

МЕТОД ЗА ПРЕЧИСТВАНЕ НА МОДЕЛЕН ВОДЕН РАЗТВОР ОТ ОЦВЕТИТЕЛ КОНГО ЧЕРВЕНО ЧРЕЗ ХИТОЗАН

Диляна Звездова, Ангел Звездов*

8010 Бургас, България, Университет "Проф. д-р Асен Златаров"; катедра "Органична химия"; *катедра "Технология на водата"

A PURIFICATION METHOD BY CHITOSAN HYDROBEADS FOR CONGO RED REMOVAL FROM A MODEL AQUEOUS SOLUTION

Dilyana Zvezdova, Angel Zvezdov*

Prof. Assen Zlatarov University, Prof. Jakimov str.1, 8010 Burgas, Bulgaria, Department of Organic chemistry, * Department of water treatment technology

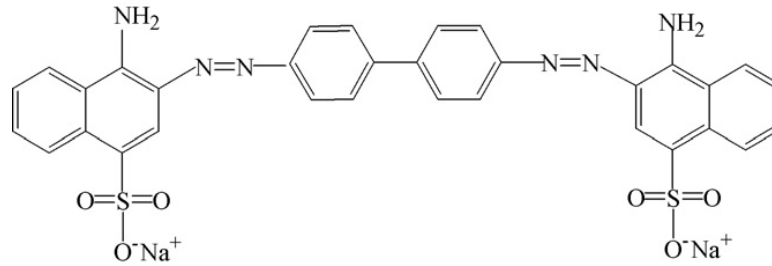
ABSTRACT

The process of sorption is being increasingly used for ecofriendly and economic remediation of textile dye effluents. The present model study deals with the coagulation and adsorption method of anionic dye (Congo Red) removal, from model colored water using conditioned chitosan hydro-beads. Conditioning experiments the pH sensitivity maintained between 4÷8.5. The maximum sorption capacity of the beads was near pH=8. To understand the chemico-physical characteristics of the adsorption process we studied, behavior of the batch system. It was observed that temperature and pH played a significant role in the process. The processes observed were parallel coagulation and adsorption on chitosan hydrobeads and on the flocules obtained. Actually the dye concentration in the water treated was reduced approximately 46 times for a rather short period of 20 minutes. It is a very positive technological efficiency.

Key words: Anionic dye, Chitosan beads, Congo red, Adsorption, Coagulation

ВЪВЕДЕНИЕ

Голяма част от промишлените производства създават оцветени индустриални отпадни води, съдържащи различни видове багрилни компоненти и пигменти, които те изхвърлят в природните водоеми [1]. Основната част от тези багрила и пигменти са токсични и имат карциногенни и мутагенни влияния, с които въздействат на биоорганизмите и хората [2, 5, 6]. Така оцветените отпадни водни потоци следва да бъдат адекватно обработвани преди тяхното извеждане в околната среда. Багрилата най-често трудно се поддават за разграждане и обезвреждане чрез процесите на биоразграждане и / или фоторазграждане, поради което в процесите на технологичната пречиствателна обработка на отпадните води се появяват редица технологични проблеми. При третирането на такива води са прилагани редица от най-често използваните технологични методи и технически средства: биологична обработка; коагулация; флотация; окисление; озониране; нанофилтрация и др. [1, 3, 4]. Следва да отбележим обаче, че адсорбционните технологични методи са едни от най-ефективните, притежаващи предимствата на високата крайна качествена ефективност и отсъствие на каквито и да са опасни съпродукти при обработването на отпадните водни обеми [7]. Приложението на хитозанови продукти за обработка на отпадъчни води придобива особено значение в последните години. Разработването на полимерни матрици за сорбционни материали на основата на хитозан е бързо разширяваща се област в науката за адсорбцията. Целта на настоящата разработка е да се изследва технологичен метод за пречистване на воден разтвор от конго червено (фиг. 1) при приложение на хитозан, и неговите коагулационна и адсорбционна способност, както и да се определи влиянието на рН върху самия процес.



Фиг.1 Структурна формула на конго червено (молекулна формула: $C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$).

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Приготвяне на хитозанови гранули

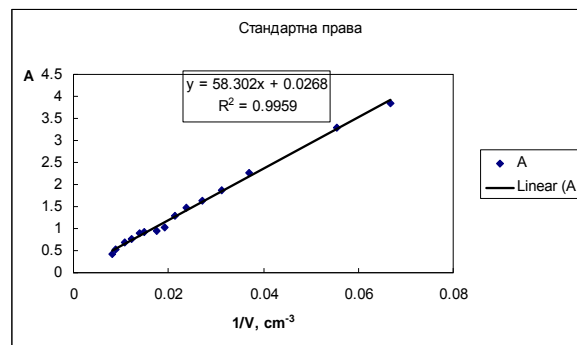
Хитозан от раци (2 g) се разтваря в 100 mL 0.5%-ен разтвор на оцетна киселина. Пригответият разтвор се прикапва с помощта на спринцовка към 300 mL 10%-ен разтвор на пентанатриев трифосфат при слабо разбъркване и се оставя да престои 4 часа при стайна температура. Получените хитозанови гранули се филтруват и промиват с дейонизирана вода до неутрална реакция. Съхраняват се в хладилник при температура 4 °C.

Измерване концентрацията на азобагрила в разтвор на хитозан чрез светлинна абсорбция

Претеглят се 0.05 ± 0.0001 g хитозан от раци и се разтварят в 50 cm^3 0.5%-ен разтвор на оцетна киселина. Разтворът се поставя в реактор, темперира се при 30 °C, след което към него се прибавя разтвор на багрилото конго червено. Реакционната смес се разбърква при 30 °C в продължение на 1 час. През определени интервали от време се отмерват проби, за да се определи промяната в светлинната абсорбция на разтвора. Измерването се извършва чрез Spectrophotometer S-20 (Germany) при дължина на вълната $\lambda = 500 \text{ nm}$. Промяната в концентрацията на багрилото в хода на експеримента се определя въз основа на предварително построени калибровъчни прави.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

При провеждане на експериментално обезцветяване на воден разтвор от багрилото конго червено в лабораторни условия е осъществен процес на коагулационно образуване на флокули и адсорбция в статични условия (batch process). През определени интервали от време се отмерват проби за фотоколориметрично определяне на абсорбцията на светлинен поток преминаващ през цветния разтвор. Посредством използване на калибровъчна права е определена концентрацията на багрилото (фиг. 2). Промяната на абсорбцията на светлината, респективно концентрацията на багрилото в разтвора в зависимост от времето са представени в таблица 1.

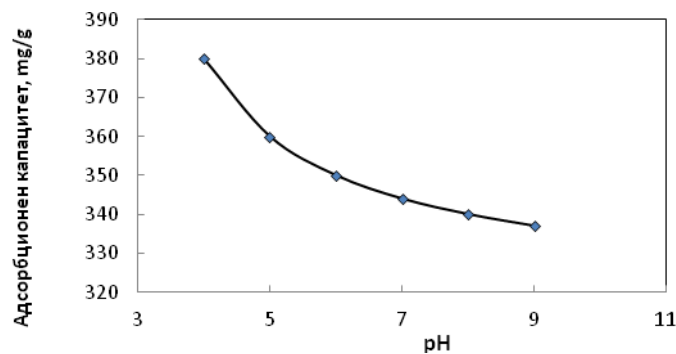


Фигура 2. Стандартна права на воден разтвор на конго червено

Таблица 1. Резултати за пречистване на воден разтвор от конго червено чрез хитозанови гранули в статични условия

Време (мин.)	Абсорбция на светлина (A)	Концентрация (mg/ml)
0	0.913	50.00
20	0.020	1.09
40	0.020	1.09

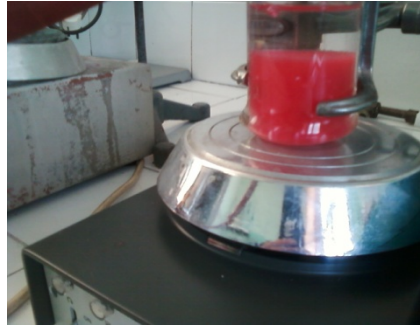
Изследвано е влиянието на рН стойностите на обработвания разтвор от багрилото конго червено върху пречиствателния ефект чрез определяне на адсорбционния капацитет. Наблюдава се незначително понижение за адсорбционния капацитет на адсорбента с увеличаване стойностите на рН от 4.0 до 9 (фиг. 3). Следва да отбележим, че при стойност на рН=2, разтворимостта на конго червено е твърде малка. Това понижение на пречиствателния ефект и адсорбционната способност може да се обясни с хидратната обвивка между анионната част (сулфонилните групи) от багрилните молекули и наличието на хидроксилни аниони при стойности на рН в алкалната област.

**Фиг.3.** Влияние на стойността на рН върху адсорбционния капацитет на хитозан спрямо конго червено при пречиствателните експерименти за рН област 4.0–9; температура 30 °С; равновесно време 20 min.

След смесване на хитозановите гранули с разреден разтвор на багрилото и при определено време на контакт, при зададената температура, обороти на разбъркване, концентрации на отделните компоненти, рН и др. е установено обособяването на две открояващо се разделени фази в системата (фиг. 4):

- шламова фаза от флокули, в която е диспергиран използвания гранулиран адсорбент (хитозан), с цвета на отстраняваното багрило, утаена като долен добре обособен слой;
- горен слой от добре избистрена водна фаза, която може да се отвежда като пречистена обезцветена вода чрез отдекантиране.

С цел изясняване ролята на адсорбента (хитозан) е проведен сравнителен експеримент при смесване само на пентанатриев трифосфат с разтвор на конго червено със същата концентрация в статични условия и при аналогични параметри. На фиг. 5 е показана реакционната смес, в която не се регистрира флокулообразуване и разслояване в продължение на 24 часа.



Фигура 4. Експериментална система за коагулационно флокулообразуване и адсорбция на конго червено върху хитозанови гранули, получени в присъствие на пентанатриев трифосфат

Предполагаемият механизъм за обезцветяване на оцветената с посоченото по-горе багрило вода в присъствие на хитозан може да бъде коментиран както следва. Би могло да се приеме, че при този експериментален метод се наблюдават два паралелно протичащи процеса: образуване и утаяване на неразтворими флокули и адсорбция на багрилото върху тях, т.е. осъществява се първичен обемно-коагулационен процес, предизвикван от присъствието на флокулант флокулообразовател (хитозан) и последващ го адсорбционен процес. Известно е, че коагулационният процес представлява нарушаване агрегативната устойчивост на дадена воднодисперсна система, при която диспергираните във водата неводни компоненти се уедряват, като образуват по-големи флокули, склонни към седиментация в съответния воден обем (т.нар. обемна седиментационна коагулация) [9].



Фигура 5. Експериментална система за изследване поведението на смес от разтвор на конго червено с пентанатриев трифосфат в отсъствие на хитозанови гранули

Тя може да се осъществи, ако във воднодисперсната система се дозира подходяща сол (коагулант), която след хидролиза образува съединения с малко произведение на разтворимост. Това води до образуване на парцалеста шламова утайка, която може да се отведе от долната част на коагулационния съд (реактор-утаител), а от горната му част чрез подходящи системи (улеи) да се отдекантира избистрената обработваема вода-продукт. В конкретния случай процесът не е типично коагулационен, поради отсъствието на сол коагулант. Аналогичен ефект обаче може да се получи, ако в замърсената вода се дозира директно флокулант с подходяща за целта дисоциация, при която се генерира съответен полийон с противоположен на замърсителя заряд. В промишлената практика реално намират приложение два основни вида флокуланти [9]:

- катионен тип т.е. тези, при които големият йон от дисоциацията е поликатион;
- анионен тип т.е. тези, при които големият йон от дисоциацията е полианион.

При описания по-горе експеримент за обезцветяване на вода се наблюдава първия вариант на обемно коагулационно избистряне на водата. Дозираният във водата природен биополимер (хитозан) в кисела среда се отнася като дисоциирана амониева сол на поликатион и компенсиращ заряд анион, т.е. той генерира поликатион с положителен заряд (това е

аналогичен на т.нар. катионен тип флокулант). Багрилото (конго червено) се дисоциира на катиони и отрицателно заредени сулфонатни полианиони. Въз основа на взаимното електро-статично привличане на поликатионната форма на хитозана и сулфонатните полианиони на багрилото се обособяват флокулите и се образува парцалеста утайка (Фиг. 3). Част от молекулите и/или йоните на багрилото се адсорбират както върху повърхността на дозирания биополимерен адсорбент (хитозан), така и върху образуващата се парцалеста неразтворима утайка. Предполагаемият механизъм на адсорбционния процес в случая вероятно е комбиниран. Част от багрилото се адсорбира чрез процес на физическа адсорбция върху специфичната повърхност на адсорбента, а на флокулите По-голямото адсорбирано количество обаче вероятно се дължи и на процеси от хемосорбционно задържане върху повърхността на адсорбента, поради наличните в нея амониеви катиони. Измерената абсорбция на светлината на изходния воден разтвор на конго червено е 0.913, а абсорбцията на светлината на отдекантираната пречистена вода е 0.020, т.е. тя е около 46 пъти по-малка от тази на суровата необезцветена проба. Следователно имаме едно значително пречистване на обработения по този метод оцветен моделен воден разтвор от конго ред. При това, високата степен на пречистване на водния разтвор на багрилото се постига за много кратко време (20 min), което е един твърде позитивен техникоикономически процес.

ИЗВОДИ

Изследван е технологичен метод за очистване на оцветени водни разтвори чрез паралелна коагулация и адсорбция на багрилото конго червено в присъствие на неомрежени гранули от хитозан. Отражено е влиянието на основните параметри, в условията на работа, използвани при изследваните (“batch”) процеси върху процеса на очистването. Предположено е, че пречиствателният процес протича като комбиниран обемнокоагулационен и адсорбционен метод. Той включва няколко вида процеси, а именно: образуване на коагулационни флокули; хемосорбция на багрилото върху поликатионните центрове на хитозана и процеси на физическа адсорбция върху специфичната повърхност на адсорбента и образуващия се коагулационен шлам. Достигната е висока степен на пречистване на водния разтвор на багрилото за кратко време (20 min), което е твърде изгоден техникоикономически метод за водопречиствателната практика.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chakraborty S., Purkait M., DasGupta S., Basu J., 2003. Nanofiltration of textile plant effluent for color removal and reduction in COD, *Sep. Purif. Technol.*, **31** (2), 141–151
2. Dutta P., 1994. An overview of textile pollution and its remedy, *Indian J. Environ. Prot.*, **14** (6), 443–446
3. Ho Y., McKay G., 1998. A Two-Stage Batch Sorption Optimized Design For Dye Removal To Minimize Contact Time, *Trans IChemE*, **76**, Part B, 313–318
4. Malik P., Sanyal S., 2004. Kinetics of decolourisation of azo dyes in wastewater by UV/H₂O₂ process, *Sep. Purif. Technol.*, **36** (3), 167–175
5. McKay G., Otterburn M., Aga D., 1985. Fullers earth and fired clay as adsorbent for dye stuffs. Equilibrium and rate constants, *Water Air Soil Pollut.*, **24**, 307–322
6. Namasivayam C., Yamuna R., 1992. Removal of Congo Red from aqueous solutions by biogas waste slurry, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **53** (22), 153–157
7. Nozaki K., Hai Beh C., Mizuno M., Isobe T., Shiroishi M., Kanda T., Amano Y., 2008. Screening and Investigation of Dye Decolorization Activities of Basidiomycetes, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **105**, 1, 69–72
8. Sivraj R., Namasivayam C., Kadirvelu K., 2001. Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solution, *Waste Manage.*, **21** (1), 105–110
9. Добревски И., 1991. Технология на водата – част I, Техника