

Fenntartható eljárások fejlesztése színes textilipari szennyvizek ártalmatlanítására^{*)}

Nagy Henrietta Judit^a, Órsi Kálmán^a, Varga Mihály Levente^a, Orbánné Piskó Ágota^a, Tóth Árpád^b, Rusznák István^a, Sallay Péter^a, Víg András^a

^aBudapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szerves Kémia és Technológia Tanszék,

^bClaret Bt., Tanakajd

Kulcsszavak: Környezetvédelem, Szennyvíztisztítás, Drimaren színezékek, Kukurbiturilok, Kukurbiturilos komplexképzés, Textilipar

BEVEZETÉS

Az Európai Unió környezetvédelmi előírásai a legszigorúbbak közé tartoznak a világon. Felmérések alapján az Unió állampolgárok az ivóvizek minőségének megőrzését és a vegyi anyagok környezetre gyakorolt hatásának csökkentését tartják a környezetvédelem legfontosabb feladatainak [1].

A textilipari eljárások alkalmazása során keletkező szennyvizek károsanyag-tartalmának (színezékek, mosószerek, elektrolitok stb.) megfelelő ártalmatlanítása rendkívül fontos a fenntartható fejlődés érdekében.

Az elmúlt 10 év során a BME Szerves Kémia és Technológia Tanszékén számos, a színezési eljárások során keletkező szennyvíz kezelésére alkalmazható kémiai, illetve biológiai módszert vizsgáltunk [2,3].

Cikkünkben bemutatjuk *Drimaren* színezékek környezeti hatásának szoftveres analizisét, valamint kukurbiturilok segítségével távolítottuk el vizes oldatból random-metilezett β -ciklodextrinnel oldhatóvá tett diszperziós színezékeket. Munkánk célja az volt, hogy számítógépes program segítségével előre megtervezzük színezési technológiák környezetterhelését, valamint, hogy bemutassunk egy kutatási fázisban lévő módszert a már szennyvízbe került diszperziós színezékek kémiai ártalmatlanítására. Az utóbbi esetben az alkalmazott komplexképző regenerálása még megoldatlan, a technológia kidolgozása folyamatban van.

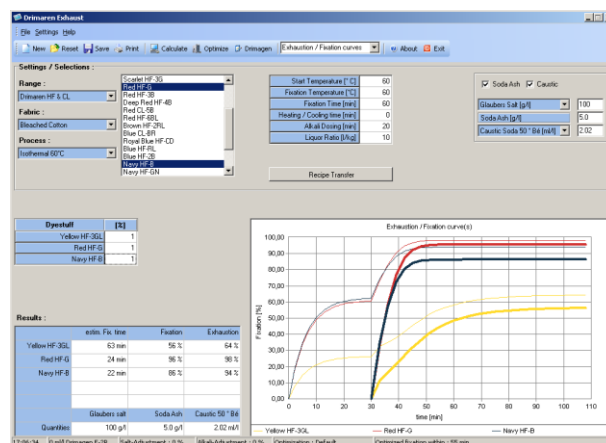
1. A Drimaren színezékek környezeti hatásának szoftveres analizise

1.1. A vizsgált színezékek

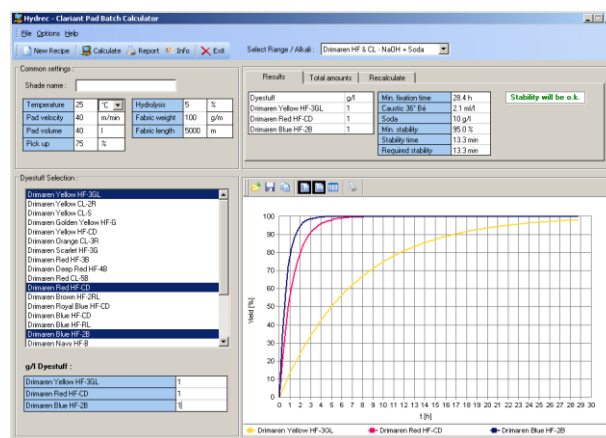
A Clariant cég által forgalmazott *Drimaren* reaktív színezékek „K”- (reaktív csoport: triklór-pirimidin), „CL”- (vinil-szulfon illetve fluor lehasadó csoport reaktív csoportként), valamint „HF”- (reaktív csoportok: triklór-pirimidin és vinil-szulfon) családjának egyes színezékegyedek vizsgáltuk. A „K” színezékcsoport monofunkciós reaktív színezékeket tartalmaz, a „HF”, illetve „CL” csoportban pedig a Clariant újabb fejlesztésű bifunkciós színezékei vannak.

A dokumentációk szerint a „K”, a „CL” valamint a „HF” színezékek kovalensen kapcsolódnak a cellulóz-alapú szálanyagokhoz és alkalmazhatóak kihúzatásos és telítési eljárásokban is. Nagy reaktivitásúak, hidegen színező eljárásokban használhatók.

A „K” színezékek leírása szerint a halvány és közepes színek esetén a Yellow K-2R jelű– Red K-4BL jelű–



a) Clariant „Exhaust” program



b) Clariant „Pad-Batch” Calculator program

1. ábra. Clariant „Exhaust” és „Pad-Batch” program [4,5]

Blue K-2RL jelű színezékhármas használata ajánlott. A mély színekre pedig a Yellow K-2R – Red K-8B – Navy K-BNN kombináció a legjobb. A „CL”, valamint a „HF”-család alkalmazásakor halvány és közepes színekhez a Yellow CL-2R – Red CL-5B – Blue HF-RL megoldás a gazdaságos, míg mély árnyalatokra a Yellow CL-2R – Red HF-3B, CL-5B – Navy HF-GN, HF-B variáció javasolt [4].

1.2. Elemzési módszerek

1.2.1. A Clariant színezés optimáló programja

A színezési kísérleteket a Clariant cég szoftverével szimuláltuk (1. ábra). A program a *Drimaren* színezékek minőségi jellemzői és a színezés technológiai paramétere között létesít kapcsolatot. A program működésének alapját elvégzett színezési kísérletek képezik, amelyek-

^{*)} Lektorált cikk. Az IFATCC XXIV. kongresszusán elhangzott előadás kivonata.

Adatok

Kihúzásos Technológia

Kifestés

Yellow K-2R 1 %

0 %

0 %

Megkötődés

Yellow K-2R 80 %

0 %

0 %

Áru tömege 100 kg

Fürdőarány 10 -

Öblítés 5 x/fa

NaCl 50 g/l

Na2CO3 5 g/l

NaOH 36%Bé 0 g/l

Szennyvíz

Mennyiség 6,0 m3

Öbl. nélkül 1,0 m3

pH 10,82

	Tömeg (kg)	Konc. (g/l)
Színezék	0,2	0,033
NaCl	50,0	8,333
NaOH	0,0	0,0
Na2CO3	5,0	0,833

	Érték (mg/l)	Hat.é. (mg/l)
KOI-k	30	280
BOI5	-0	40
Szulfát	-0	400
Só a fürdőből	8333	8000
Semleg.-ből	911	
Összes Só	9244	

Számol Kilep

2. ábra. Program Delphi programnyelven a szennyvíz-jellemzők számításához

ben az egyes színezékegyedek megkötődését vizsgálták adott szálasanyagon, adott technológiai paraméterek mellett.

1.2.2. Szennyvíz-elemző program

A Clariant „Exhaust” és „Pad-Batch” programok (1. ábra) a színezés optimális körülményeinek meghatározásában segítettek. A környezetvédelmi elemzésekhez azonban fontos az egyes színezési technológiákhoz tartozó környezetterhelés ismerete is. Ezért készítettünk egy olyan programot, amely a színezés technológiai paramétereiből kiszámíthatja a képződő szennyvíz jellemzőit [5]. A program nyelve: *Embarcadero Delphi*.

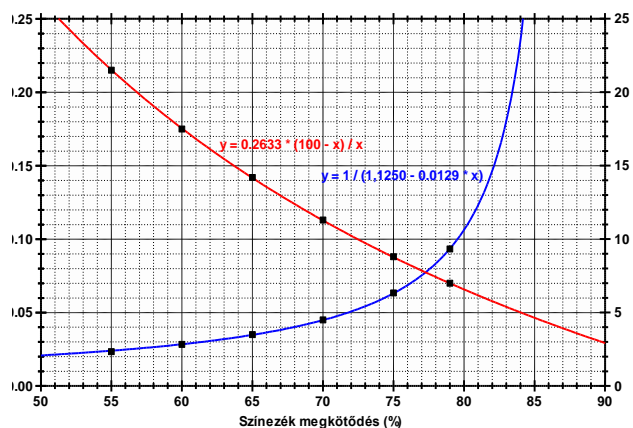
A vizsgált szennyvíz-jellemzői:

- a keletkező szennyvíz mennyisége (öblítővízzel/nélkül) [m³],
- pH,
- színezék koncentráció [g/l],
- elektrolit koncentráció [g/l],
- alkália koncentráció [g/l],
- kémiai oxigénigény (KOI) [mg/l],
- biokémiai oxigénigény (BOI₅) [mg/l],
- összes só-tartalom [mg/l],
- szulfát-tartalom [mg/l] [5].

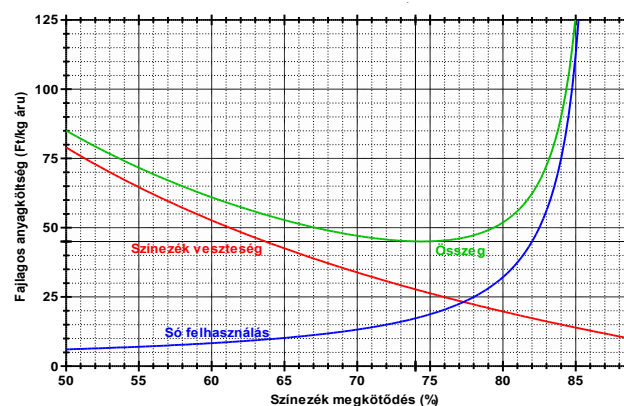
Az elkészített program a 2. ábrán látható. A beadandó paraméterek az alkalmazott technológia, a használt színezék(ek), az egyes színezékek megkötődés értékei (amelyeket a Clariant programokkal kapunk meg), a textília tömege, adalékanyag mennyiségek, egyéb paraméterek (fürdőarány, kipréselés mértéke).

1.3. Eredmények és értékelésük

Vizsgáltuk a kihúzatásos és a hideg-pihentetéses technológia megvalósítási lehetőségeit, azok környezetterhelését, valamint a környezetvédelmi költségeket. Az egyes színezékegyedre vonatkozóan három színmélység (*Standard Depth*(SD) = 1/1, 1/3, 1/9) esetén vizsgáltuk



3. ábra. A Drimaren Yellow K-2R színezék szennyvízterhelése a megkötődés függvényében, SD 1/1



4. ábra. A Drimaren Yellow K-2R színezék költségigénye a megkötődés függvényében, SD 1/1

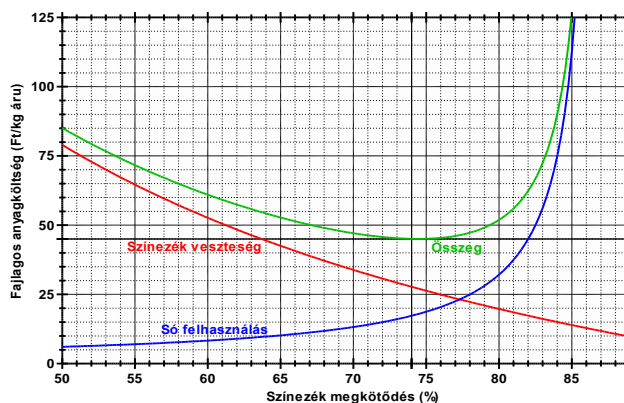
az eljárások környezetterhelését. Az elemzés menetét a Drimaren Yellow K-2R, színezék példáján mutatjuk be kihúzatásos technológia alkalmazásakor [6].

Függvények segítségével kiszámítható az optimális színezék megkötődés, amiből a megkötődés-sókoncentráció összefüggés segítségével kiszámítható az optimális sóigény. Az optimalizálás jelentheti a költségek, vagy a káros anyag kibocsátás minimalizálását (3. ábra).

A Yellow K-2R színezék használatakor SD 1/1-es színmélység esetén gazdaságossági vonatkozásban az bizonyult a legjobb megoldásnak, ha a színező oldat 34,6 g/l koncentrációban tartalmaz nátrium-kloridot (4. ábra). Ekkor $158/74 = 2,14$ %-os a kifestés és a teljes anyagköltség 124 Ft/kg.

Környezetvédelmi szempontból az a legjobb megoldás az, amikor mind a színezék, mind a só mennyisége minimális a szennyvízben. A minimalizáláshoz a kibocsátási határértékeket használtuk fel (5. ábra). (A szennyvíz só-, illetve színezéktartalmát ez esetben a határértékek százalékában fejeztük ki.) A színezék esetén a koncentrációval egyenes arányban lévő kémiai oxigénigényt (KOI) használtuk. A határértékek a következők: összes só: 8000 mg/l, KOI: 280 mg/l.

Az 5. ábrán látható, hogy az optimális megkötődés 66 %. Ennél a megkötődésnél az átlagos szennyvízterhelés 45 %, míg a Clariant-programban javasolt technológia szerinti 79 %-os megkötődés esetén ez az érték 72 %. Az anyagköltség (színezék veszteség + só) 66 %-os megkötődésnél 52 Ft/kg textília, ami csak 2 Ft-tal több a 79 %-os megkötődés esetén felmerülő anyagköltség-



5. ábra. A Drimaren Yellow K-2R színezék környezetterhelése a határértékek százalékában kifejezve, a megkötődés függvényében, SD 1/1

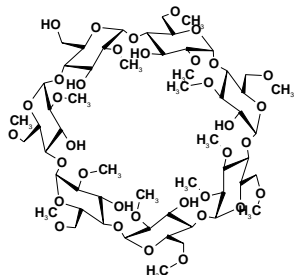
nél. A diagramról az is látható, hogy 78 % feletti megkötődés esetén az összes sóra vonatkozó határérték nem teljesíthető.

Az eredményeket összegezve tehát a legkisebb „költségűhöz” képest a „leginkább környezetbarát” megoldás 7 forinttal kerül több (+5 %), azonban a környezetterhelés 27 %-kal kisebb az utóbbi megoldásban!

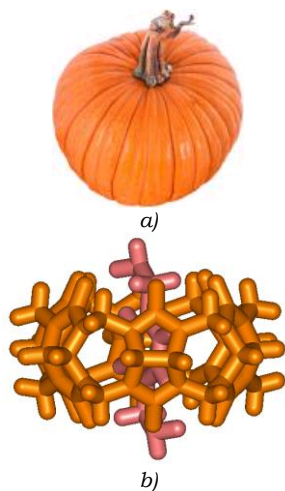
Hasonló eredményekre jutottunk az SD=1/3-as és az SD=1/9-es színmélységű szimuláció esetén is.

2. Diszperziós színezékek eltávolítása a szennyvízből kukurbiturilokkal

Kémiai szennyvíztisztítási módszerünkhöz kukurbiturilokat használtunk [7] (7. és 8. ábra).



6. ábra: RAMEB (az üreg belső átmérője: 0,6-0,65nm) [8]



7. ábra. A kukurbiturilok szerkezete
a) Cucurbita pepo,
b) Kukurbituril

2.1. Anyagok

2.1.1. Inklúziós komplexképzők

A felhasznált random-metilézett β -ciklodextrin (RAMEB) a Cyclolab Ltd. (Budapest) ajándéka.

A kukurbiturilok makrociklusos molekulák, amelyek glükoluril egységekből épülnek fel (6. ábra). A monomer egységeket metilénhidak kapcsolják össze [9]. A molekulacsalád a nevét a sütőtökről (cucurbita) kapta (7. ábra). A kukurbiturilokat Buschman [8] és Bechrend [9] módszere szerint állítottuk elő (8. ábra).

2.1.2. Diszperziós színezékek

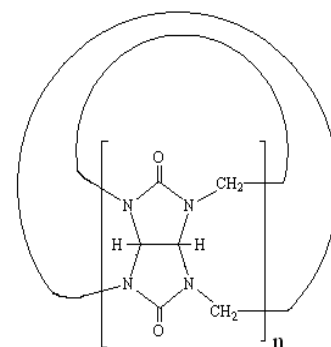
A vízben kismértékben oldódó diszperziós színezékeket 30 g/l RAMEB segítségével vittük oldatba. 10 ml

desztillált vízben $1,44 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ narancs, $3,94 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ sárga és $1,33 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ piros színezéket oldottunk fel 80 °C-on 4 óra kevertetéssel [12]. A RAMEB-bel készült színezékoldatokat két részre osztottuk. Az oldatok egyik feléhez egyenként 10^{-4} mol/dm³ CU[6]-ot, másik részéhez 10^{-4} mol/dm³ CU[8]-at adagoltunk.

Az így készült diszperziókat 4 napig szobahőmérsékleten kevertettük. Ezt követően a szuszpenziókat szűrtük és a színezékek abszorpciáját/koncentrációját UV-VIS spektrofotométeren meghatároztuk [12,13].

2.2. Komplex képzés

A vízben kismértékben oldódó diszperziós színezékeket 30 g/l RAMEB segítségével vittük oldatba. 10 ml desztillált vízben $1,44 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ narancs, $3,94 \cdot 10^{-4}$

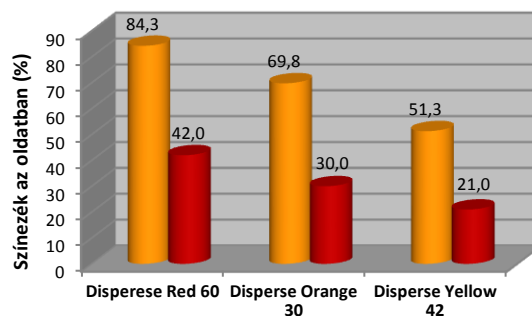


8. ábra: Kukurbituril (CU[6] n=6, CU[8] n=8) (az üreg belső átmérője CU[6]: 0,39 nm és CU[8]: 0,69 nm [10, 11])

I. táblázat. Diszperziós színezékek

Sorszám	Színezéknev	Color Index (C.I.) név / C.I. szerkezet	Szerkezet	Színezékcsoport		Molekulatömeg [g/mol]
				Szerkezet szerint	Felhasználás szerint	
1.	Diszperziós narancs	C.I. Disperse Orange 30 / 11119		monoazo	diszperziós	379
2.	Diszperziós sárga	C.I. Disperse Yellow 42 / 10338		nitro	diszperziós	324
3.	Diszperziós piros	C.I. Disperse Red 60 / 60756		antrakinoid	diszperziós	331

mol/dm³ sárga és $1,33 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ piros színezéket oldottunk fel 80 °C-on 4 óra kevertetéssel [12]. A RAMEB-bel készült színezékoldatokat két részre osztottuk. Az oldatok egyik feléhez egyenként 10^{-4} mol/dm³ CU[6]-ot, másik részéhez 10^{-4} mol/dm³ CU[8]-at adagoltunk. Az így készült diszperziókat 4 napig szobahőmérsékleten kevertettük. Ezt követően a szuszpenziókat szűrtük és a színezékek abszorpciáját/koncentrációját UV-VIS spektrofotométeren meghatároztuk [12,13].



9. ábra. Az oldatban maradt diszperziós színezékek mennyisége CU[6]-tal (narancs), illetve CU[8]-cal (barna), komplexálva 4 nap múlva

2.3. Eredmények és értékelésük

A spektrofotometriás vizsgálatok alapján az oldatban maradt RAMEB-bel komplexált diszperziós színezékek mennyisége a CU[6]-tal, illetve a CU[8]-cal végzett kezelést követően a 9. ábra szerint alakult. Így tehát a piros színezék 84 illetve 42 %-a, a narancs színezék 70 illetve 39 %-a, valamint a sárga színezék 51 illetve 21 %-a maradt az oldatban. Vagyis a diszperziós piros, narancs és sárga RAMEB-es oldatokból a CU[6] egyenként rendre: 16, 30 és 49 %-ot, míg a CU[8] 58, 61 és 79 %-ot komplexált (9. ábra). A CU[8] jóval hatékonyabban komplexálja a színezékeket, mint a CU[6] [14].

Mi történik a lombikban, amikor hozzáadjuk a kukurbiturilokat a diszperziós színezékek RAMEB-es oldatához?

„Verseny” indul a két gazdamolekula (RAMEB és CU) között a színezékmolekulákért.

A komplexképzés hatásfoka nagymértékben függ a színezékek, valamint a komplexképző szerkezetétől (6., 8. ábra, I. táblázat).

Látható, hogy legjobban a Disperse Yellow 42-t sikerült komplexálni a RAMEB-es oldatból, tehát ez alkotja a CU[6]-tal és a CU[8]-cal a legstabilisabb komplexet, stabilabbat, mint a ciklodextrin. A Disperse Red 60 pedig a RAMEB-bel alkot erősebb komplexet. A hatás CU[6]-tal gyengébb, mint CU[8]-cal.

A textiliparban általánosan használt aktív szenes fizikai színezékeltávolítási eljárásen túlmenően a kukurbiturilos komplexképzés, mint kémiai módszer is eredményes lehet a szennyvíz színezéktartalmának csökkentésében.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki a Clariant AG. Swiss (Archroma) és a Claret Bt. cégeknek, hogy rendelkezésünkre bocsátották a Clariant „Exhaust” és „Pad-Batch” programokat, valamint a CYCLOLAB Ltd.-nek a szíves együttműködésért.

Irodalom

1. <http://europa.eu/> (Megtekintve: 2016-04-25)
2. Nagy H. J., Rusznák I., Sallay P., Vig A.: *Magyar Kémikusok Lapja* 63 (4), pp. 116-121, 2008.
3. Nagy H. J., Kristály E., Lele I., Lele M., Gere P., Rusznák I., Sallay P., Vig A.: *Magyar Kémikusok Lapja* 69 (3), pp. 70-73, 2014.
4. Clariant dyes - Internal reports 2010.
5. Őrsi Kálmán: Szakdolgozat, BME SZKT 2010.
6. Nagy H. J., Őrsi K., Orbánné Á., Tóth Á., Rusznák I., Sallay P., Vig A.: *Magyar Textiltechnika* 1, pp. 16-23, 2011.
7. Karcher S., Kornmüller A., Jekel M.: *Water Research* 35, pp. 3309-3316, 2001.
8. Buschmann H. J.; Schollmeyer E.: *Journal of Inclusion Phenomena* 29, pp. 167-174, 1997.
9. Behrend R.; Meyer E.; Rusche F.: *Liebigs Annalen Chemie* 339, pp. 1-137. 1905.
10. Lagona J., Mukhopadhyay P., Chakrabarti S., Isaacs L.: *Angewandte Chemie Int. Ed.* 44, pp. 4844-4870, 2005.
11. Assaf K.I., Nau W. M.: *Chemical Society Reviews* 44, pp. 394-418, 2015.
12. Nagy H. J., *CD News* 23(9), pp. 1-9. 2009.
13. Nagy H. J., Rusznák I., Sallay P., Vig A.: *Magyar Textiltechnika* 5, pp. 143-144., 2007.
14. Nagy H. J., Sallay P., Varga M. L., Rusznák I., Bakó P.: *Textile Research Journal* 79 (14), 1312-1318. 2009.