-H-R z vodného roztoku..... | 37 |
| 2.8 | Postup srážení barviva OŽ-HR z modelové odpadní vody fosfoniovými solemi za spolupůsobení koagulačních činidel: | 38 |
| 2.9 | Výsledky separace OŽ H-R působením Bu ₃ CnPX a anorg. koagulantů . | 42 |
| 2.10 | Separace barviva RR 120 fosfoniovými solemi | 43 |
| 2.11 | Vyhodnocení účinnosti odstraňování barviva RR120 z vodných roztoků s pomocí R ₄ PX..... | 45 |
| 2.12 | Postup srážení Reactive Red (dále jen RR 120) z modelové odpadní vody fosfoniovými solemi za spolupůsobení koagulačních činidel..... | 46 |
| 2.13 | Vyhodnocení účinnosti odstraňování barviva RR120 z vodných roztoků s pomocí fosfoniové soli a koagulantů..... | 49 |
| 2.14 | Postup srážení barviva Cibacron Brilliant Yellow 3G-P (dále jen jako CBY) z modelové odpadní vody fosfoniovými solemi..... | 51 |
| 2.15 | Postup srážení barviva Cibacron Brilliant Yellow 3G-P (dále jen jako CBY) z modelové odpadní vody fosfoniovými solemi za spolupůsobení koagulačních činidel..... | 54 |
| 2.16 | Pokračování s barvivem CBY: | 56 |
| 2.17 | Vyhodnocení účinnosti odstraňování barviva CBY z vodných roztoků s pomocí fosfoniové soli | 57 |
| 2.18 | Ověření a srovnání účinku nejlepších činidel pro odstraňování všech dosud testovaných barviv, tedy:..... | 59 |
| 2.19 | Ověření srážení všech tří barviv pouze koagulačních činidel bez fosfoniových solí..... | 63 |
| 2.20 | Vliv samotných anorg. koagulantů na odstranění testovaných barviv: | 65 |
| 2.21 | Hydrolyza..... | 66 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.22 | Postup srážení hydrolyzovaného barviva Cibacron Brilliant Yellow 3G-P (dále jen jako hCBY) z modelové odpadní vody fosfoniovými solemi za spolupůsobení koagulačních činidel: | 66 |
| 2.23 | Vyhodnocení vlivu fosfoniových solí a anorganických koagulantů na odstraňování hydrolyzované CBY | 70 |
| 2.24 | Postup srážení hydrolyzovaného barviva Ostazinové žluti – HR z modelové odpadní vody fosfoniovými solemi za spolupůsobení koagulačních činidel: 73 | 73 |
| 2.25 | Postup srážení hydrolyzovaného barviva Ostazinová žluť H - R(dále jen jako hydroOŽ H – R) z modelové odpadní vody fosfoniovými solemi za spolupůsobení koagulačních činidel: | 74 |
| 2.26 | Vliv fosfoniových solí na odstraňování hOŽ H-R..... | 77 |
| 2.27 | Vyhodnocení účinnosti odstranění hydrolyzované OŽ H-R účinkem fosfoniových solí a anorganických koagulantů..... | 78 |
| 2.28 | Postup srážení hydrolyzovaného barviva RR 120 z modelové odpadní vody fosfoniovými solemi: | 80 |
| 2.29 | Vyhodnocení odstraňování hydrolyzované RR 120 působením fosfoniových solí..... | 82 |
| 2.30 | Postup srážení hydrolyzovaného barviva Reactive Red (dále jen jako RR 120) z modelové odpadní vody fosfoniovými solemi za spolupůsobení anorganických koagulantů | 83 |
| 2.31 | Vyhodnocení odstraňování hydrolyzované RR 120 působením fosfoniových solí a anorganických koagulantů..... | 85 |
| | Diskuze | 87 |
| | Závěr | 89 |
| | Prameny a Literatura..... | 90 |
| | Zdroje obrázků | 93 |
| | Přílohy..... | 94 |

Úvod a cíl práce

Barvení textilií je v dnešní době velmi běžná činnost. Drtivá většina tkanin je barvena pomocí lázně, ve které je již rozpuštěné barvivo. Tato práce se zabývá čištěním technologických vod, které byly v procesu výroby a aplikace barviv použity jako rozpouštědlo. Mým cílem bylo vyčištění modelových technologických (odpadních) vod od rozpuštěných reaktivních azobarviv. Reaktivní azobarviva jsou barviva běžně používaná v textilním a barvířském průmyslu, jejich hlavní užití je při barvení přírodních vláken a viskózy. Tato barviva mají tu schopnost, že se umí navázat kovalentní vazbou na textilní vlákno, to znamená, že při běžném praní není možné takto obarvené tkaniny odbarvit. K reaktivnímu barvení dochází v barvicí lázni a po obarvení tkanin tak vznikají odpadní vody, které jsou znečištěné zbytky použitých barviv. Vzniklé odpadní vody se za běžných podmínek čistí pomocí aktivního uhlí. V této práci jsem používal metodu, která je zcela nová a na jejímž vývoji jsem se podílel a je patentovaná univerzitou Pardubice (CZ303942). Tato metoda spočívá ve vysrážení reaktivních azobarviv pomocí iontových kapalin (kvartérních fosfoniových nebo amoniových solí). Výzkum a experimentální část probíhala v laboratořích Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice a trvala téměř rok. Během této doby se mi podařilo dosáhnout svého cíle a našel jsem vhodnou kvartérní fosfoniovou sůl, která v kombinaci s koagulačním činidlem vysrážela daná azobarviva. Díky této nové, převratné metodě, lze za použití fosfoniových solí ušetřit na spotřebě aktivního uhlí a mnohem efektivněji vyčistit vzniklé odpadní vody.

1 Teoretická část

1.1 Barvení textilií

Barvení textilií je proces, který se provádí převážně ve vodě. Ve vodní lázni se rozmíchá přírodní nebo syntetické barvivo a do vzniklého roztoku se textilie ponoří. Při barvení se spotřebuje na příklad u bavlněných textilií až 190 litrů vody na kilogram barveného materiálu. Surová voda se musí před použitím upravovat, aby vyhověla určitým požadavkům daným především druhem barveného materiálu. V mém případě jsem k výrobě modelových odpadních vod používal demineralizovanou vodu. Po průchodu barvírnou je voda znečištěna především rozpuštěnými chemickými látkami. Čištění takto vzniklých odpadních vod probíhá v několika fázích, ve kterých se často kombinují různé způsoby odstraňování nečistot, zejména způsob mechanický, chemický, fyzikální, biologický, reverzní osmóza atd. (Wikipedia, 2017).

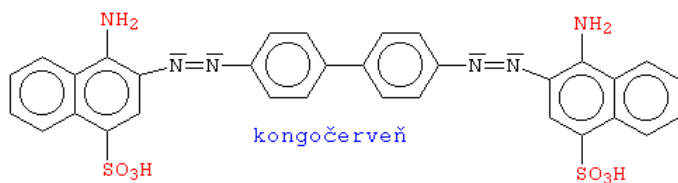
1.2 Azosloučeniny

Jedná se o dusíkaté deriváty uhlovodíků, o obecném vzorci $R-N=N-R'$, kde R a R' může být buď aryl, nebo alkyl. Skupina, která v azosloučeninách propojuje dva uhlovodíkové zbytky dvojnou vazbou (skupina $N=N$), se nazývá azoskupina. Azosloučeniny jsou charakteristické svou barevností, kterou způsobuje právě přítomnost azoskupiny (triviálně též chromofor). Díky své barevnosti se používají jako barviva (methyloranž, methylčerveň apod.) (e-chembook.eu., 2015).

1.2.1 Azobarviva

Azobarviva jsou nejpočetnější a nejdůležitější skupinou organických barviv, zahrnující všechny odstíny od žluté až po černou. Azobarvivy se dají barvit téměř všechny druhy přírodních, chemických a syntetických vláken, plastů, usní, papíru, výrobků z pryže a dalších. Příkladem azobarviv může být azorubin, allura červeně, methylořaň, methyločerveně, kongočerveně apod. (canov.jergym,2003).

bis(1-aminonafthalen-4-sulfonová kyselina-2-azo)-4,4'-bifenyl

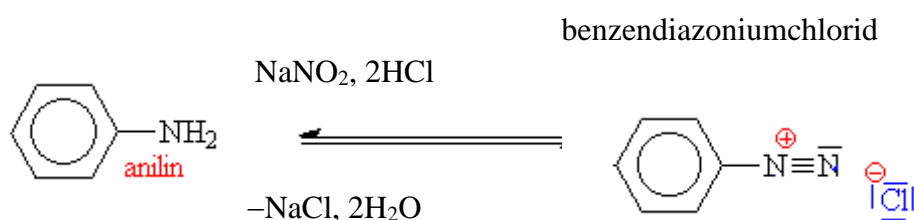


Obrázek 1: Kongočerveně (canov.jergym, 2003)

1.3 Výroba azobarviv

1.3.1 Diazotace

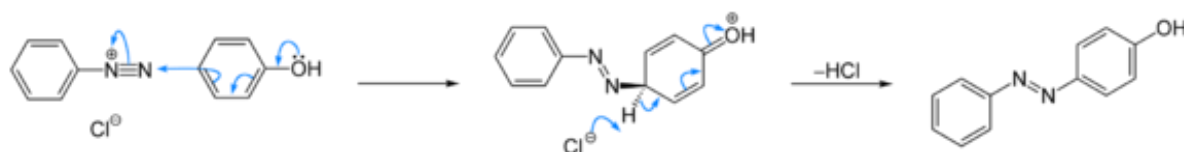
Diazotace je chemická reakce, při které se na aromatické primární aminy působí alkalickým dusitanem v nadbytku anorganické kyseliny (kyseliny chlorovodíkové) za vzniku diazoniové soli. (Honza, 2002).



Obrázek 2: Diazotace (canov.jergym, 2003)

1.3.2 Kopulace

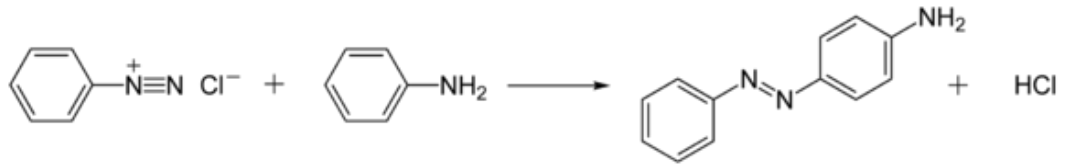
Diazoniové soli jsou většinou nestálé a je nutné je ihned po přípravě zpracovat následnou reakcí. Některé diazoniové soli jsou i výbušné. Další reakcí diazoniové soli s aromatickými fenoly nebo aminy vzniká azosloučenina, této reakci se říká kopulace. Kopulace je druhou a konečnou fází výroby azobarviv. V této elektrofilní aromatické substituční reakci funguje aryldiazoniový kationt jako elektrofil a aktivovaný aren jako nukleofil (Honza, 2002).



Obrázek 3: Kopulace (canov.jergym, 2003)

Fenol reaguje s benzendiazoniumchloridem za vzniku žlutooranžové azosloučeniny. Reakce probíhá za zásadité katalýzy.

Anilinová žluť se vyrábí reakcí benzendiazoniumchloridu s anilinem.



Obrázek 4: Kopulace (Wikipedie, 2017)

Koncentrace barviv ve vodném roztoku lze objektivně hodnotit pomocí spektrofotometrie. Obecně je však obsah organických látek rozpuštěných ve vodných roztocích definován souhrnným parametrem CHSK.

1.4 Spektrofotometrie

Spektrofotometrie je laboratorní metoda založená na interakci elektromagnetického záření s analyzovaným roztokem, kdy je část záření absorbována částicemi ve vzorku. Absorpcí fotonu se mění energie molekuly a vzniká excitovaný atom, kdežto část záření projde roztokem a je následně detekována přístrojem. Množství světla propuštěného, odraženého nebo pohlceného jistou látkou je závislé na vlnové délce záření a na koncentraci zkoumané látky. Jelikož je intenzita prošlého světla (I_0) vždy menší než intenzita světla na látku dopadajícího (I), je zavedena veličina transmittance (T) popisující právě toto zeslabení. Může nabývat hodnot 0 (veškeré záření pohlceno) až 1 (veškeré záření prošlo; při fluorescenčních látkách může být větší než 1). Ve spektrofotometrii se setkáváme dále také s veličinou charakterizovanou záporným dekadickým logaritmem transmittance nazývanou absorbance (A)

Absorbance je fyzikální veličina, která zjednodušeně řečeno "vyjadřuje schopnost molekul látky pohlcovat elektromagnetické záření určité vlnové délky".

Výsledkem spektrofotometrického měření je tzv. absorpční spektrum, které charakterizuje vlastnosti prostředí. Jedná se o grafickou závislost absorbance nebo energie na vlnové délce (Valenta, 1983).

Spektrofotometrie je založena na Lambert-Beerově zákoně, který popisuje vztah mezi koncentrací látky v roztoku a její absorbancí:

$$A_\lambda = -\log_{10}(I/I_0) = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot c = k \cdot c$$

Vyplývá z něho, že při dané vlnové délce je absorbance přímo úměrná koncentraci látky c [mol.l^{-1}] a tloušťce absorbující vrstvy l [cm], tedy šířce kyvety (obvykle 1 cm). Molární extinkční (absorpční) koeficient ε [$\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$] je konstanta úměrnosti, která je specifická pro danou látku a vlnovou délku. Jeho hodnoty lze zjistit z fyzikálně-chemických tabulek nebo změřením absorbance roztoků o známých koncentracích a vytvořením kalibrační křivky, případně stanovením kalibračního koeficientu.

Lambert-Beerův zákon platí při aplikaci monochromatického světla, konstantní délky kyvety, stejného rozpouštědla a konstantní koncentraci látky během celého měření. V praxi je platnost tohoto zákona limitovaná rozptylem světla v důsledku jemných nečistot ve vzorku, fosforescencí anebo fluorescencí vzorku, malým množstvím procházejícího světla při vysokých koncentracích, změnami hodnot absorpčního koeficientu a posunem chemické rovnováhy způsobeným vysokou koncentrací látky ve vzorku. Dalšími podmínkami pro použití Lambert-Beerova zákona jsou nízká koncentrace látky (řádově menší než 10^{-2} mol/l) a také, že studovaná látka se neúčastní chemické rovnováhy.

(Wikiskripta, 2017).



Obrázek.5: Spektrofotometr (VERKON 2009)

1.4.1 Stanovení chemické spotřeby kyslíku chromanovou metodou (CHSK_{Cr})

CHSK je uzanční stanovení míry znečištění vody organickými a oxidovatelnými anorganickými látkami. Chemická spotřeba kyslíku (CHSK) je definována jako množství kyslíku odpovídající spotřebě oxidačního činidla při úplné oxidaci organických látek obsažených ve vodě. Jako oxidační činidlo bývá používán dichroman draselný, pak hovoříme o chemické spotřebě kyslíku dichromanovou metodou (CHSK_{Cr}), nebo manganistan draselný v kyselém prostředí, pak hovoříme o chemické spotřebě manganistanovou metodou (CHSK_{Mn}). V současné době je stále více používána dichromanová metoda, neboť zajišťuje dokonalou oxidaci většiny organických látek (až ke konečným oxidačním produktům, tj. např. CO₂, H₂O, dusičnanů, síranů, Cl₂) a je dobře reprodukovatelná. Hlavní nevýhodou této metody je její veliká pracnost, časová náročnost a nutnost používání velkého množství toxických chemikálií. Stanovení CHSK manganistanem dává mnohdy nižší výsledky, protože manganistan draselný je mnohem méně účinné oxidační činidlo než dichroman. I přesto se manganistanová metoda dosud používá pro méně znečištěné vody zejména pro svou jednoduchost. U obou použitých metod dochází ke zvýšení nalezených výsledků zejména kvůli redukujícím anorganickým iontům, které předstírají přítomnost většího než skutečného obsahu organických nečistot. Jedná se hlavně o železnaté ionty, sulfan, sulfidy, siřičitany, dusitany a oxid siřičitý. V případě přítomnosti těchto redukujících iontů se musí stanovit nějakou nezávislou metodou a nalezený výsledek chemické spotřeby kyslíku patřičně opravit (Věda je zábava.upol.cz, 2014).

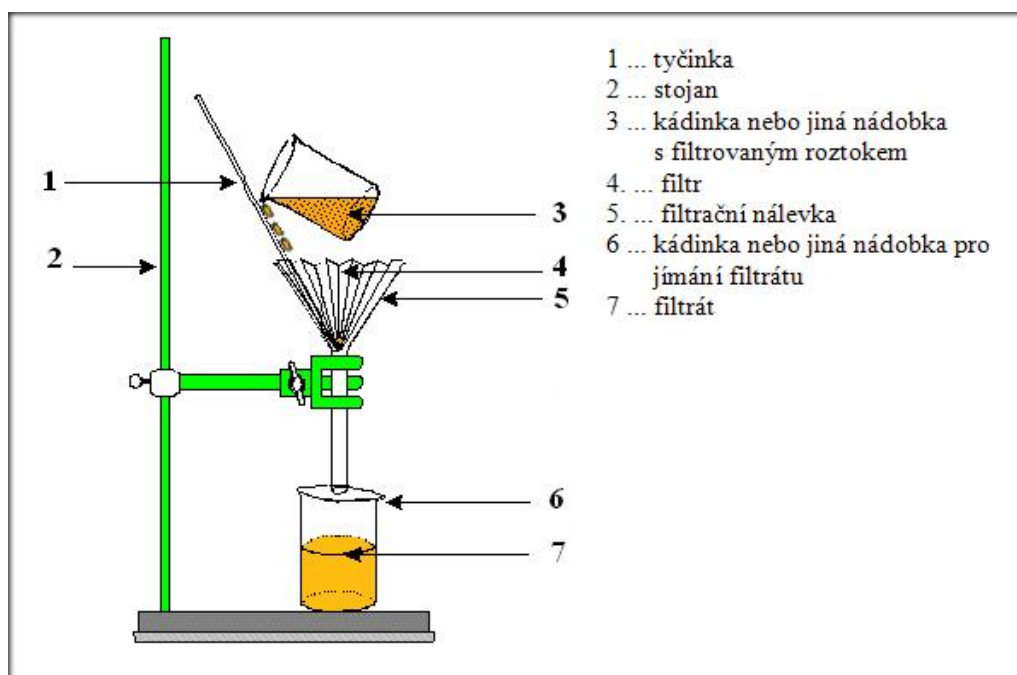
Jednou z možností, jak lze CHSK ve vodách snižovat, je vysrážení rozpuštěných organických látek zvyšujících parametr CHSK a následná separace vzniklé sraženiny.

1.5 Filtrace

Pojmem filtrace se rozumí jedna ze základních chemicko-biologických disciplín. Je to způsob oddělování kapaliny od pevných látek za pomoci pórovitých materiálů, jako jsou například filtrační papíry s různou velikostí pórů, pórovitá skleněná nebo porcelánová frit, skelná vata, obvazová vata, textilní filtry, pístové filtry. Rozlišujeme filtraci prostou, reverzní osmóza, elektrodialýzu, nebo filtraci za sníženého tlaku. V práci uvádím tři jednodušší typy filtrace (Wikipedie, 2017).

1.5.1 Prostá filtrace

Jedná se o filtraci, která se běžně používá na základních, středních ale i vysokých školách, při laboratorních pracích v rámci hodin chemie. Základní pomůckou pro prostou filtraci je nálevka, do které se vkládá filtrační papír. Ten může být buď hladký, nebo skládaný. Místo papíru se dá také použít chomáček vaty, běžně prodejný v každé lékárně. Při vypracování praktické části této práce jsem používal právě tuto metodu filtrace. Vzhledem k tomu, že jsem filtroval obarvené kapaliny, kde se po filtraci na filtrech ze skládaného filtračního papíru zachytávala vysrážená barviva v podobě vodné usazeniny, nebo drobných částecek, tak by bylo vhodné používat filtry, kterých je dostatek a dají se po použití vyhodit. Toto by nebylo možné například na fritách, protože nuče s póry by se obarvily. (Hydraulické pochody v chemickém a potravinářském průmyslu, 1989).



Obrázek 6: Schéma filtrace (Laboratorní technika, 2012)

1.5.2 Filtrace za sníženého tlaku.

Jedná se o filtraci, která probíhá rychleji než jednoduchá filtrace. Při této metodě filtrace se používají Büchnerovy nálevky a podtlak, kterého lze dosáhnout odsáváním pomocí vodní vývěvy (ped.muni.cz/filtrace, 2001).

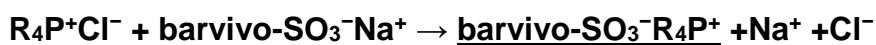
1.5.3 Filtrace za současného chlazení.

U látek, které mají moc nízkou teplotu tání, se přistupuje k filtraci za současného chlazení. Pokud se jedná o menší množství filtrované kapaliny, stačí předchlazení nálevky a roztoku. Pokud se jedná o větší množství filtrované kapaliny, používá se zařízení, které umožňuje chladit roztok při filtraci chladicí směsí nebo ledem (Wikipedie, 2017).

2 Praktická část

2.1 Způsob srážení reaktivních kyselých barviv z vodných roztoků

Separace ve vodě rozpustných barviv z vodného roztoku je založena na iontové výměně kationtů mezi rozpuštěným barvivem a dávkovaným činidlem (kvartérní fosfoniovou solí). Výměnou kationtu dochází (v závislosti na jeho velikosti) ke vzniku omezeně ve vodě rozpustného (či dokonce nerozpustného) iontového páru tvořeného organickým (kvartérním fosfoniovým) kationtem a aniontem kyselého barviva, při procesu navíc vzniká chlorid sodný:



Všechny níže uvedené experimenty byly prováděny ve výzkumných laboratořích na Fakultě chemicko – technologické Univerzity Pardubice. Celkem bylo provedeno jedenáct rozsáhlých experimentů, kde se pomocí analytických laboratorních metod měřily mimo jiné hodnoty absorbance, chemické spotřeby kyslíku a aciditu. K vysrážení jednotlivých barviv bylo použito celkem pět různých fosfoniových solí a dvě koagulační činidla. Po vytvoření modelových odpadních vod do nich byly tyto chemikálie přidány a po určité době míchání následovala filtrace a vyhodnocení výsledků. Cílem bylo najít neúčinnější kombinaci fosfoniové soli a koagulačního činidla. Testování probíhalo vždy tak, že jsem si připravil roztok modelové odpadní vody a to tak, že jsem si rozpustil určitý počet přesně naváženého barviva, které jsem navážil na laboratorních vahách. Barvivo bylo vždy v podobě jemného prášku, přesně tak, jak by bylo dodáno přímo od dodavatele. Do láhve o obsahu jeden litr jsem si nalil pomocí odměrného válce přesně litr vody a v něm dané barvivo rozpustil za neustálého míchání pomocí elektromagnetického míchadla. Po rozmíchání, které trvalo zhruba půl hodiny, vznikl koncentrovaný roztok barviva, se kterým bylo dále pracováno. Další postup s jednotlivými barvivy bylo smíchání daného barviva s jednotlivou fosfoniovou solí. Následovala filtrace, ze které byl získán filtrát a poté změření hodnot absorbance, chemické spotřeby kyslíku a obsahu fosforu, u některých pokusů bylo dodatečně změřeno pH a případně přidáno trochu NaHCO_3 , to bylo potřeba v případě, že byla zjištěna přílišná acidita filtrátu. Poté se proces opakoval, opět bylo barvivo odlito a byla do něj přidána fosfoniová sůl a také jedno nebo druhé koagulační činidlo. Následovalo

míchání a po určité době byla opět provedena filtrace. Výsledky byly zaneseny do tabulky, v které jsou uvedeny mimo jiné údaje o naměřené absorbanci, chemické spotřebě kyslíku a době filtrace. Dále jsou v práci uvedeny zvlášť tabulky s údaji o naměřeném fosforu v jednotlivých vzorcích. Takto bylo zpracováno každé ze tří barviv, které jsem v této práci používal.

2.2 Příprava zásobních roztoků kvartérních fosfoniových solí:

Tabulka 1: Použité fosfoniové soli

| R ₄ P ⁺ X ⁻ (Dodavatel) | CAS | Mr | Struktura |
|---|------------|--------|-----------|
| Bu ₄ PCl (Fluka) | 2304-30-5 | 294,89 | |
| Bu ₃ C ₁₄ PCl (Fluka) | 81741-28-8 | 432,15 | |
| Bu ₃ C ₁₆ PBr (Merck) | 14937-45-2 | 507,67 | |
| EtPh ₃ PBr (Sigma-Aldrich) | 1530-32-1 | 371,26 | |
| Ph ₄ PBr (Merck) | 2751-90-8 | 419,29 | |

Příprava 0,01M roztoku tetrabutylfosfonium-chloridu (Bu₄PCl)

Roztok byl připraven v kádince smícháním 7,37 g Bu₄PCl o molární hmotnosti 294,89 g.mol⁻¹ s 250 ml destilované vody. Tímto způsobem byl připraven roztok o koncentraci 0,1 M.

Příprava 0,01M roztoku Bu₃C₁₄PCl

Roztok byl připraven v odměrné baňce smícháním 1,48 g Bu₃C₁₄PCl o molární hmotnosti 432,15 g.mol⁻¹ s 500 ml destilované vody. Tímto způsobem byl připraven roztok o koncentraci 0,01 M.

Příprava 0,01M roztoku tributylhexadecylfosfonium-bromidu ($Bu_3C_{16}PBr$)

Roztok byl připraven smícháním 2,54 g $Bu_3C_{16}PBr$ o molární hmotnosti 507,67 g.mol⁻¹ s 500 ml destilované vody. Tímto způsobem byl připraven roztok o koncentraci 0,01 M.

Příprava 0,01M roztoku Ph_4PBr

Roztok byl připraven v odměrné baňce smícháním 2,1 g Ph_4PBr o molární hmotnosti 419,29 g.mol⁻¹ s 500 ml destilované vody. Tímto způsobem byl připraven roztok o koncentraci 0,01 M.

Příprava 0,01M roztoku $EtPh_3PBr$

Roztok byl připraven v odměrné baňce smícháním 1,86 g Ph_4PBr o molární hmotnosti 371,26 g.mol⁻¹ s 500 ml destilované vody. Tímto způsobem byl připraven roztok o koncentraci 0,01 M.

Tabulka 2: Příprava fosfoniových solí

| Fosfoniová sůl | Voda | Hmotnost násady fosfoniové solí | Koncentrace připraveného roztoku |
|-----------------|--------|---------------------------------------|--|
| $Bu_4C_{14}PCl$ | 500 ml | 2,16g | 0,01M |
| $Bu_4C_{16}PBr$ | 500 ml | 2,54g | 0,01M |
| Ph_4PBr | 500 ml | 2,1g | 0,01M |
| $EtPh_4PBr$ | 500 ml | 1,86g | 0,01M |
| Bu_4PCl | 500 ml | 1,47g | 0,01M |

Tabulka 3: Měření obsahu fosforu u jednotlivých 0,01M vodných roztoků fosfoniových solí

| Vzorek | P[mg.l ⁻¹] |
|-----------------------|------------------------|
| 0,01M $EtPh_3PBr$ | 293,6 |
| 0,01M PH_4PBr | 275,2 |
| 0,01M Bu_4Cl | 309,6 |
| 0,01M $Bu_3C_{14}PCl$ | 326,1 |
| 0,01M $Bu_3C_{16}PBr$ | 290,0 |

Stanovení obsahu fosforu metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) jsem prováděl na servisním pracovišti Univerzity Pardubice. Dále jsem u všech připravených roztoků fosfoniových solí změřil CHSK_{Cr}

2.3 Příprava zásobních roztoků anorganických koagulantů

Do vymyté označené 1-litrové lahve jsem si navážil přesně 16,7 g oktadekahydrátu síranu hlinitého (25 mmol, $M=666,41 \text{ g/mol}$) a rozpustil jej v 1000 ml demineralizované vody.

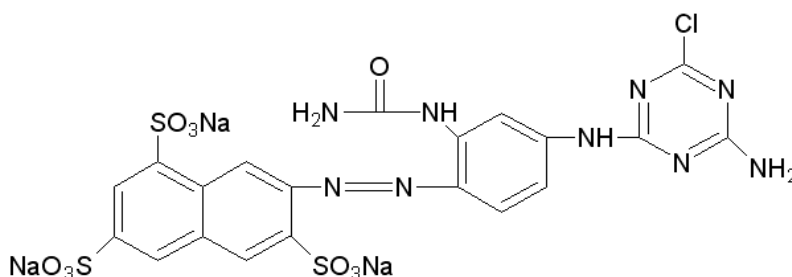
Do vymyté označené 1-litrové lahve jsem si navážil přesně 25 g 40 % ního vodného roztoku síranu železitého (25 mmol, $M=400 \text{ g/mol}$, obsah síranu 40%) a rozmíchal jej v 1000 ml demineralizované vody.

Tyto roztoky jsem pak používal jako vložkovací činidla pro usnadnění separace koloidů vzniklých srážením barviv fosfoniovými solemi.

Vedle toho jsem si připravil pro neutralizaci 100 mM roztok hydrogenuhličitanu sodného NaHCO_3 a 100 mmol roztok hydrogenuhličitanu sodného NaHCO_3 tak, že jsem si do 1-litrové lahve navážil 8,4 g hydrogenuhličitanu sodného, který jsem pak rozpustil v 1000 ml demineralizované vody.

2.4 Příprava zásobních roztoků kyselých reaktivních barviv

2.4.1 Příprava zásobního roztoku obsahující 0,01 mol/l Ostazinové žluti H-R (OŽ H-R):

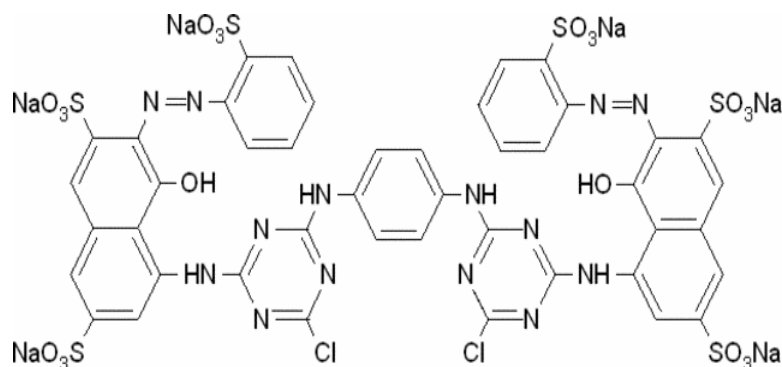


Obrázek. 7: Ostazinová žluť (ChemSketch)

Ostazinová žluť H-R o molární hmotnosti $742 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ obsahuje cca 60 % barviva a cca 40 % solí. Roztok byl připraven smícháním 12,37 g barviva s 1000 ml destilované vody rozpuštěním při laboratorní teplotě. U připraveného roztoku barviva jsem změřil

CHSK_{Cr} (bude cca. 10000 mg O₂/l a absorbanci 1000-krát zředěného roztoku při vlnové délce 415 nm je A₄₁₅=0,33).

2.4.2 Příprava zásobního roztoku barviva Reactive Red 120

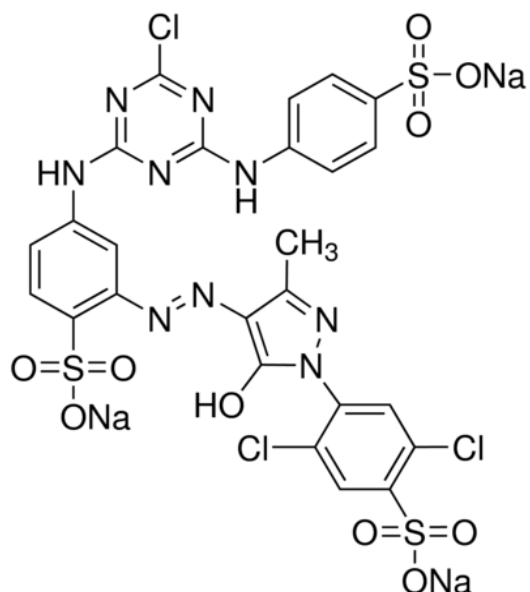


Obrázek 8: Reactive Red (ChemSketch)

Barvivo Reactive Red (dále jen jako RR 120) o molární hmotnosti Mr=1669 g/mol. Obsah brviva je 60 % a připravovaný roztok barviva měl koncentraci 5 mmol na litr.

Bylo naváženo 6,12 g barviva RR 120 a společně se 450 ml. demineralizované vody rozmícháno. Po rozmíchání bylo ještě přilito 50 ml. demineralizované vody, aby se tak dosáhlo celkového objemu roztoku 500 ml. Tento roztok RR 120 byl následně přelit do uzavíratelné baňky.

2.4.3 Příprava zásobního roztoku obsahující 0,01 mol/l Cibacron Brilliant Yellow (CBY):



Obrázek 9: CBY (ChemSketch)

Roztok byl připraven smícháním 4,36 g Cibacron Brilliant Yellow 3G-P o molární hmotnosti 872,97 g.mol⁻¹ s 500 ml destilované vody (Struktura viz Tab. 2).

Tabulka 4: Popis barviva Cibacron Brilliant Yellow

| Barvivo (zkratka) Dodavatel | CAS | C.I., C.I. No. | M r | Struktura |
|--|----------------|----------------------|------------|-----------|
| Cibacron Brilliant Yellow 3G-P (CBY) Sigma- Aldrich | 50662- 99-2 | 189 72 | 87 2,97 | |

Pro vyhodnocení výsledků experimentů byly změřeny absorbance a chemická spotřeba kyslíku u všech připravených výchozích roztoků barviv. U všech tří roztoků byla při měření absorbance nastavena vlnová délka absorpčního maxima měřeného barviva:

Tabulka 5: Vyhodnocení jednotlivých roztoků barviv

| A_{\max} | Vodný roztok barviva | Absorbance/zředění | CHSK _{Cr} (mg O ₂ /l) |
|------------|---------------------------------------|--------------------|---|
| 415 nm | 10 mM roztok Ostazinové žluti (OŽ-HR) | 0,330/1000* | 4920 |
| 511 nm | 5 mM roztok Reactive Red (RR-120) | 0,185/1000* | 6527 |
| 403 nm | 10 mM Cibacron Brilliant Yellow (CBY) | 0,154/1000* | 9260 |

Byla naměřena hodnota CHSK_{Cr} a absorbance u všech zásobních roztoků hydrolyzovaných barviv (10mM). Ke každému barvivu musela být nastavena speciální vlnová délka.

Tabulka 6: Vyhodnocení jednotlivých hydrolyzovaných roztoků barviv

| Barvivo | CHSK _{Cr} | A_{\max} /zředění | Vlnová délka |
|-------------|--------------------|------------------------|-----------------|
| 10mM hOŽ-HR | 4630 mg/l | 1,360/1000* | 415 nm |
| 5mM hRR 120 | 6394 mg/l | 1,355/1000* | 511 nm |
| 10mM hCBY | 9004 mg/l | 0,405/1000* | 403 nm |

2.5 Způsob provedení experimentů

2.5.1 Měření chemické spotřeby kyslíku (CHSKcr)

Do zkumavky, ve které je již připraven reakční roztok se šroubovým uzávěrem se odpipetuje 2 ml vzorku modelové odpadní vody, která již prošla filtrací a vzniklá směs se důkladně promíchá. Zkumavka se uzavře šroubovým uzávěrem a pak se vloží do mineralizačního boxu a zahřívá se dvě hodiny při teplotě 148 °C. Následně se čeká než zkumavka (kyveta) zchladne a poté se stanoví hodnoty CHSK. Výsledky vycházejí v miligramech na litr (mg/l) Nakonec se tento vzorek nevytlévá, ale nechává se v té samé zkumavce a jednoduše se vyhodí.

Tabulka 7: Naměřené hodnoty CHSKcr jednotlivých fosfoniových solí

| Fosfoniová sůl (10 mM roztok) | Výsledek (mg/l) |
|-------------------------------|-----------------|
| Bu3C14PCl | 10 303 |
| (Et)Ph3PBr | 9 967 |
| Ph4PBr | 10 197 |
| Bu4PCl | 9 961 |
| Bu3C16PCl | 10 |

2.5.2 Měření absorbance

Pomocí pipety se z daného vzorku odpipetuje zfiltrovaný roztok o objemu dva až dva a půl mililitru. Ten se následně přednese do čisté a uzavíratelné kyvety. Je třeba dbát na to, aby kyveta, do níž je roztok pipetován byla zvenčí i z vnitřku suchá. Případné kapky vody, nebo nečistoty by mohly ovlivnit výsledky měření. Kyveta, ve které je přednesen vzorek se následně uzavře a vloží se do spektrofotometru. Ještě před samotným zahájením měření je potřeba nastavit správnou vlnovou délku. Vlnová délka je odlišná pro každé testované barvivo, v mém případě se měřilo při délce 415 nm. Ostazinová žluť H- R, 511 nm. U Reactive Red – 120 a při 403 nm. Cibacron Brilliant Yellow 3G – P. Po vložení se spektrofotometr zapne a během pár vteřin je znám výsledek měření. Výsledek se zapisuje: hodnota, která byla změřena, lomeno kolikrát zředěný roztok byl. K ředění se přistupuje ve chvíli, kdy je filtrát nedostatečně

zfiltrován a je potřeba změřit absorbanci. Pokud by filtrát nezředil, vycházely by nám zkreslené hodnoty, které by neodpovídali absorbanci, nýbrž rozptylu částic daného barviva.

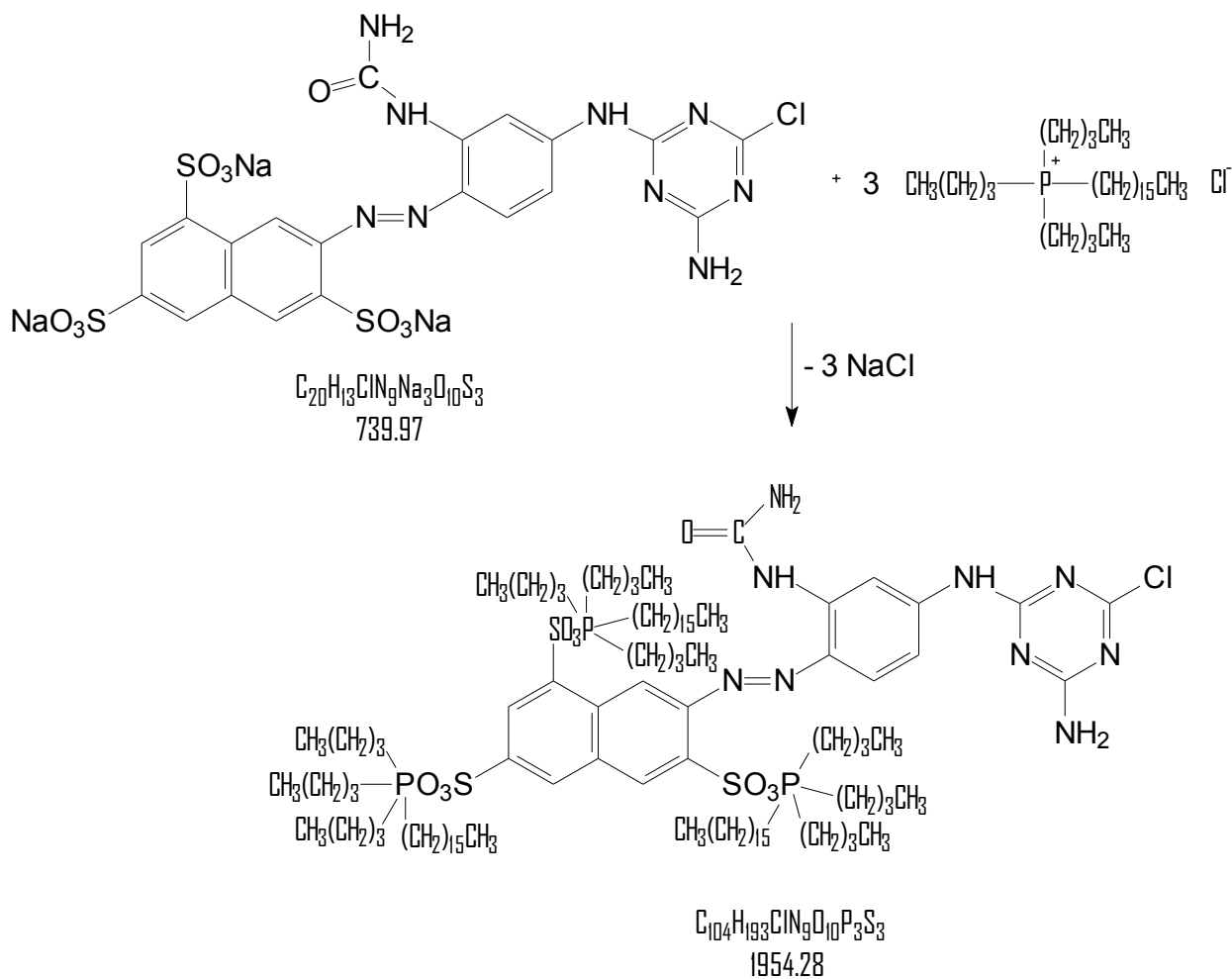
2.6 Postup srážení barviva OŽ-HR z modelové odpadní vody

Baňky jsem si označil popisovačem, roztoky barviv jsem začal míchat a do jednotlivých baněk jsem přidal:

1. Baňka + 150 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Bu_4PCl a směs jsem nechal míchat 30 minut. Mezitím jsem si připravil jednoduchou filtrační aparaturu složenou z nálevky opatřené skládaným filtrem, přičemž nálevka ústila do označené 250 ml Erlenmayerovy baňky. Po 30 min. míchání jsem reakční směs zfiltroval. Následně jsem změřil absorbanci filtrátů x-krát zředěného roztoku při vlnové délce 415 nm. Odlil jsem 50 ml získaných filtrátů do 50 ml zásobní lahvičky pro stanovení obsahu fosforu ozn. 1610OI1.
2. Baňka + 150 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$ a nechal jsem směs míchat 30 minut. Po 30 min. míchání jsem reakční směs zfiltroval. Následně jsem změřil absorbanci filtrátů x-krát zředěného roztoku při vlnové délce 415 nm. Odlil jsem si 50 ml získaných filtrátů do 50 ml zásobní lahvičky pro stanovení obsahu fosforu ozn. 1610OI2
3. Baňka + 150 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCl}$ a nechal jsem směs míchat 30 minut. Po 30 min. míchání jsem reakční směs zfiltroval. Následně jsem změřil absorbanci filtrátů x-krát zředěného roztoku při vlnové délce 415 nm. Odlil jsem si 50 ml získaných filtrátů do 50 ml zásobní lahvičky pro stanovení obsahu fosforu ozn. 1610OI3.
4. Baňka + 150 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli EtPh_3PBr a nechal jsem směs míchat 30 minut. Po 30 min. míchání jsem reakční směs zfiltroval. Následně jsem změřil absorbanci filtrátů x-krát zředěného roztoku při vlnové délce 415 nm. Odlil jsem si 50 ml získaných filtrátů do 50 ml zásobní lahvičky pro stanovení obsahu fosforu ozn. 1610OI4.

5. Baňka + 150 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Ph₄PBr a nechal jsem směs míchat 30 minut. Po 30 min. míchání jsem reakční směs zfiltraval. Následně jsem změřil absorbanci filtrátů x-krát zředěného roztoku při vlnové délce 415 nm. Odlil jsem si 50 ml získaných filtrátů do 50 ml zásobní lahvičky pro stanovení obsahu fosforu ozn. 1610OI5.

Probíhající tvorbu ve vodě málo rozpustného iontového páru mezi fosfoniovou solí a OŽ H-R popisuje následující reakční schéma:



Obrázek 10: Tvorba iontového páru mezi fosfoniovou solí a OŽ H-R (ChemSketch)

Tabulka 8: Výsledky po filtraci a následném změření absorbance

| Exp. Č. | Násada 1(50ml OŽ + 150ml roztoku f.soli | Filtráty po 30 min. míchání Absorbanc e/zředění | Výskyt zákalu ve filtrátech | Doba filtrace |
|-----------------------|--|--|-----------------------------------|------------------|
| 1610OI 1 (baňka 1) | Bu ₄ PCl | 0,102/1000x | ne | cca 1min. |
| 1610OI 2 (baňka 2) | Bu ₃ C ₁₄ PCl | | ano | nezměřeno |
| 1610OI3 (baňka 3) | Bu ₃ C ₁₆ PCl | 0,128/1000x | ano | cca 5min. |
| 1610OI 4 (baňka 4) | EtPh ₃ PBr | 0,057/1000x | ano | cca 5min. |
| 1610OI 5 (baňka 5) | Ph ₄ PBr | 0,065/1000x | ano | cca 10min. |

U vzorku 2 odpovídá pokles změřené absorbance pouze naředění výchozího roztoku barviva vodným roztokem tetrabutylfosfonium chloridu, protože nedošlo k tvorbě sraženiny.

Měření fosforu po filtraci jednotlivých roztoků ostazinové žluti H-R s fosfoniovými solemi. Obsah fosforu byl naměřen metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.

Tabulka 9: Výsledky (souhrnné) po filtraci

| Výchozí roztok | P[mg.l ⁻¹] | Vzorek | | Obsah P zředěním | Změřeno P[mg.l ⁻¹] | Účinnost separace R4P- O3S-dye dle obsahu P: |
|--|------------------------|-----------------------|-------------------------------------|------------------------|-----------------------------------|---|
| 0,01M Bu ₄ Cl | 309,6 | 1610OI 1 (baňka 1) | Bu ₄ PCl | 232,2 | 270,7 | 0 % |
| 0,01M Bu ₃ C ₁₄ PCl | 326,1 | 1610OI 2 (baňka 2) | Bu ₃ C ₁₄ PCl | 244,57 | 37,37 | 84,72 % |
| 0,01M Bu ₃ C ₁₆ PBr | 290,0 | 1610OI3 (baňka 3) | Bu ₃ C ₁₆ PCl | 217,5 | 45,81 | 78,93 % |
| EtPh ₃ PBr | 293,6 | 1610OI 4 (baňka 4) | EtPh ₃ PBr | 220,2 | 77,84 | 64,65 % |
| 0,01M PH ₄ PBr | 275,2 | 1610OI 5 (baňka 5) | Ph ₄ PBr | 206,4 | 46,82 | 77,31 % |

Po filtraci byly jednotlivé roztoky barviv uloženy do zásobních lahvíček a ponechány týden v klidovém stavu. Tato doba byla vybrána, protože i po filtraci se ukázaly některé vzorky jako kalné. Konkrétně se jednalo o filtry 2 až 5. Zde se po první filtraci vytvořil koloidní roztok a po týdnu, kdy se s vzorky nemanipulovalo, se na dně zásobních lahvíček vytvořila usazenina. Všechny vzorky jsem tedy po týdnu opět zfiltraval a opět jsem je vyhodnotil jako při první filtraci.

Tabulka 10: Opětovná filtrace vzorků z prvního dne

| Baňka | Násada 1 | Filtrace Po 120 h Absorbance (účinnost) | CHSK _{cr} |
|-----------------------|-------------------------------|--|--------------------|
| 1610OI 1 (baňka 1) | 50ml ož + 150 ml Bu4PCl | 0,102 (0 %) | 947 mg/l |
| 1610OI 2 (baňka 2) | 50ml ož + 150ml Bu3C14PCl | 0,100 (99,8 %) | 1273 mg/l |
| 1610OI 3 (baňka 3) | 50ml ož + 150 ml Bu3C16PCl | 0,24 (99,7 %) | 2179 mg/l |
| 1610OI 4 (baňka 4) | 50ml ož + 150 ml E+PH3PBr | 0,109/50x (93,4 %) | 1052 mg/l |
| 1610OI 5 (baňka 5) | 50ml ož + 150 ml PH4PBr | 0,083/50x (94,5 %) | 1570 mg/l |

*CHSK způsobené 4x zředěným 0,01M roztokem barvivem je 1230 mg O₂/l

Měření fosforu po filtraci jednotlivých směsí Ostazinové žluti H-R s fosfoniovými solemi po 1 týdnu stání. Obsah fosforu byl naměřen metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.

Tabulka 11: Výsledky (souhrnné) po opětovné filtraci

| Vzorek | | Obsah P zředěním | P[mg.l^{-1}] | Účinnost Dle obsahu P: |
|--------------------|-------------------------------------|------------------|-------------------------|------------------------|
| 2010OI 1 (baňka 1) | Bu ₄ PCl | 232,2 | 240,3 | 0% |
| 2010OI 2 (baňka 2) | Bu ₃ C ₁₄ PCl | 244,57 | 58,05 | 76,26% |
| 2010OI 3 (baňka 3) | Bu ₃ C ₁₆ PCl | 217,5 | 57,78 | 73,43% |
| 2010OI 4 (baňka 4) | EtPh ₃ PBr | 220,2 | 89,09 | 59,54% |
| 2010OI 5 (baňka 5) | Ph ₄ PBr | 206,4 | 61,29 | 70,30% |

Tato opětovná filtrace filtrátů, které byly vytvořeny před týdnem, měla zbavit jednotlivé filtráty 2 až 5 zákalu. Tento záměr se také u většiny povedl. Výjimku tvoří pouze obsah baňky číslo 3, kde se ani po týdnu nevytvořila na dně zásobní lahvičky usazenina, jako tomu bylo u ostatních filtrátů číslo 2,4 a 5. Díky této skutečnosti byla baňka číslo 3 a její obsah vyřazena z druhého měření a byla zde změřena pouze hodnota CHSK_{Cr}. Po druhé filtraci, provedené po týdnu byly filtráty opět uloženy. Z každého bylo odebráno 40 ml. jejich obsahu a do nich byla přidána opět fosfoniová sůl. Do každé jednotlivé baňky obsahující již zfiltrovaný obsah byla přidána ta samá fosfoniová sůl, jako při předchozí filtraci. Takto upravené roztoky jsem nechal promíchat po dobu třiceti minut a následně znovu zfiltroval.

Tabulka 12: Výsledky po třetí filtraci

| Baňka | Doba filtrace | F. sůl /10 ml. roztok | Objem filtrátů | A (absorbance)/ zředění |
|--------------------|---------------|-------------------------------------|----------------|-------------------------|
| 2010OI 1 (baňka 1) | | Bu ₄ PCl | 120 ml. | 0,108/1000* |
| 2010OI 2 (baňka 2) | | Bu ₃ C ₁₄ PCl | 102 ml. | 0,100/neředěno |
| 2010OI 3 (baňka 3) | 2 min. | Bu ₃ C ₁₆ PCl | 80 ml. | 0,240/neředěno |
| 2010OI 4 (baňka 4) | 1 min. | EtPH ₃ PBr | 110 ml. | 0,109/50* |
| 2010OI 5 (baňka 5) | 1 min. | PH ₃ PBr | 102 ml. | 0,180/100* |

Při třetí filtraci byly vynechány vzorky 1 a 2, protože zde při míchání na starfish nástavci nedošlo k signifikantním změnám.

2.7 Vyhodnocení separace OŽ-H-R z vodného roztoku

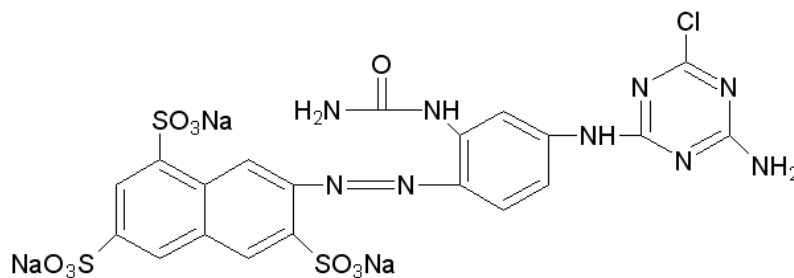
K 50 ml 0,01M roztoku OŽ-H-R bylo přidáno vždy 150 ml 0,01 M R4PX:

| Vzorek | | Obsah P zředěním | Změřeno P[mg.l^{-1}] | Účinnost separace R4P-O3S-dye z filtrátů po 30 min. dle obsahu P: | Filtrace po 120 h Absorbance (účinnost) | Účinnost Dle obsahu P po 120 h: | Výchozí 4x zřed. Barvivo by mělo mít CHSK CHSKcr |
|----------|-------------------------------------|---------------------|------------------------------------|--|---|---------------------------------------|---|
| 1610OI 1 | Bu ₄ PCl | 232,2 | 270,7 | 0 % | 0,102 (0 %) | 0 % | 947 mg/l |
| 1610OI 2 | Bu ₃ C ₁₄ PCl | 244,57 | 37,37 | 84,72 % | 0,100 (99,8 %) | 76,26 % | 1273 mg/l |
| 1610OI3 | Bu ₃ C ₁₆ PCl | 217,5 | 45,81 | 78,93 % | 0,24 (99,7 %) | 73,43 % | 2179 mg/l |
| 1610OI 4 | EtPh ₃ PBr | 220,2 | 77,84 | 64,65 % | 0,109/50x (93,4 %) | 59,54 % | 1052 mg/l |
| 1610OI 5 | Ph ₄ PBr | 206,4 | 46,82 | 77,31 % | 0,083/50x (94,5 %) | 70,30 % | 1570 mg/l |

*CHSK vyvolané barvivem po zředění roztokem činidla je 1230 mg O₂/l

2.8 Postup srážení barviva OŽ-HR z modelové odpadní vody fosfoniovými solemi za spolupůsobení koagulačních činidel:

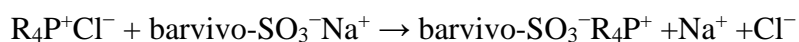
Na Starfish nástavec uložený na elektromagnetické míchadlo jsem si upevnil 5 ks 250 ml kulatých baněk opatřených elektromagnetickým mícháním a do nich jsem předložil vždy odměrným válcem odměřených 30 ml 0,01 mol/l (0,01 M) roztoku barviva OŽ-HR (tj. 0,3 mmol, čemuž odpovídá obsah 0,9 mmol/l sulfoskupin $-\text{SO}_3\text{Na}$ (viz. struktura barviva):



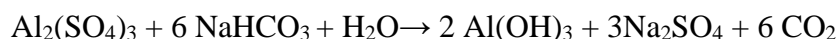
Obrázek 11: Ostazinová žluť (ChemSketch)

Ostazinová žluť H-R (OŽ H-R) vyrábí Synthesia, a.s., ČR, Reactive Orange 12, Mol. Hmotnost: 742 g/mol

Separace původně ve vodě rozpustného barviva z vodného roztoku je založena na výměně kationtů u barviva a dávkovaného činidla. Výměnou kationtu v závislosti na velikosti kationtu dochází ke vzniku málo rozpustného (nerozpustného) iontového páru:



Přídavkem koagulantu (vločkovacího činidla) dojde v určité oblasti pH (slabě kyselá až neutrální) k vylučování sraženiny hydroxidu příslušného kovu:



Baňky jsem si označil popisovačem a roztoky barviv jsem začal míchat. Do jednotlivých baněk jsem přidal:

1. Baňka + 90 ml 25 mM roztoku $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (2,25 mmol síranu hlinitého) a 40 ml 100 mM roztoku (4 mmol) NaHCO_3 . Celkový objem směsi jsem pak

doplnil na 250 ml přidavkem 90 ml demineralizované vody. Vznikající suspenzi jsem nechal 30 min. míchat, následně jsem reakční směs zfiltraval. Dále jsem si změřil hodnotu pH získaných filtrátů. Do reakční baňky jsem následně přidal z navažovací lodičky přímo do baňky přesně navážené množství 0,24 g NaHCO_3 a směs jsem nechal dalších 15 min. míchat a poté znovu zfiltraval. Následně jsem si změřil absorbanci filtrátů x-krát zředěného roztoku při vlnové délce 415 nm.

2. Baňka + 90 ml ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$

+ 90 ml 25 mM roztoku $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (2,25 mmol síranu železitého) a 40 ml 100 mM roztoku (5 mmol) NaHCO_3 . Vznikající suspenzi jsem nechal 30 min. míchat, následně jsem reakční směs zfiltraval. Dále jsem si též změřil hodnotu pH získaných filtrátů. Do reakční baňky jsem následně přidal z navažovací lodičky přímo do baňky přesně navážené množství 0,24 g NaHCO_3 a směs jsem nechal dalších 15 min. míchat a poté znovu zfiltraval. Následně jsem změřil absorbanci filtrátů x-krát zředěného roztoku při vlnové délce 415 nm.

3. Baňka + 90 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$

+ 90 ml 25 mM roztoku $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (2,25 mmol síranu hlinitého) a 40 ml 100 mM roztoku (4 mmol) NaHCO_3 . Celkový objem směsi jsem pak doplnil na 250 ml přidavkem 30 ml demineralizované vody. Vznikající suspenzi jsem nechal 30 min. míchat, následně jsem reakční směs zfiltraval. Dále jsem si též změřil hodnotu pH získaných filtrátů. Do reakční baňky jsem následně přidal z navažovací lodičky přímo do baňky přesně navážené množství 0,24 g NaHCO_3 a směs jsem nechal dalších 15 min. míchat a poté znovu zfiltraval. Následně jsem změřil absorbanci filtrátů x-krát zředěného roztoku při vlnové délce 415 nm.

4. Baňka + 90 ml ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCl}$

+ 90 ml 25 mM roztoku $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (2,25 mmol síranu hlinitého) a 40 ml 100 mM roztoku (4 mmol) NaHCO_3 . Vznikající suspenzi jsem nechal 30 min. míchat, následně jsem reakční směs zfiltraval. Dále jsem si též změřil hodnotu pH získaných filtrátů. Do reakční baňky jsem následně přidal z navažovací

lodičky přímo do baňky přesně navážené množství 0,24 g NaHCO_3 a směs jsem nechal dalších 15 min. míchat a poté znovu zfiltraval. Následně jsem změřil absorbanci filtrátů x-krát zředěného roztoku při vlnové délce 415 nm.

5. Baňka + 90 ml ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCI}$

+ 90 ml 25 mM roztoku $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (2,25 mmol síranu železitého) a 40 ml 100 mM roztoku (4 mmol) NaHCO_3 . Celkový objem směsi jsem pak doplnil na 250 ml přidavkem 30 ml demineralizované vody. Vznikající suspenzi jsem nechal 30 min. míchat, následně jsem reakční směs zfiltraval. Dále jsem si též změřil hodnotu pH získaných filtrátů. Do reakční baňky jsem následně přidal z navažovací lodičky přímo do baňky přesně navážené množství 0,24 g NaHCO_3 a směs jsem nechal dalších 15 min. míchat a poté znovu zfiltraval. Následně jsem změřil absorbanci filtrátů x-krát zředěného roztoku při vlnové délce 415 nm.

U vzorku 3 a 5 byl filtrát lehce obarven železem, proto zde byla po druhé filtraci opět změřena hodnota pH. Acidita byla u těchto vzorků stále vysoká, a proto bylo potřeba přidat více NaHCO_3 . U vzorku 3 – 0,49g NaHCO_3 a u vzorku 5 – 0,42g NaHCO_3 . Důvodem vysokého pH u vzorků s 3 a 5 bylo, že síran železitý obsahoval kyselinu sírovou, která pH výrazně ovlivňovala.

Tabulka 13: Vyhodnocení po první filtraci

| Baňka | Doba filtrace (finální) | Absorbance/ředění před upravením pH | NaHCO ₃ | NaHCO ₃ dodatečně | Absorbance/ředění po upravě pH | Výsledné pH |
|---------------------|-------------------------|-------------------------------------|--------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------|
| 2710OI 1 (roztok 1) | Cca 1min. | 0,217/1000* | 0,24 g | - | 0,219/100* | 4,53 |
| 2710OI 2 (roztok 2) | Cca 5min. | 0,148/neředěno | 0,24 g | - | 0,051/100* | 4,04 |
| 2710OI 3 (roztok 3) | Cca 3min. | 0,088/neředěno | 0,24 g | 0,49 g | 0,072/100* | 5,64 |
| 2710OI 4 (roztok 4) | Cca 5min. | 0,192/neředěno | 0,24 g | - | 0,065/100* | 4,17 |
| 2710OI 5 (roztok 5) | Cca 6,5min. | 0,179/neředěno | 0,24 g | 0,42 g | 0,053/100* | 5,60 |

Měření fosforu po filtraci jednotlivých roztoků ostazinové žluti H-R s fosfoniovými solemi. Obsah fosforu byl naměřen metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.

Tabulka 14: Měření fosforu po filtraci jednotlivých roztoků ostazinové žluti H-R s fosfoniovými solemi

| Vzorek | P[mg.l^{-1}] |
|---------------------|-------------------------|
| 2710OI 1(roztok 1) | <1 |
| 2710OI 2 (roztok 2) | 35,87 |
| 2710OI 3 (roztok 3) | 26,08 |
| 2710OI 4 (roztok 4) | 19,78 |
| 2710OI 5 (roztok 5) | 32,86 |

2.9 Výsledky separace OŽ H-R působením Bu₃C_nPX a anorg. koagulantů

Do baněk vždy: 30 ml 0,01 mol/l (0,01 M) roztoku barviva OŽ-HR (tj. 0,3 mmol, čemuž odpovídá obsah 0,9 mmol/l sulfoskupin –SO₃Na

| Vzorek | Vypočt. konc.P bez srážení: | P[mg.l^{-1}] | Účinnost dle obsahu P: | Absorbance výchA=39,6 | Účinnost |
|---|-----------------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------|----------|
| 2710OI 1: 90 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého (2,25 mmol) a 40 ml 100 mM roztoku (4 mmol) + 0,24g hydrogenuhličitanu sodného+90 ml vody pH=4,5 | | <1 | - | 21,9 | 44,7 % |
| 2710OI 2 + 90 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Bu ₃ C ₁₄ PCl + 90 ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol) a 40 ml 100 mM roztoku (5 mmol) + 0,24g hydrogenuhličitanu sodného pH=4,0 | 117,4 | 35,87 | 69,4 % | 0,148 | 99,6 % |
| 2710OI 3 + 90 ml ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Bu ₃ C ₁₄ PCl + 90 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého (2,25 mmol) a 40 ml 100 mM roztoku (4 mmol) + 0,73 g hydrogenuhličitanu sodného pH=5,7 | 117,4 | 26,08 | 77,8 % | 0,088 | 99,78 % |
| 2710OI 4 + 90 ml ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Bu ₃ C ₁₆ PCl + 90 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého (2,25 mmol) a 40 ml 100 mM roztoku (4 mmol) + 0,24g hydrogenuhličitanu sodného pH=4,2 | 104,4 | 19,78 | 81,0 % | 0,192 | 99,5 % |
| 2710OI 5 + 90 ml ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Bu ₃ C ₁₆ PCl + 90 ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol) a 40 ml 100 mM roztoku (4 mmol) + 0,66 g hydrogenuhličitanu sodného. pH=5,6 | 104,4 | 32,86 | 68,5 % | 0,179 | 99,5 % |

2.10 Separace barviva RR 120 fosfoniovými solemi

Na Starfish nastavec bylo umístěno 5 baněk a ty byly popsány datem, mými iniciály a samozřejmě číslem jednotlivé baňky. Např. 6.11.OI.1. Do každé baňky bylo nalito 50 ml roztoku barviva RR 120 a přidáno 150 ml jednotlivých roztoků fosfoniových solí.

Tabulka 15: Výsledky po první filtraci

| Baňka | Násada | Absorbance/zředění | Doba filtrace | Pozn. | CHSKcr |
|-------|---|--------------------|---------------|----------------------|-----------|
| 1 | 50ml RR 120 + 150ml Bu ₄ PCl | 0,104/1000* | Cca 1 min | Bez viditelné reakce | 7602mg/l |
| 2 | 50ml RR 120 + 150ml Bu ₃ C ₁₄ PCl | Zákal | Cca 2 min | Okamžité srážení | 2493 mg/l |
| 3 | 50ml RR 120 + 150ml Bu ₃ C ₁₆ PCl | 0,116/neředěno | Cca 1 min | Okamžité srážení | 295 mg/l |
| 4 | 50ml RR 120 + EtPh ₃ PBr | 0,133/1000* | Cca 1 min | Okamžité srážení | 2366 mg/l |
| 5 | 50ml RR 120 + Ph ₄ PBr | 0,137/100* | Cca 2 min | Okamžité srážení | 2327 mg/l |

U baňky č. 3, kde bylo užito činidlo Bu₃C₁₆PCl došlo k okamžitému vločkování barviva a po následné filtraci byl získán znatelně čistší roztok než u ostatních baněk.

U zásobního roztoku RR 120 bylo naměřeno CHSKcr 6527 mg/l.

Vlnová délka při měření absorbance byla nastavena na 511 nm.

U baňky číslo 2 nebylo možné měření absorbance kvůli zákalu. Po filtraci zbyla na filtru u třetí baňky sraženina nechal jsem ji usušit a později seškrábal do lékovky. Po filtraci byly odebrány vzorky (50 ml) z každé baňky a odeslány na zjištění obsahu fosforu.

Tabulka 16: Měření obsahu fosforu

| Vzorek | P[mg.l^{-1}] |
|-----------|-------------------------|
| 0611 OI 1 | 290,6 |
| 0611 OI 2 | 179,2 |
| 0611 OI 3 | 2,871 |
| 0611 OI 4 | 154,4 |
| 0611 OI 5 | 123,5 |

Obsah fosforu byl měřen metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.

2.11 Vyhodnocení účinnosti odstraňování barviva RR120 z vodných roztoků s pomocí R₄PX

50 ml 5mM roztoku RR120 (1,5 mmol -SO₃⁻) + 150 ml 10 mM R₄PX:

| Baňka | Násada | Absorbance/zředeňeni | Účinnost: v ých A=46,25 | CHSK _{cr} V ých barviva =1632 mg/l + R ₄ PX= | Obsah P zředeňím | P[mg.l ⁻¹] | Účinnost dle úbytku P |
|-----------|---|----------------------|-------------------------|---|------------------|------------------------|-----------------------|
| 0611 OI 1 | 50ml RR 120 + 150ml Bu ₄ PCl | 0,104/1000x | 0 | 7602 mg/l | 232,2 | 290,6 | 0 |
| 0611 OI 2 | 50ml RR 120 + 150ml Bu ₃ C ₁₄ PCl | Zákal | ? | 2493 mg/l | 244,57 | 179,2 | 26,7 % |
| 0611 OI 3 | 50ml RR 120 + 150ml Bu ₃ C ₁₆ PCl | 0,116 | 99,7 % | 295 mg/l | 217,5 | 2,871 | 98,68 % |
| 0611 OI 4 | 50ml RR 120 + EtPh ₃ PBr | 0,133/1000x kalné | 0 | 2366 mg/l | 220,2 | 154,4 | 29,88 % |
| 0611 OI 5 | 50ml RR 120 + Ph ₄ PBr | 0,137/100x | 70,4 % | 2327 mg/l | 206,4 | 123,5 | 40,16 % |

2.12 Postup srážení Reactive Red (dále jen RR 120) z modelové odpadní vody fosfoniovými solemi za spolupůsobení koagulačních činidel

Do láhve o objemu 1000ml byl připraven 500mM roztok NaHCO₃ tak, že bylo naváženo 42g NaHCO₃, který se rozpustil v 1000 ml demineralizované vody.

Na Starfish nástavec uložený na elektromagnetické míchadlo bylo 5 ks 250 ml kulatých baněk opatřených elektromagnetickým mícháním a do nich bylo předloženo vždy odměrným válcem odměřených 25 ml 0,01 mol/l (0,01 M) roztoku barviva RR 120 (tj. 0,25 mmol, čemuž odpovídá obsah 1,5 mmol/l sulfoskupin –SO₃Na (viz. struktura barviva).

Baňky byly popsány 1 až 5 a postupně do nich byly přidávány jednotlivé roztoky fosfoniových solí s přidavkem koagulačního činidla.

Tabulka 17: Výsledky po první filtraci

| Vzorek | Doba filtrace | Absorbance/zře dění | pH | CHSKc r |
|-----------|------------------|------------------------|------|-------------|
| 1511 OI 1 | Cca 10 min | 0,075/100* | 6,07 | 111 mg/l |
| 1511 OI 2 | Cca 10 min | 0,077/100* | 5,85 | 137 mg/l |
| 1511 OI 3 | Cca 10 min | 0,053/100* | 5,84 | 122 mg/l |
| 1511 OI 4 | Cca 10 min | 0,047/neředěno | 5,97 | 320 mg/l |
| 1511 OI 5 | Cca 10 min | 0,073/neředěno | 5,86 | 682 mg/l |

Jednotlivé roztoky fosfoniových solí s přidavkem koagulačního činidla

1. Baňka + 90 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého (2,25 mmol síranu hlinitého) a 30 ml 500 mM roztoku (15 mmol) hydrogenuhličitanu sodného. Objem směsi jsem pak doplnil na 250 ml přidavkem 105 ml demi vody. Vznikající suspenzi jsem nechal míchat 30min., poté jsem nechal suspenzi zfiltrovat (doba filtrace cca 10min.) a nakonec jsem změřil pH(6,07).
2. Baňka + 75 ml ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$ + 90 ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol síranu železitého) a 30 ml 200 mM roztoku (5 mmol) hydrogenuhličitanu sodného a objem reakční směsi jsem doplnil přidavkem 30 ml demi vody na celkovou hodnotu 250 ml. Vznikající suspenzi jsem nechal míchat 30min, poté jsem nechal suspenzi zfiltrovat (doba filtrace cca 10min.) a nakonec jsem změřil pH(5.85)
3. Baňka + 75 ml ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$ + 90 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého (2,25 mmol síranu hlinitého) a 30 ml 200 mM roztoku (5 mmol) hydrogenuhličitanu sodného a objem reakční směsi doplňte přidavkem 30 ml demi vody na celkovou hodnotu 250 ml. Vznikající suspenzi jsem nechal míchat 30min, poté jsem nechal suspenzi zfiltrovat (doba filtrace cca 10min.) a nakonec jsem změřil pH(5.84)
4. Baňka + 90 ml ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCI}$ + 90 ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol síranu železitého) a 30 ml 200 mM roztoku (5 mmol) hydrogenuhličitanu sodného a objem reakční směsi doplňte přidavkem 30 ml demi vody na celkovou hodnotu 250 ml. Vznikající suspenzi jsem nechal míchat 30min, poté jsem nechal suspenzi zfiltrovat (doba filtrace cca 10min.) a nakonec jsem změřil pH(5,97).

5. Baňka + 90 ml ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCI}$
+ 90 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého (2,25 mmol síranu hlinitého) a 30 ml 200 mM roztoku (5 mmol) hydrogenuhličitanu sodného a objem reakční směsi doplňte přidavkem 30 ml demí vody na celkovou hodnotu 250 ml. Vznikající suspenzi jsem nechal míchat 30min, poté jsem nechal suspenzi zfiltrovat (doba filtrace cca 10min.) a nakonec jsem změřil pH(5,86).

Absorbance byla změřena při vlnové délce 511nm.

Tabulka 18: Výsledky měření fosforu z předchozí filtrace

| Vzorek | P [mg.l^{-1}] |
|-----------|--------------------------|
| 1511 OI 1 | 0,149 |
| 1511 OI 2 | 1,898 |
| 1511 OI 3 | 1,889 |
| 1511 OI 4 | 2,308 |
| 1511 OI 5 | 12,37 |

Obsah fosforu byl měřen metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.

2.13 Vyhodnocení účinnosti odstraňování barviva RR120 z vodných roztoků s pomocí fosfoniové soli a koagulantů

25 ml 0,01 mol/l (0,01 M) roztoku barviva RR 120 (tj. 0,25 mmol, čemuž odpovídá obsah 1,5 mmol/l sulfoskupin $-\text{SO}_3\text{Na}$, k tomu pak:

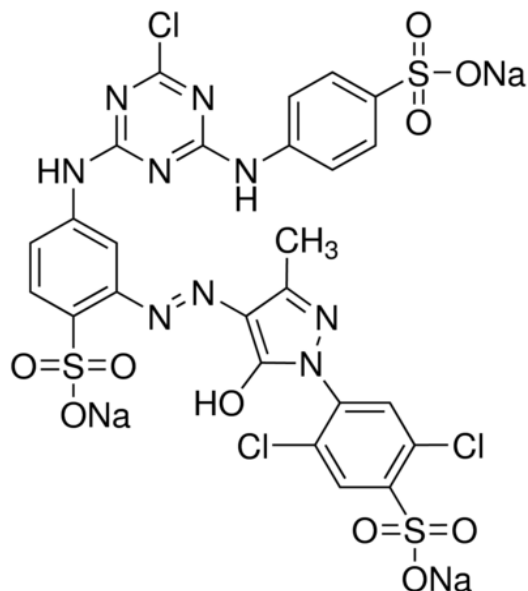
| Baňka | Roztok viz návod | Absor bance/ Zředění | pH | Účin. Dle Abs. | CHSK cr | % | Obs. P (vých. | Účin. % |
|----------|--|----------------------------|------|----------------------|------------|--------|------------------|------------|
| 1511OI 1 | + 90 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého (2,25 mmol) a 30 ml 500 mM roztoku (15 mmol) hydrogenuhličitanu sodného. Objem r.s. doplněn na 250 ml s 105 ml demi vody | 0,075/ 100x | 6,07 | 59,46 % | 111 mg/l | 83 % | 0,149 | 0 |
| 1511OI 2 | 75 ml ml 0,01M $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$ + 90 ml 25 mM síranu železitého (2,25 mmol) a 30 ml 200 mM roztoku (5 mmol) hydrogenuhličitanu sodného a objem r. směsi jsem doplnil přídavkem 30 ml demi vody na 250 ml | 0,077/ 100x | 5,85 | 58,38 % | 137 mg/l | 79 % | 1,898 (117,4) | 98,38% |
| 1511OI 3 | + 75 ml 0,01M $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$ + 90 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého (2,25 mmol) a 30 ml 200 mM roztoku (5 mmol) hydrogenuhličitanu sodného a s 30 ml vody na 250 ml | 0,053/ 100x | 5,84 | 71,35 % | 122 mg/l | 81,3 % | 1,889 (117,4) | 98,39% |
| 1511OI 4 | + 90 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCl}$ | 0,047/ 100x | 5 | 99,74 | 320 | 51 | 2,308 (104,4) | 97,79 |

| | | | | | | | | |
|----------|--|-------------------|------|---------|-------------|----|------------------|---------|
| | + 90 ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol síranu železitého) a 30 ml 200 mM roztoku (5 mmol) hydrogenuhličitanu sodného + 30 ml vody na 250 ml | neředěn | ,97 | % | mg/l | % | | % |
| 1511OI 5 | + 90 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCI}$ + 90 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého (2,25 mmol síranu hlinitého) a 30 ml 200 mM roztoku (5 mmol) hydrogenuhličitanu sodného a objem reakční směsi doplňte přídatkem 30 ml demi vody na 250 ml | 0,073/ neředěn | 5,86 | 99,60 % | 682 mg/l | 0% | 12,37 (104,4) | 88,15 % |

Výchozí absorbance získaná pouhým naředěním roztoku barviva na objem r.s. vodou: $A=18,5$

*CHSK vyvolané barvivem po zředění roztokem činidla je 653 mg O_2/l

2.14 Postup srážení barviva Cibacron Brilliant Yellow 3G-P (dále jen jako CBY) z modelové odpadní vody fosfoniovými solemi



Obrázek 12: CBY (ChemSketch)

Na Starfish nástavec uložený na elektromagnetické míchadlo jsem si nachystal 5 ks 250 ml kulatých baněk opatřených elektromagnetickým mícháním a do nich jsem nalil vždy odměrným válcem odměřených 25 ml 0,01 mol/l (0,01 M) roztoku barviva CBY (tj. 0,25 mmol, čemuž odpovídá obsah 0,75 mmol/l sulfoskupin $-\text{SO}_3\text{Na}$)

Baňky jsem si popsal popisovačem (1-5) a do jednotlivých baněk jsem přidal:

1. Baňka + 75 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Bu_4PCl
a objem reakční směsi jsem doplnil přídatkem 150 ml demi vody na celkovou hodnotu 250 ml. Vzniklou suspenzi jsem nechal 30 min. míchat, poté jsem ji zfiltraval (doba filtrace cca 3min)
2. Baňka + 75 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$
a objem směsi jsem doplnil přídatkem 150 ml demi vody na celkovou hodnotu 250 ml. Vzniklou suspenzi jsem nechal 30 min. míchat, poté jsem ji zfiltraval (doba filtrace cca 3min)

3. Baňka + 75 ml ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCI}$
a objem reakční směsi doplňte přídatkem 150 ml demi vody na celkovou hodnotu 250 ml. Vzniklou suspenzi jsem nechal 30 min. míchat, poté jsem ji zfiltraval (doba filtrace cca 3min).

4. Baňka + 75 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli EtPh_3PBr
a objem reakční směsi doplňte přídatkem 150 ml demi vody na celkovou hodnotu 250 ml. Vzniklou suspenzi jsem nechal 30 min. míchat, poté jsem ji zfiltraval (doba filtrace cca 3min).

5. Baňka + 75 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Ph_4PBr
a objem reakční směsi doplňte přídatkem 150 ml demi vody na celkovou hodnotu 250 ml. Vzniklou suspenzi jsem nechal 30 min. míchat, poté jsem ji zfiltraval (doba filtrace cca 3min).

U baněk č. 2-5 se objevil zákal. Tyto (kalné) filtráty jsem přelil do lahvíček od sirupu a označil jsem je jako 2211OI..., nechávám je stranou, aby se zákal (sraženina) usadil na dně.

Vyloučenou sraženinu bude potřeba po několika dnech znova zfiltrovat a změřit absorbanci.

Po filtraci jsem směsi změřil absorbanci pouze u první směsi, protože ostatní směsi se ukázali kalné. Vlnová délka byla zde nastavena na 403nm. Stejná vlnová délka je použita při měření absorbance v následující části, kde do směsi byly kromě fosfoniových solí přidány ještě koagulanty síran hlinitý a síran železitý.

Ze všech směsí byly odebrány vzorky do skleněných lahvíček o objemu 50ml. Tyto lahvíčky se vzorky byly popsány 2211OI a byly dány stranou na měření fosforu obsahu fosforu na ICP-OES.

Tabulka 19: Výsledky měření po první filtraci

| Baňka | Doba filtrace | Absorbance / zředění | Poznámka | CHSK _{cr} |
|-------|---------------|-------------------------|----------------------|--------------------|
| 1 | Cca 3min. | 0,056/1000 * | - | 2961 mg/l |
| 2 | Cca 3min. | ZÁKAL | okamžité zakalení | 2023 mg/l |
| 3 | Cca 3min. | ZÁKAL | okamžité zakalení | 3918 mg/l |
| 4 | Cca 3min. | ZÁKAL | okamžité zakalení | 2862 mg/l |
| 5 | Cca 3min. | ZÁKAL | okamžité zakalení | 3 mg/l |

2.15 Postup srážení barviva Cibacron Brilliant Yellow 3G-P (dále jen jako CBY) z modelové odpadní vody fosfoniovými solemi za spolupůsobení koagulačních činidel

Na Starfish nástavec uložený na elektromagnetické míchadlo jsem si nachystal 5 ks 250 ml kulatých baněk opatřených elektromagnetickým mícháním a do nich jsem nalil vždy odměrným válcem odměřených 25 ml 0,01 mol/l (0,01 M) roztoku barviva CBY (tj. 0,25 mmol, čemuž odpovídá obsah 0,75 mmol/l sulfoskupin $-\text{SO}_3\text{Na}$)

Baňky jsem si popsal popisovačem (1-5) a do jednotlivých baněk jsem přidal:

1. Baňka + 90 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého (2,25 mmol síranu hlinitého) a 30 ml 500 mM roztoku (15 mmol) hydrogenuhličitanu sodného. Celkový objem jsem doplnil na 250 ml přidávkem 105 ml demi vody. Vznikající suspenzi jsem nechal 20 minut míchat, poté jsem reakční směs zfiltraval (doba filtrace cca 5min). Nakonec jsem změřil pH(6,78)
2. Baňka + 75 ml ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$ + 90 ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol síranu železitého) a 30 ml 200 mM roztoku (5 mmol) hydrogenuhličitanu sodného a objem jsem doplnil přidávkem 30 ml demi vody na celkovou hodnotu 250 ml. Vznikající suspenzi jsem nechal 20 minut míchat, poté jsem reakční směs zfiltraval (doba filtrace cca 10min). Nakonec jsem změřil pH(5,7)
3. Baňka + 75 ml ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$ + 90 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého (2,25 mmol síranu hlinitého) a 30 ml 200 mM roztoku (5 mmol) hydrogenuhličitanu sodného a objem jsem doplnil přidáním 30 ml demi vody na celkovou hodnotu 250 ml. Vznikající suspenzi jsem nechal 20 minut míchat, poté jsem reakční směs zfiltraval (doba filtrace cca 5min). Nakonec jsem změřil pH (5,82)

4. Baňka + 90 ml ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCI}$
 + 90 ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol síranu železitého) a 30 ml 200 mM roztoku (5 mmol) hydrogenuhličitanu sodného a objem směsi jsem doplnil 30 ml demi vody na celkovou hodnotu 250 ml. Vznikající suspenzi jsem nechal 20 minut míchat, poté jsem reakční směs zfiltraval (doba filtrace cca 10min). Nakonec jsem změřil pH (5,87)

5. Baňka + 90 ml ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCI}$
 + 90 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého (2,25 mmol síranu hlinitého) a 30 ml 200 mM roztoku (5 mmol) hydrogenuhličitanu sodného a objem reakční směsi jsem doplnil přídatkem 30 ml demi vody na celkovou hodnotu 250 ml. Vznikající suspenzi jsem nechal 20 minut míchat, poté jsem reakční směs zfiltraval (doba filtrace cca 10min). Nakonec jsem změřil pH (5,87)

Tabulka 20: Výsledky měření po první filtraci

| Baňka | Doba filtrace | Roztok viz návod | CHSKcr | Absorbance/zředění | pH |
|---------------|---------------|------------------|-----------|--------------------|------|
| OI 2211 1K | Cca 5 min | 1 | 604 mg/l | 0,053/1000* | 6,78 |
| OI 2211 2K | Cca 10 min | 2 | 716 mg/l | 0,073/100* | 5,7 |
| OI 2211 3K | Cca 5 min | 3 | 1028 mg/l | 0,107/100* | 5,82 |
| OI 2211 4K | Cca 10 min | 4 | 1538 mg/l | 0,069/100* | 5,87 |
| OI 2211 5K | Cca 10 min | 5 | 2825 mg/l | 0,064/100* | 5,87 |

Pozn.: Vzorke na měření obsahu fosforu na ICP-OES byly označeny jako 22.11.OI.

Tabulka 21: Stanovení obsahu fosforu z předchozí filtrace

| vzorek | P [mg.l ⁻¹] |
|------------|-------------------------|
| OI 2211 1K | 1,007 |
| OI 2211 2K | 16,63 |
| OI 2211 3K | 34,59 |
| OI 2211 4K | 41,41 |
| OI 2211 5K | 80,83 |

Stanovení obsahu fosforu metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.

2.16 Pokračování s barvivem CBY:

Zfiltroval jsem pomocí filtračního papíru filtráty, které byly vytvořeny 22.11. a následně přelity do k uchování. Po devíti dnech byly zfiltróvány, nicméně se i poté ukázaly jako kalné.

Nedošlo k žádným signifikantním změnám, co se týče zákalu. Pouze v případě filtrátu č. 4 jsem byl schopen změřit absorbanci. S filtrátem č. 1 nebylo již pracováno, kvůli absenci koagulačního činidla

Absorbanci u filtrátu č. 4 jsem měřil při vlnové délce 403 nm.

Tabulka 22: Výsledky měření po opětovné filtraci

| Baňka | Doba filtrace | Absorbance/zředění |
|------------|---------------|--------------------------|
| OI 2211 1K | 1 min. | 0,084/1000* VYNECHÁNA |
| OI 2211 2K | 1 min. | ZÁKAL |
| OI 2211 3K | 1 min. | ZÁKAL |
| OI 2211 4K | 1 min. | 0,047/1000* |
| OI 2211 5K | 1 min. | ZÁKAL |

Do filtrátu č. 4 byl přidán 20ml 0,01MOL EtPh3PBr aby se ověřila možnost dalšího srážení. Po přidavku vznikla opět sraženina, nicméně se znovu objevil zákal.

2.17 Vyhodnocení účinnosti odstraňování barviva CBY z vodných roztoků s pomocí fosfoniové soli

| Baňka | Postup čištění | Absorbance /zředění | % Abs. | CHSK _{cr} | % CHSK | Obsah P | % dle P |
|-----------|--|------------------------|-----------|--------------------|-----------|------------------|------------|
| OI2211 1K | + 90 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého (2,25 mmol) a 30 ml 500 mM roztoku (15 mmol) hydrogenuhličitanu sodného. Celkový objem jsem doplnil na 250 ml demi vodou, pH=6,78 | 0,053/1000* | 0 | 604 mg/l | 34,77 | 1,007 | 0 % |
| OI2211 2K | + 75 ml 0,01M roztoku Bu ₃ C ₁₄ PCl + 90 ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol) a 30 ml 200 mM roztoku (5 mmol) hydrogenuhličitanu sodného a objem doplněn vodou na 250 ml, pH=5,7 | 0,073/100* | 52,6 | 716 mg/l | 22,68 | 16,63 (97,83) | 83 % |
| OI2211 3K | + 75 ml 0,01M roztoku Bu ₃ C ₁₄ PCl + 90 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého (2,25 mmol) a 30 ml 200 mM roztoku (5 mmol) hydrogenuhličitanu sodného a doplněno na 250 ml, pH=5,82 | 0,107/100* | 30,52 | 1028 mg/l | 0 | 34,59 (97,83) | 64,6 % |
| OI2211 4K | + 75 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Bu ₃ C ₁₆ PCl + 90 ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol) a 30 ml 200 mM roztoku | 0,069/100* | 55,2 | 1538 mg/l | 0 | 41,41 (87) | 52,4 % |

| | | | | | | | |
|-----------|---|------------|-------|--------------|---|---------------|-------|
| | (5 mmol) hydrogenuhličitanu sodného a doplněno na 250 ml, pH=5,87 | | | | | | |
| OI2211 5K | + 75 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Bu ₃ C ₁₆ PCl + 90 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého (2,25 mmol) a 30 ml 200 mM roztoku (5 mmol) hydrogenuhličitanu sodného a doplněno na 250 ml, pH=5,87 | 0,064/100* | 58,44 | 2825 mg/l | 0 | 80,83 (87) | 7,1 % |

Výchozí absorbance získaná pouhým naředěním roztoku barviva na objem r.s. vodou: A=15,4

*CHSK vyvolané barvivem po zředění roztokem činidla je 926 mg O₂/l

2.18 Ověření a srovnání účinku nejlepších činidel pro odstraňování všech dosud testovaných barviv, tedy:

na Starfish nástavec do baněk bylo předloženo:

Baňka 1121A

25 ml 0,01 mol/l (0,01 M) roztoku barviva CBY
+ 75 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCI}$
+ 90 ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol síranu železitého) a 40 ml 200 mM roztoku (5 mmol) hydrogenuhličitanu sodného a objem jsem doplnil přídatkem 20 ml demi vody na celkovou hodnotu 250 ml.

Vznikající suspenzi jsem nechal 40 min. míchat, následně jsem reakční směs zfiltraval a změřil pH.

Následně jsem změřil absorbanci filtrátů x-krát zředěného roztoku při vlnové délce 403 nm, odebral jsem vzorky na měření fosforu a CHSKcr

Baňka 1121B

Zde jsem použil 200ml původního filtrátu a nasadil stejné chemikálie jako u 1121A, nicméně zde byly dávky 10* zmenšeny:

7,5ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCI}$
9 ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol síranu železitého) a 4 ml 200 mM roztoku (5 mmol) hydrogenuhličitanu sodného + 29,5 ml demineralizované vody.

Vznikající suspenzi jsem nechal 40 min. míchat, následně jsem reakční směs zfiltraval a změřil pH. Následně jsem změřil absorbanci filtrátů x-krát zředěného roztoku při vlnové délce 403 nm, odebral jsem vzorky na měření fosforu a CHSKcr.

Baňka 1122

25 ml 0,01 mol/l (0,01 M) roztoku barviva RR 120 (tj. 0,25 mmol, čemuž odpovídá obsah 1,5 mmol/l sulfoskupin $-\text{SO}_3\text{Na}$)
+ 100 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCI}$
+ 90 ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol síranu železitého) a 35 ml 200 mM roztoku (5 mmol) hydrogenuhličitanu sodného. Vznikající suspenzi

jsem nechal míchat 40 minut, následně jsem nechal reakční směs zfiltrovat a změřil jsem pH.

Změřil jsem absorbanci filtrátů x-krát zředěného roztoku při vlnové délce 511 nm

Následně jsem změřil absorbanci filtrátů i x-krát zředěného roztoku při vlnové délce 403 nm, odebral jsem vzorky na měření fosforu a CHSKcr.

Baňka 1123

30 ml 0,01 mol/l (0,01 M) roztoku barviva OŽ-HR (tj. 0,3 mmol, čemuž odpovídá obsah 0,9 mmol/l sulfoskupin $-\text{SO}_3\text{Na}$)

+ 90 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCl}$

+ 90 ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol síranu železitého) a 35 ml 200 mM roztoku (5 mmol) hydrogenuhličitanu sodného. Vznikající suspenzi jsem nechal 40 minut míchat, následně jsem nechal reakční směs zfiltrovat a změřil jsem pH.

Změřil jsem absorbanci filtrátů x-krát zředěného roztoku při vlnové délce 415 nm Následně jsem změřil absorbanci filtrátů x-krát zředěného roztoku při vlnové délce 403 nm, odebral jsem vzorky na měření fosforu a CHSKcr.

Tabulka 23: Výsledky měření po filtraci

| Baňka | Doba filtrace | Absorbance/ zředění | CHSKcr | pH |
|-------|---------------|---------------------|-----------|------|
| 1A | Cca 20 min | 0,048/1000* | 1450 mg/l | 6,82 |
| 2 | Cca 20 min | 0,055/neředěno | 528 mg/ | 6,52 |
| 3 | Cca 20 min | 0,086/neředěno | 733 mg/l | 6,64 |
| 1B | Cca 10 min | 0,053/100* | 1906 mg/l | 6,57 |

Tabulka 24: Srovnání aplikace Bu₃C₁₆PCl a koagulantu na 3 testovaná barviva

| Baňka | Provedení | Absorbance/ zředění | Účinnost dle A | CHSKer | Účinnost Dle CHSK |
|-------|--|---------------------|----------------|----------|-------------------|
| A | 25 ml 0,01 mol/l (0,01 M) roztoku barviva <u>CBY</u> + 75 ml 0,01M Bu ₃ C ₁₆ PCl + 90 ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol) a 40 ml 200 mM roztoku (5 mmol) hydrogenuhličitanu sodného a objem 20 ml demi vody na celkovou hodnotu 250 ml. | 0,048/1000* | 0 | 450 mg/l | 0 % |
| B | 200ml filtrátů z 1121A, nicméně zde byly dávky 10* zmenšeny: + 7,5ml 0,01M Bu ₃ C ₁₆ PCl + 9 ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol) a 4 ml 200 mM roztoku (5 mmol) hydrogenuhličitanu sodného + 29,5 ml demineralizované vody. | 0,053/100* | 58 % | 906 mg/l | 0 % |
| 2 | 25 ml 5 mM roztoku barviva <u>RR 120</u> (tj. 0,125 mmol, čemuž odpovídá obsah 0,75 mmol/l sulfoskupin –SO ₃ Na + 75 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Bu ₃ C ₁₆ PCl + 90 ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol síranu železitého) a 35 ml 200 mM roztoku (5 mmol) hydrogenuhličitanu sodného. | 0,055/neředěno | 99,7 % | 528 mg/l | 19,1 % |

| | | | | | |
|---|---|----------------|---------|----------|-----|
| 3 | <p>30 ml 0,01 mol/l (0,01 M) roztoku barviva OŽ-HR (tj. 0,3 mmol, čemuž odpovídá obsah 0,9 mmol/l sulfokupin – SO₃Na</p> <p>+ 90 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Bu₃C₁₆PCl</p> <p>+ 90 ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol síranu železitého) a 35 ml 200 mM roztoku (5 mmol) hydrogenuhličitanu sodného.</p> | 0,086/neředěno | 99,74 % | 733 mg/l | 0 % |
|---|---|----------------|---------|----------|-----|

2.19 Ověření srážení všech tří barviv pouze koagulačních činidel bez fosfoniových solí

- 1) Do označené baňky bylo předloženo pomocí čistého odměrného válce 30ml 0,01mol/l (0,01 M) roztoku barviva OŽ-HR. + 90ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol síranu železitého) a 30ml 500 mM roztoku (10 mmol) hydrogenuhličitanu sodného a 30ml demineralizované vody na celkový objem 180ml. Vzniklou suspenzi jsem nechal 30 minut. Poté jsem suspenzi zfiltraval a zapsal dobu filtrace. Následně jsem změřil hodnotu pH a absorbanci.
- 2) Do označené baňky jsem předložil 60ml 5mM barviva RR 120 (0,3mmol RR 120) + 90ml 25 mM roztoku síranu hlinitého (2,25 mmol síranu železitého) + 30 ml 500 mM roztoku (10 mmo) hydrogenuhličitanu sodného. Vzniklou suspenzi jsem nechal 30 minut. Poté jsem suspenzi zfiltraval a zapsal dobu filtrace. Následně jsem změřil hodnotu pH a absorbanci.
- 3) Do označené baňky jsem předložil 30ml 5mM barviva RR 120 (0,15mmol RR 120) + 90ml 25 mM roztoku síranu hlinitého (2,25 mmol síranu železitého) + 30 ml 500 mM roztoku (10 mmo) hydrogenuhličitanu sodného. Vzniklou suspenzi jsem nechal 30 minut. Poté jsem suspenzi zfiltraval a zapsal dobu filtrace. Následně jsem změřil hodnotu pH a absorbanci.
- 4) Do označené baňky jsem předložil 30 0,01 mol/l (0,01 M)ml barviva CBY + 90ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol síranu železitého) + 30 ml 500 mM roztoku (10 mmo) hydrogenuhličitanu sodného a 30ml demineralizované vody. Vzniklou suspenzi jsem nechal 30 minut. Poté jsem suspenzi zfiltraval a zapsal dobu filtrace. Následně jsem změřil hodnotu pH a absorbanci.
- 5) Do označené baňky jsem předložil 30 0,01 mol/l (0,01 M)ml barviva CBY + 90ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol síranu hlinitého) + 30 ml 500 mM roztoku (10 mmo) hydrogenuhličitanu sodného a 30ml demineralizované

vody. Vzniklou suspenzi jsem nechal 30 minut. Poté jsem suspenzi zfiltraval a zapsal dobu filtrace. Následně jsem změřil hodnotu pH a absorbanci.

Tabulka 25: Výsledky měření po filtraci

| Baňka | Koagulant | Doba fil. | A/ zředění | pH | Vln.délka |
|-------|---|-----------|-------------|------|-----------|
| 1 | Fe ₂ (SO ₄) ₃ | Cca 10min | 0,249/1000* | 6,28 | 415 nm |
| 2 | Fe ₂ (SO ₄) ₃ | Cca 10min | 0,090/1000* | 6,10 | 511 nm |
| 3 | Fe ₂ (SO ₄) ₃ | Cca 10min | 0,088/1000* | 6,55 | 511 nm |
| 4 | Fe ₂ (SO ₄) ₃ | Cca 10min | 0,064/1000* | 6,49 | 403 nm |
| 5 | Al ₂ (SO ₄) ₃ | Cca 10min | 0,046/1000* | 6,00 | 403 nm |

2.20 Vliv samotných anorg. koagulantů na odstranění testovaných barviv:

| Baňka | Provedení | A/ zředění | pH | Účinnost |
|-------|---|-------------|------|----------|
| 1 | 30ml 0,01mol/l (0,01 M) roztoku barviva OŽ-HR. (0,3mmol) + 90ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol síranu železitého) a 30ml 500 mM roztoku (10 mmol) hydrogenuhličitanu sodného a 30ml demineralizované vody na celkový objem 180ml. | 0,249/1000* | 6,28 | 0 % |
| 2 | 60ml 5mM barviva RR 120 (0,3mmol RR 120) + 90ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol) + 30 ml 500 mM roztoku (10 mmol) hydrogenuhličitanu sodného | 0,090/1000* | 6,10 | 0 % |
| 3 | 30ml 5mM barviva RR 120 (0,15mmol RR 120) + 90ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol) + 30 ml 500 mM roztoku (10 mmo) hydrogenuhličitanu sodného | 0,088/1000* | 6,55 | 0 % |
| 4 | 30 ml 0,01 mol/l (0,01 M)ml barviva CBY + 90ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol) + 30 ml 500 mM roztoku (10 mmo) hydrogenuhličitanu sodného a 30ml demineralizované vody | 0,064/1000* | 6,49 | 0 % |
| 5 | 30 ml 0,01 mol/l (0,01 M)ml barviva CBY + 90ml 25 mM roztoku síranu železitého (2,25 mmol) + 30 ml 500 mM roztoku (10 mmo) hydrogenuhličitanu sodného a 30ml demineralizované vody | 0,046/1000* | 6,00 | 0 % |

2.21 Hydrolýza

Jedná se o rozkladnou reakci při které dochází k spotřebě vody. Voda se spotřebovává postupně, během každého kroku jedna molekula. U látky, která je hydrolyzovaná, probíhá štěpení řetězců na kratší. Hydrolyzovaná látka se tak postupně štěpí až na monomery. (Wikipedie 2018)

V mém případě jsem hydrolyzoval reaktivní azobarviva v připravených roztocích. Alkalická hydrolýza byla prováděna tak, že se do kulaté baňky převedl připravený roztok barviva, který byl zalkalizován přidávkem přesného množství Na_2CO_3 . Suspenze byla míchána do rozpuštění přidaného uhličitanu a následně byl vzniklý alkalický roztok temperován na teplotu nad $90\text{ }^\circ\text{C}$ ohřevem pod zpětným chladičem během 12 hodin. Z roztoků takto hydrolyzovaných reaktivních barviv jsem barviva odstraňoval analogicky jako z roztoků reaktivních barviv. Hydrolýzou prošla všechna tři barviva, Ostazinová žluť H – R, Reaktive Red 120 a Cibacron Brilliant Yellow 3G-P. Do hydrolyzovaných odpadních vod jsem opět přidal jednotlivé fosfoniové soli a koagulační činidla. Následovala filtrace a vyhodnocení filtrátů pomocí laboratorních měření absorbance, chemické spotřeby kyslíku a obsahu fosforu.

2.22 Postup srážení hydrolyzovaného barviva Cibacron Brilliant Yellow 3G-P (dále jen jako hCBY) z modelové odpadní vody fosfoniovými solemi za spolupůsobení koagulačních činidel:

1. Byla naměřena hodnota CHSK_{Cr} a absorbance u všech hydrolyzovaných barviv (10mM). Ke každému barvivu musela být nastavena speciální vlnová délka.

Tabulka 26: Výsledky měření hydrolyzovaných barviv

| Barvivo | Baňka | CHSK _{Cr} | A/zředění | Vlnová délka |
|---------|-------|--------------------|-------------|--------------|
| hOŽ-HR | 1 | 4630 mg/l | 1,360/1000* | 415 nm |
| hRR 120 | 2 | 6394 mg/l | 1,355/1000* | 511 nm |
| hCBY | 3 | 9004 mg/l | 0,405/1000* | 403 nm |

Na Starfish nástavec uložený na elektromagnetické míchadlo jsem si upevnil 5 ks 250 ml kulatých baněk opatřených elektromagnetickým mícháním a do nich jsem předložil vždy odměrným válcem odměřených 25 ml 0,01 mol/l (0,01 M) roztoku hydrolyzovaného barviva CBY

Baňky jsem si označil popisovačem a roztoky barviv jsem začal míchat a do jednotlivých baněk k předloženým vždy 10 ml 10 mM roztoku hCBY jsem přidal:

1. Baňka: + 30 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$
+ 36 ml 25 mM roztoku síranu železitého a 12 ml 200 mM roztoku hydrogenuhličitanu sodného a objem reakční směsi jsem doplnil přídatkem 12 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml. Vzniklou suspenzi jsem nechal 30 minut míchat, poté jsem ji zfiltraval a nechal usadit.
2. Baňka: + 30 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$
+ 36 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého a 12 ml 200 mM roztoku hydrogenuhličitanu sodného a objem reakční směsi jsem doplnil přídatkem 12 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml. Vzniklou suspenzi jsem nechal 30 minut míchat, poté jsem ji zfiltraval a nechal usadit.
3. Baňka: + 30 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCI}$
+ 36 ml 25 mM roztoku síranu železitého a 12 ml 200 mM roztoku hydrogenuhličitanu sodného a objem jsem doplnil přídatkem 12 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml. Vzniklou suspenzi jsem nechal 30 minut míchat, poté jsem ji zfiltraval a nechal usadit.
4. Baňka: + 90 ml ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCI}$
+ 90 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého a 30 ml 200 mM roztoku hydrogenuhličitanu sodného a objem reakční jsem doplnil přídatkem 30 ml demi vody na celkovou hodnotu 250 ml. Vzniklou suspenzi jsem nechal 30 minut míchat, poté jsem ji zfiltraval a nechal usadit.

Následně jsem ověřil účinky samotných fosfoniových solí bez koagulantu (baňky 5-9)

5. Baňka: + 30 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Bu_4PCl a objem reakční směsi jsem doplnil přídatkem 60 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml. Vzniklou suspenzi jsem nechal 30 minut míchat, poté jsem ji zfiltraval a nechal usadit.

6. Baňka: + 30 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$
a objem reakční směsi jsem doplnil přídatkem 60 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml. Vzniklou suspenzi jsem nechal 30 minut míchat, poté jsem ji zfiltraval a nechal usadit.

7. Baňka: + 30 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCl}$
a objem reakční směsi jsem doplnil přídatkem 60 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml. Vzniklou suspenzi jsem nechal 30 minut míchat, poté jsem ji zfiltraval a nechal usadit.

8. Baňka: + 30 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli EtPh_3PBr
a objem reakční směsi jsem doplnil přídatkem 60 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml. Vzniklou suspenzi jsem nechal 30 minut míchat, poté jsem ji zfiltraval a nechal usadit.

9. Baňka: + 30 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Ph_4PBr
a objem reakční směsi jsem doplnil přídatkem 60 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml. Vzniklou suspenzi jsem nechal 30 minut míchat, poté jsem ji zfiltraval a nechal usadit.

Tabulka 27: Výsledky měření po filtraci

| BAŇKA | DOBA FILTRACE | ABSORBANCE/ZŘEDĚNÍ | CHSK _{cr} |
|---------------|------------------|--------------------|--------------------|
| OI 2012 CBY 1 | Cca 10 min. | 0,056/neředěno | 200 mg/l |
| OI 2012 CBY 2 | Cca 10 min. | 0,115/neředěno | 1760 mg/l |
| OI 2012 CBY 3 | Cca 10 min. | 0,05/neředěno | 623 mg/l |
| OI 2012 CBY 4 | Cca 10 min. | 0,426/neředěno | 11200 mg/l |
| OI 2012 CBY 5 | Cca 5 min. | 0,007/ 100* | 4130 mg/l |
| OI 2012 CBY 6 | Cca 5 min. | 0,174/neředěno | 3520 mg/l |
| OI 2012 CBY 7 | Cca 5 min. | 0,263/neředěno | 2070 mg/l |
| OI 2012 CBY 8 | Cca 5 min. | 0,056/ 100* | 1530 mg/l |
| OI 2012 CBY 9 | Cca 5 min. | 0,066/100* | 730 mg/l |

Tabulka 28: Stanovení obsahu fosforu z předchozí filtrace

| Vzorek | P [mg.l ⁻¹] |
|---------------|-------------------------|
| OI 2012 CBY 1 | 3,146 |
| OI 2012 CBY 2 | 33,40 |
| OI 2012 CBY 3 | 3,273 |
| OI 2012 CBY 4 | 210,2 |
| OI 2012 CBY 5 | 78,32 |
| OI 2012 CBY 6 | 87,32 |
| OI 2012 CBY 7 | 3,779 |
| OI 2012 CBY 8 | 30,77 |
| OI 2012 CBY 9 | 21,42 |

2.23 Vyhodnocení vlivu fosfoniových solí a anorganických koagulantů na odstraňování hydrolyzované CBY

Do reakčních baněk bylo vždy předloženo: 10 ml 10 mM roztoku hCBY

| BAŇKA | Postup | ABSORBA NCE/ZŘED ĚNÍ | Účinnost | CHSK _{cr} | Účinnost | P [mg/l] | Účin nost Dle obsahu P |
|-------------|---|----------------------------|------------|--------------------|----------|-------------|------------------------------------|
| OI2012hCBY1 | + 30 ml 0,01M roztoku $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$ + 36 ml 25 mM roztoku síranu železitého a 12 ml 200 mM roztoku hydrogenuhličitanu sodného a s 12 ml vody na celk.objem 100 ml | 0,056/ne ředěno | 99,86 % | 200 mg/l | 77,78 % | 3,146 | 96,78 % |
| OI2012hCBY2 | + 30 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$ + 36 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého a 12 ml 200 mM roztoku hydrogenuhličitanu sodného a s 12 ml vody na celk. 100 ml | 0,115/ne ředěno | 99,71 % | 1760 mg/l | 0 % | 33,40 | 65,86 % |
| OI2012hCBY3 | + 30 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCI}$ + 36 ml 25 mM roztoku síranu železitého a 12 ml 200 mM roztoku hydrogenuhličitanu sodného a doplněno 12 ml demi vody na celk. 100 ml | 0,05/neř eděno | 99,87 % | 623 mg/l | 31,08 % | 3,273 | 99,94 % |

| | | | | | | | |
|-------------|--|----------------|---------|------------|-----|-------|-----|
| OI2012hCBY4 | + 90 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCl}$ + 90 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého a 30 ml 200 mM roztoku hydrogenuhličitanu sodného a s 30 ml vody na objem 250 ml | 0,426/neředěno | 97,37 % | 11200 mg/l | 0 % | 210,2 | 0 % |
|-------------|--|----------------|---------|------------|-----|-------|-----|

| BAŇKA | Postup | ABSORBANCE/ZŘEDĚNÍ | Účinnost | CHSKcr | Účinnost | P [mg/l] | Účinnost dle obsahu P |
|-------------|---|--------------------|----------|-----------|----------|----------|-----------------------|
| OI2012hCBY5 | + 30 ml 0,01M roztoku Bu_4PCl a s 60 ml demi vody na celk. objem 100 ml | 0,007/ 100* | 98,27 % | 4130 mg/l | 0 | 78,32 | 15,67 % |
| OI2012hCBY6 | + 30 ml 0,01M $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$ a objem doplněn s 60 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml | 0,174/neředěno | 99,57 % | 3520 mg/l | 0 | 87,32 | 10,74 % |
| OI2012hCBY7 | + 30 ml 0,01M $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCl}$ a objem přídatkem 60 ml vody doplněn na 100 ml | 0,263/neředěno | 99,35 % | 2070 mg/l | 0 | 3,779 | 95,65 % |
| OI2012hCBY8 | + 30 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli EtPh_3PBr a přídatkem 60 ml vody na 100 ml | 0,056/ 100* | 86,17 % | 1530 mg/l | 0 | 30,77 | 65,06 % |

| | | | | | | | |
|-------------|--|------------|--------|----------|--------|-------|---------|
| OI2012hCBY9 | + 30 ml 0,01M Ph ₄ PBr a objem s 60 ml demi vody doplněn na celkovou hodnotu 100 ml | 0,066/100* | 83,7 % | 730 mg/l | 18,9 % | 21,42 | 74,05 % |
|-------------|--|------------|--------|----------|--------|-------|---------|

2.24 Postup srážení hydrolyzovaného barviva Ostazinové žluti – HR z modelové odpadní vody fosfoniovými solemi za spolupůsobení koagulačních činidel:

Na Starfish nástavec uložený na elektromagnetické míchadlo jsem si 5 ks 250 ml kulatých baněk. Baňky jsem si označil popisovačem, roztoky barviv začnete míchat a do jednotlivých baněk k předloženým vždy 10 ml 10 mM roztoku hydroLOŽ H-R jsem přidal:

1. Baňka: +30 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Bu_4PCl

a objem reakční směsi jsem doplnil přidavkem 60 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml. Výslednou suspenzi jsem nechal 20 minut míchat, následně jsem ji zfiltraval a nechal usadit.

2. Baňka: + 30 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$

a objem reakční směsi jsem doplnil přidavkem 60 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml. Výslednou suspenzi jsem nechal 20 minut míchat, následně jsem ji zfiltraval a nechal usadit.

3. Baňka: + 30 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCl}$

a objem reakční směsi jsem doplnil přidavkem 60 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml. Výslednou suspenzi jsem nechal 20 minut míchat, následně jsem ji zfiltraval a nechal usadit.

4. Baňka: + 30 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli EtPh_3PBr

a objem reakční směsi jsem doplnil přidavkem 60 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml. Výslednou suspenzi jsem nechal 20 minut míchat, následně jsem ji zfiltraval a nechal usadit.

5. Baňka: + 30 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Ph_4PBr

a objem reakční směsi jsem doplnil přídatkem 60 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml. Výslednou suspenzi jsem nechal 20 minut míchat, následně jsem ji zfiltraval a nechal usadit.

Tabulka 29: Vyhodnocení po filtraci

| Baňka | Doba filtrace | Absorbance/ zředění | CHSK _{cr} |
|---------------|---------------|------------------------|--------------------|
| OI 2012 CBY 1 | Cca 15 min. | 0,248/100* | 325 mg/l |
| OI 2012 CBY 2 | Cca 10 min. | 0,145/neředěno | 29 mg/l |
| OI 2012 CBY 3 | Cca 15 min. | 0,305/neředěno | 894 mg/l |
| OI 2012 CBY 4 | Cca 15 min. | 0,169/100* | 3170 mg/l |
| OI 2012 CBY 5 | Cca 10 min. | 0,164/100* | 2840 mg/l |

Tabulka 30: Stanovení obsahu fosforu z předchozí filtrace

| Vzorek | P [mg.l ⁻¹] |
|---------------|-------------------------|
| OI 2012 CBY 1 | 105,8 |
| OI 2012 CBY 2 | 5,352 |
| OI 2012 CBY 3 | 12,21 |
| OI 2012 CBY 4 | 82,75 |
| OI 2012 CBY 5 | 69,56 |

2.25 Postup srážení hydrolyzovaného barviva Ostazinová žlut' H - R(dále jen jako hydroIOŽ H – R) z modelové odpadní vody fosfoniovými solemi za spolupůsobení koagulačních činidel:

Na Starfish nástavec uložený na elektromagnetické míchadlo jsem si upevnil 5 ks 250 ml kulatých baněk. Baňky si označil popisovačem, roztoky barviv jsem začal míchat a do jednotlivých baněk jsem k předloženým vždy 10 ml 1,4 mM roztoku hydroIOŽ H-R přidal:

1. Baňka: + 4,2 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$ + 5 ml 25 mM roztoku síranu železitého a 2 ml 500 mM roztoku hydrogenuhličitanu sodného a objem reakční směsi jsem doplnil přídatkem 28 ml demi vody na celkovou hodnotu 80 ml. Vznikající suspenzi jsem nechal 20 min. míchat, následně jsem reakční směs zfiltraval

Následně jsem změřil absorbanici filtrátů při u nezředěného roztoku při vlnové délce 415 nm.

2. Baňka: + 4,2 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$
+ 5 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého a 2 ml 500 mM roztoku hydrogenuhličitanu sodného a objem reakční směsi jsem doplnil přídatkem 28 ml demi vody na celkovo jsem reakční směs zfiltraval. Následně jsem změřil absorbanici filtrátů nezředěného roztoku při vlnové délce 415 nm.

3. Baňka: + 4,2 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCl}$ + 5 ml 25 mM roztoku síranu železitého a 2 ml 500 mM roztoku hydrogenuhličitanu sodného a objem reakční směsi jsem doplnil přídatkem 28 ml demi vody na celkovou hodnotu 50 ml. Vznikající suspenzi jsem nechal 20 min. míchat, následně jsem reakční směs zfiltraval. Následně jsem změřil absorbanici filtrátů nezředěného roztoku při vlnové délce 415 nm.

4. Baňka: + 4,2 ml ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCl}$
+ 5 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého a 2 ml 500 mM roztoku hydrogenuhličitanu sodného a objem reakční směsi jsem doplnil přídatkem 28 ml demi vody na celkovou hodnotu 50 ml. Vznikající suspenzi jsem nechal 20 min. míchat, následně jsem reakční směs zfiltraval. Následně jsem změřil absorbanici filtrátů nezředěného roztoku při vlnové délce 415 nm.

Tabulka 31: Výsledky po filtraci

| Baňka | Doba filtrace | Absorbance/zředění | CHSKcr |
|--------------|---------------|--------------------|-----------|
| OI 2212 OŽ 1 | Cca 20 min. | 0,057/nezředěno | 1856 mg/l |
| OI 2212 OŽ 2 | Cca 20 min. | 0,069/nezředěno | 1089 mg/l |
| OI 2212 OŽ 3 | Cca 20 min. | 0,062/nezředěno | 1499 mg/l |
| OI 2212 OŽ 4 | Cca 20 min. | 0,068/nezředěno | 506 mg/l |

Tabulka 32: Stanovení obsahu fosforu z předchozí filtrace

| Vzorek | P [mg.l ⁻¹] |
|--------------|-------------------------|
| OI 2212 OŽ 1 | 1,280 |
| OI 2212 OŽ 2 | 1,741 |
| OI 2212 OŽ 3 | 1,771 |
| OI 2212 OŽ 4 | 1,903 |

Stanovení obsahu fosforu metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.

2.26 Vliv fosfoniových solí na odstraňování hOŽ H-R

Násada do baněk 10 ml 10 mM roztoku hydrolyzované OŽ H-R a :

| Baňka | Podmínky | Absorbance/ zředění | Účinnost | CHSK _{cr} | Účinnost dle CHSK | P [mg/l] | Účinnost |
|------------------|---|------------------------|----------|--------------------|-------------------------|-------------|----------|
| OI 2012 hOŽ 1 | +30 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Bu ₄ PCl + 60 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml | 0,248/100* | 94,64 % | 325 mg/l | 29,8 % | 105,8 | 0 % |
| OI 2012 hOŽ 2 | + 30 ml 0,01M roztoku Bu ₃ C ₁₄ PCl + 60 ml demi vody na 100 ml | 0,145/neředěno | 99,89 % | 29 mg/l | 93,73 % | 5,352 | 94,53 % |
| OI 2012 hOŽ 3 | + 30 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Bu ₃ C ₁₆ PCl+ 60 ml demi vody na 100 ml | 0,305/neředěno | 99,77 % | 894 mg/l | 0 % | 12,21 | 85,96 % |
| OI 2012 hOŽ 4 | + 30 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli EtPh ₃ PBr + 60 ml demi vody na 100 ml | 0,169/100* | 87,57 % | 3170 mg/l | 0 % | 82,75 | 6 % |
| OI 2012 hOŽ 5 | + 30 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Ph ₄ PBr + 60 ml demi vody na 100 ml | 0,164/100* | 87,94 % | 2840 mg/l | 0 % | 69,56 | 15,74 % |

2.27 Vyhodnocení účinnosti odstranění hydrolyzované OŽ H-R účinkem fosfoniových solí a anorganických koagulantů

Do reakčních baněk bylo předloženo vždy 10 ml 1,4 mM roztoku hydrol OŽ H-R a:

| Baňka | Podmínky | Absorbance/ zředění | Účinnost | CHSK _{cr} | Účinnost dle CHSK | P [mg/l] | Účinnost |
|------------------|--|------------------------|----------|--------------------|-------------------------|-------------|----------|
| OI 2212 hOŽ 1 | + 4,2 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Bu ₃ C ₁₄ PCl + 5 ml 25 mM roztoku síranu železitého a 2 ml 500 mM roztoku hydrogenuhličitanu sodného a objem reakční směsi jsem doplnil přídavkem 28 ml demi vody na celkovou hodnotu 50 ml | 0,057/nezředěno | 99,85 % | 1856 mg/l | 0 | 1,280 | 95,07 % |
| OI 2212 hOŽ 2 | + 4,2 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Bu ₃ C ₁₄ PCl + 5 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého a 2 ml 500 mM roztoku hydrogenuhličitanu sodného a objem reakční směsi jsem doplnil přídavkem 28 ml demi vody na celkovou hodnotu 50 ml. | 0,069/nezředěno | 99,81 % | 1089 mg/l | 0 | 1,741 | 93,65 % |

| | | | | | | | |
|------------------|--|-----------------|---------|-----------|---|-------|---------|
| OI 2212 hOŽ 3 | + 4,2 ml 0,01M $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCl}$ + 5 ml 25 mM roztoku síranu železitého a 2 ml 500 mM roztoku hydrogenuhličitanu sodného a objem reakční směsi jsem doplnil přídavkem 28 ml demi vody na celkovou hodnotu 50 ml | 0,062/nezředěno | 99,83 % | 1499 mg/l | 0 | 1,771 | 92,73 % |
| OI 2212 hOŽ 4 | + 4,2 ml ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCl}$ + 5 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého a 2 ml 500 mM roztoku hydrogenuhličitanu sodného a objem reakční směsi jsem doplnil přídavkem 28 ml demi vody na celkovou hodnotu 50 ml | 0,068/nezředěno | 99,82 % | 506 mg/l | 0 | 1,903 | 92,18 % |

2.28 Postup srážení hydrolyzovaného barviva RR 120 z modelové odpadní vody fosfoniovými solemi:

Baňky na Starfish nástavci jsem si označil popisovačem, roztoky barviv začnete míchat a do jednotlivých baněk k předloženým vždy 10 ml 10 mM roztoku RR 120 jsem přidal:

1. Baňka: +60 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Bu_4PCI

a objem reakční směsi jsem doplnil přídatkem 30 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml. Výslednou suspenzi jsem nechal 20 minut míchat, následně jsem ji zfiltraval a nechal usadit.

2. Baňka: + 60 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$

a objem reakční směsi jsem doplnil přídatkem 30 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml. Výslednou suspenzi jsem nechal 20 minut míchat, následně jsem ji zfiltraval a nechal usadit.

3. Baňka: + 60 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCI}$

a objem reakční směsi jsem doplnil přídatkem 30 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml. Výslednou suspenzi jsem nechal 20 minut míchat, následně jsem ji zfiltraval a nechal usadit.

4. Baňka: + 60 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli EtPh_3PBr

a objem reakční směsi jsem doplnil přídatkem 30 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml. Výslednou suspenzi jsem nechal 20 minut míchat, následně jsem ji zfiltraval a nechal usadit.

5. Baňka: + 60 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Ph_4PBr

a objem reakční směsi jsem doplnil přídatkem 30 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml. Výslednou suspenzi jsem nechal 20 minut míchat, následně jsem ji zfiltraval a nechal usadit.

Tabulka 33: Výsledky měření po filtraci

| Baňka | Doba filtrace | Absorbance/zředění | CHSKcr |
|--------------|---------------|--------------------|------------|
| OI 2012 RR 1 | Cca 10 min. | 0,249/100* | 766 mg/l |
| OI 2012 RR 2 | Cca 10 min. | 0,739/neředěno | 2060 mg/l |
| OI 2012 RR 3 | Cca 10 min. | 0,243/10* | Nad rozsah |
| OI 2012 RR 4 | Cca 10 min. | 0,244/100* | 2510 mg/l |
| OI 2012 RR 5 | Cca 10 min. | 0,323/100* | 2180 mg/l |

Tabulka 34: Stanovení obsahu fosforu z předchozí filtrace

| Vzorek | P [mg.l ⁻¹] |
|--------------|-------------------------|
| OI 2012 RR 1 | 39,61 |
| OI 2012 RR 2 | 52,72 |
| OI 2012 RR 3 | 6,100 |
| OI 2012 RR 4 | 82,35 |
| OI 2012 RR 5 | 60,05 |

2.29 Vyhodnocení odstraňování hydrolyzované RR 120 působením fosfoniových solí

Do baněk vždy 10 ml 5 mM roztoku hRR 120 a:

| Baňka | Podmínky | Absorbance/zředění | Účinnost | CHSK _{cr} | Účinnost | P [mg.l ⁻¹] | Účinnost |
|------------------|---|--------------------|----------|--------------------|----------|-------------------------|----------|
| OI 2012 hRR 1 | +60 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Bu ₄ PCl+30 ml vody | 0,249/100* | 81,62 % | 766 mg/l | 0 | 39,61 | 78,67 % |
| OI 2012 hRR 2 | 60 ml 0,01M roztoku Bu ₃ C ₁₄ PCl+30 ml vody | 0,739/neředěno | 99,45 % | 2060 mg/l | 0 | 52,72 | 73,05 % |
| OI 2012 hRR 3 | + 60 ml 0,01M roztoku Bu ₃ C ₁₆ PCl+30 ml vody | 0,243/10* | 98,20 % | Nad rozsahem | 0 | 6,100 | 96,49 % |
| OI 2012 hRR 4 | + 60 ml 0,01M EtPh ₃ PBr+30 ml vody | 0,244/100* | 81,99 % | 2510 mg/l | 0 | 82,35 | 53,25 % |
| OI 2012 hRR 5 | + 60 ml 0,01M Ph ₄ PBr+30 ml vody | 0,323/100* | 76,16 % | 2180 mg/l | 0 | 60,05 | 63,63 % |

2.30 Postup srážení hydrolyzovaného barviva Reactive Red (dále jen jako RR 120) z modelové odpadní vody fosfoniovými solemi za spolupůsobení anorganických koagulantů

Baňky na Starfish nástavci jsem si označil popisovačem, roztoky barviv jsem začal míchat a do jednotlivých baněk k předloženým vždy 10 ml 5 mM roztoku hydroIRR120 jsem přidal:

1. Baňka: + 30 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$ + 36 ml 25 mM roztoku síranu železitého a 12 ml 500 mM roztoku hydrogenuhličitanu sodného a objem reakční směsi jsem doplnil přídatkem 12 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml. Vznikající suspenzi jsem nechal 30 min. míchat, následně jsem reakční směs zfiltraval. Následně jsem změřil absorbanci filtrátů nezředěného roztoku při vlnové délce 511 nm
2. Baňka: + 30 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$ + 36 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého a 12 ml 500 mM roztoku hydrogenuhličitanu sodného a objem reakční směsi jsem doplnil přídatkem 12 ml demi vody na celkovou hodnotu 250 ml. Vznikající suspenzi jsem nechal 30 min. míchat, následně jsem reakční směs zfiltraval. Následně jsem změřil absorbanci filtrátů 100* zředěném roztoku při vlnové délce 511 nm.
3. Baňka: + 30 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCI}$ + 36 ml 25 mM roztoku síranu železitého a 12 ml 500 mM roztoku hydrogenuhličitanu sodného a objem reakční směsi jsem doplnil přídatkem 12 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml. Vznikající suspenzi jsem nechal 30 min. míchat, následně jsem reakční směs zfiltraval. Následně jsem změřil absorbanci filtrátů nezředěného roztoku při vlnové délce 511 nm.

4. Baňka: + 90 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCI}$ + 36 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého a 12 ml 500 mM roztoku hydrogenuhličitanu sodného a objem reakční směsi jsem doplnil přídatkem 12 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml. Vznikající suspenzi jsem nechal 30 min. míchat, následně jsem reakční směs zfiltraval. Následně jsem změřil absorbanci filtrátů 100* zředěném roztoku při vlnové délce 511 nm.

Tabulka 35: Výsledky měření po filtraci

| Baňka | Doba filtrace | Absorbance/zředění | CHSKcr |
|--------------|---------------|--------------------|-----------|
| OI 2212 RR 1 | Cca 30 min. | 0,091/nezředěno | 1264 mg/l |
| OI 2212 RR 2 | Cca 30 min. | 0,057/100* | 1211 mg/l |
| OI 2212 RR 3 | Cca 30 min. | 0,042/nezředěno | 651 mg/l |
| OI 2212 RR 4 | Cca 30 min. | 0,048/100* | 6403 mg/l |

Tabulka 36: Stanovení obsahu fosforu po předchozí filtraci

| Vzorek | P [mg.l ⁻¹] |
|--------------|-------------------------|
| OI 2212 RR 1 | 3,376 |
| OI 2212 RR 2 | 1,454 |
| OI 2212 RR 3 | 129,0 |
| OI 2212 RR 4 | 2,833 |

Stanovení obsahu fosforu metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

2.31 Vyhodnocení odstraňování hydrolyzované RR 120 působením fosfoniových solí a anorganických koagulantů

Do baněk vždy 10 ml 5 mM roztoku RR 120 a:

| Baňka | Podmínky | Absorbance/zředění | Účinnost | CHS Kcr | Účinnost | P [mg.l ⁻¹] | Účinnost |
|---------------------|--|--------------------|----------|--------------|----------|----------------------------|----------|
| OI 2212 hRR 1 | + 30 ml 0,01M Bu ₃ C ₁₄ PCI + 36 ml 25 mM roztoku síranu železitého a 12 ml 500 mM roztoku hydrogenuhličitanu sodného + 12 ml demi vody na 100 ml | 0,091/nezředen | 99,32 % | 1264 mg/l | 0 | 3,376 | 96,5 % |
| OI 2212 hRR 2 | + 30 ml 0,01M Bu ₃ C ₁₄ PCI+ 36 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého a 12 ml 500 mM roztoku hydrogenuhličitanu sodného + 12 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml | 0,057/100* | 57,93 % | 1211 mg/l | 0 | 2,833 | 97,10 % |
| OI 2212 hRR 3 | + 30 ml 0,01M Bu ₃ C ₁₆ PCI + 36 ml 25 mM roztoku síranu železitého a 12 ml 500 mM roztoku hydrogenuhličitanu sodného + 12 ml demi vody na celkovou hodnotu 100 ml | 0,042/nezředen | 99,69 % | 651 mg/l | 0 | 1,454 | 98,32 % |
| OI 2012 hRR 4 | + 90 ml 0,01M roztoku fosfoniové soli Bu ₃ C ₁₆ PCI + 36 ml 25 mM roztoku síranu hlinitého a 12 ml 500 mM | 0,048/100* | 43,32 % | 6403 mg/l | 0 | 129,0 | 20,92 % |

| | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | roztoku hydrogenuhličitanu sodného a objem reakční směsi jsem doplnil přídatkem 12 ml demi vody na celkovou hodnotu 160 ml | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|

Diskuze

Na začátku této práce mi byl zadán úkol ověřit alternativní způsoby čištění odpadních vod, které vznikají při výrobě a aplikaci barviv. Konkrétně se jednalo o modelové odpadní vody, které obsahují rozpuštěná reaktivní azobarviva. Takové odpadní vody vznikají při výrobě reaktivních barviv. Pomocí reaktivních azobarviv se v dnešní době barví především bavlna. Výhodou reaktivních azobarviv a jejich užití právě při barvení bavlny je, že se tato barviva vážou přímo na chemickou strukturu vláken. Během procesu barvení vytvářejí kovalentní vazby mezi molekulami použitého reaktivního barviva a nukleofilními skupinami ve struktuře makromolekul hydrofilních vláken (např. hydroxylových skupin v makromolekulách celulosy). Barvení probíhá v lázni, kde je již rozpuštěné barvivo a textilie, která má být obarvena se jednoduše ponoří do takto připraveného roztoku a je vybarvována při vhodné teplotě a dostatečné době kontaktu. Po barvení vzniká odpadní voda, která obsahuje zbytek hydrolyzovaných rozpuštěných reaktivních azobarviv. Za běžných podmínek se používá k odstraňování takto znečištěných vod adsorpce na aktivní uhlí. Díky vysoké sorpční schopnosti zachycuje na svém velkém povrchu (400-1500 m²/g) různé nečistoty včetně barviv, organických rozpouštědel, odbarvuje vodu a odstraňuje pachy. Ve své práci jsem se zabýval možnostmi vyčištění takovýchto odpadních vod pomocí fosfoniových solí. Fosfoniová sůl v kombinaci s koagulačním činidlem způsobí vysrážení zbytků reaktivního azobarviva a tyto zbytky byly následně odděleny filtrací. Celkem bylo provedeno během jedenácti dní téměř 60 experimentů, na konci kterých se účinnost separace barviv vyhodnocovala na základě srovnání absorbance, chemické spotřeby kyslíku a obsahu fosforu ve vodách před a po separaci barviv. K vysrážení jednotlivých barviv bylo otestováno celkem pět různých fosfoniových solí a dvě různá anorganická koagulační činidla. Cílem bylo najít nejúčinnější kombinaci fosfoniové soli a koagulačního činidla. Získané výsledky byly zpracovány do jednotlivých tabulek a následně vyhodnoceny. Na každé barvivo byla nalezena vhodná jedna, či dokonce dvě kombinace fosfoniové soli a koagulačního činidla. Díky vysokému počtu experimentů se mi podařilo stanovit více účinných kombinací, nicméně jako nejúčinnější se ukázala

kombinace fosfoniové soli $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCl}$ (tributilhexadecilfosfonium chlorid) a koagulačního činidla $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (síranu železitého). Tato kombinace se prokázala jako účinná u všech tří barviv a jako absolutně nejúčinnější u Reactive Red RR120 a Cibacron Brilliant Yellow 3G-P. Jako další účinná kombinace, která se osvědčila, byla kombinace tributiltetradecilfosfonium chloridu a síran železitého u barviva Ostazinová žluť H-R.

Závěr

V této práci jsem se zabýval možností čištění odpadních vod od reaktivních azobarviv, která se používají v průmyslu k barvení například bavlny. K vyčištění takovýchto vod jsem používal anorganická koagulační činidla, kvartérní fosfoniové soli a kombinaci fosfoniových solí a anorganických koagulačních činidel. V rámci prováděných experimentů jsem ověřil účinnosti odstranění tří druhů reaktivních kyselých barviv a následných produktů jejich hydrolyzy. Pro posuzování účinnosti odstraňování organického znečištění vod jsem používal hodnocení kvality vod na základě naměřených absorbancí před a po provedeném procesu odstraňování a dále na základě stanovení parametru chemické spotřeby kyslíku chromanovou stanovované pomocí kyvetových testů a vyhodnocením obsahu fosforu ve vodách vystupujících z procesu čištění vod. V rámci této práce se mi podařilo najít vždy účinné kombinace fosfoniové soli tributylhexadecylfosfonium chloridu a koagulačního činidla síranu železitého nebo hlinitého, které spolehlivě odstraňovaly studovaná azobarviva z modelové odpadní vody. Tato metoda by mohla mít praktické využití v dnešním moderní technologii čištění odpadních vod z výroby a aplikace barviv. Mnou ověřená metoda umožňuje separaci barviv z vod do té míry, že výsledkem tohoto procesu je odbarvená voda, která již pro odbarvení nevyžaduje následné nákladné a technologicky náročné odbarvení aplikací aktivního uhlí. Navíc je při tomto postupu produkováno mnohem méně odpadu kontaminového barvivy než při aplikaci aktivního uhlí.

Prameny a literatura.

Absorbance. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2018-02-25]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Absorbance>

Azobarviva. *Http://canov.jergym.cz* [online]. Česká Republika: canov.jergym, 2003 [cit. 2018-02-25]. Dostupné z: <http://canov.jergym.cz/barva/azo.html>

Azosloučenina. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2018-02-25]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Azoslou%C4%8Denina>

Červinka O., Dědek V., Ferles M.: *Organická chemie*, druhé přepracované vydání, SNTL, Praha

Diazotace. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2018-02-25]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Diazotace>

Dusikate-derivaty. *Http://e-chembook.eu/* [online]. [cit. 2018-02-25]. Dostupné z: <http://e-chembook.eu/cz/organicka-chemie/Dusikate-derivaty.pdf>

Filtrace. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2018-02-25]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Filtrace>

HONZA, Jaroslav a Aleš MAREČEK. *Chemie pro čtyřletá gymnázia*. 2. přeprac. vyd. Olomouc: Nakladatelství Olomouc, 1998. ISBN 80-7182-056-3

HONZA, Jaroslav a Aleš MAREČEK. *Chemie pro čtyřletá gymnázia*. 3. přeprac. vyd. Olomouc: Nakladatelství Olomouc, 2002. ISBN 80-7182-141-1.

Horst Tappe, Walter Helmling, Peter Mischke, Karl Rebsamen, Uwe Reiher, Werner Russ, Ludwig Schläfer and Petra Vermehren "Reactive Dyes" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2000, Wiley-VCH, Weinheim. doi:10.1002/14356007.a22_651

Hydrolýza. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2018-02-25]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Hydrol%C3%BDza>

Klaus Hunger, Peter Mischke, Wolfgang Rieper, Roderich Raue, Klaus Kunde, Aloys Engel "Azo Dyes" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005, Wiley-VCH, Weinheim. DOI:10.1002/14356007.a03_245.

Kopulace. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2018-02-25]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Kopulace_\(chemie\)](https://cs.wikipedia.org/wiki/Kopulace_(chemie))

KUBÁŇ, Vlastimil a Zdeněk VAVROUCH. *Stanovení anionogenních tenzidů ve vodách metodami extrakční spektrofotometrie a dvoufázové titrace iodnových asociátů*. Brno: Univerzita J.E. Purkyně, 1985. Folia Facultatis scientiarum naturalium Universitatis Purkynianae Brunensis

Lambert-Beerův zákon. *wikiskripta.eu* [online]. Praha: Wikiskripta, 2017 [cit. 2018-02-25]. Dostupné z: https://www.wikiskripta.eu/w/Lambert-Beer%C5%AFv_z%C3%A1kon

Organické látky ve vodě. *Věda je zábava* [online]. Olomouc: Univerzita Palackého [cit. 2018-03-04]. Dostupné z: http://vedajezabava.upol.cz/docs/voda_org_latky.pdf

Pospíšil a kol.: *Příručka textilního odborníka*, 2. část., SNTL Praha 1981, str. 925-1039 a 1169-1206

Reactive dye. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2018-02-25]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Reactive_dye

SOPKO, Bruno, Vít MÁDR a Jan NOVOTNÝ. *Technická fyzika I*. Ústí nad Labem: Univerzita J.E. Purkyně v Ústí nad Labem, 2012. ISBN 978-80-7414-531-5.

SOPKO, Bruno, Vít MÁDR a Jan NOVOTNÝ. *Technická fyzika II*. Ústí nad Labem: Univerzita J.E. Purkyně v Ústí nad Labem, 2012. ISBN 978-80-7414-532-2.

Spektrofotometrie. *.wikiskripta.eu* [online]. Praha: Wikiskripta, 2017 [cit. 2018-02-25]. Dostupné z: [https://www.wikiskripta.eu/w/Spektrofotometrie_\(2._LF_UK\)](https://www.wikiskripta.eu/w/Spektrofotometrie_(2._LF_UK))

ŠTÍPEK, Stanislav. *Stručná biochemie: Uchování a exprese genetické informace*. 1. vydání. Medprint, 1998. 92 s. s. 12–13. ISBN 80-902036-2-0

V. Novák, F. Rieger, K. Vavro: *Hydraulické pochody v chemickém a potravinářském průmyslu*, SNTL Praha 1989, ISBN 80-03-00144-7

VALENTA, Svatopluk, Olga HÁLOVÁ a Václav KOTRBA. *Technická fyzika*. 3., nezm. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1983

Zdroje obrázků

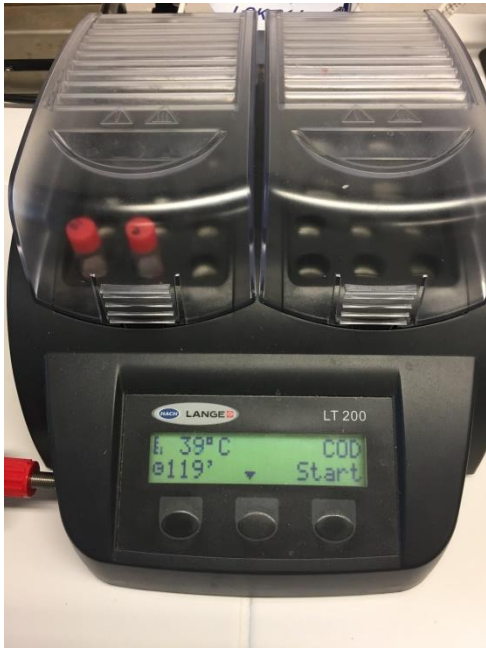
CANOV.JERGYM. <http://canov.jergym.cz/barva/azo/azo1.html> [online]. [cit. 25.2.2018]. Dostupný na WWW: https://www.google.cz/search?q=Diazotace&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjdi-r2wbfZAhWN6aQKHRA1BJUQ_AUICigB&biw=1366&bih=588#imgrc=fn1pFO2IfQiG6M:

KVASNICOVÁ. <http://slideplayer.cz/slide/4081560/> [online]. [cit. 25.2.2018]. Dostupný na WWW: https://www.google.cz/search?q=spektrofotometr&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiS9NXb9YzZAhXjLcAKHejbAyoQ_AUICigB&biw=1366&bih=588#imgrc=Zf5KLLmTYpoV2M

PEDAGOGICKÁ FAKULTA MASARYKOVY UNIVERZITY, KATEDRA CHEMIE. http://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/labtech/pages/filtrace_op.html [online]. [cit. 25.2.2018]. Dostupný na WWW: https://www.google.cz/imgres?imgurl=http://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/labtech/images/operace/filtrak4.jpg&imgrefurl=http://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/labtech/pages/filtrace_op.html&h=400&w=600&tbnid=s4FnbWa228RonM:&tbnh=140&tbnw=211&usg=__kVVTZhM_gQBbJZWla9-YpwvD2hQ%3D&vet=10ahUKEwiA76ys8YvZAhUQKVAKHc2SDyMQ9QEILDAA.i&docid=HIGFWjI44ZdLdM&sa=X&ved=0ahUKEwiA76ys8YvZAhUQKVAKHc2SDyMQ9QEILDAA

VERKON. <https://www.verkon.cz/spektrofotometry/> [online]. [cit. 25.2.2018]. Dostupný na WWW: https://www.google.cz/search?q=spektrofotometr&tbn=isch&source=iu&ictx=1&fir=r0Z2CSberbBTIM%253A%252CW84yaEtNTaJuSM%252C_&usg=__NUHKV7RiVmjNfTNfOICLPrvn4IE%3D&sa=X&ved=0ahUKEwjrzKDF9YzZAhVIJcAKHS8GCVkQ9QEIPDAE#imgrc=r0Z2CSberbBTIM

Přílohy



Obrázek 13 mineralizační box



Obrázek 14 Kvyety s předem připraveným roztokem



Obrázek 15 Filtrace v laboratoři