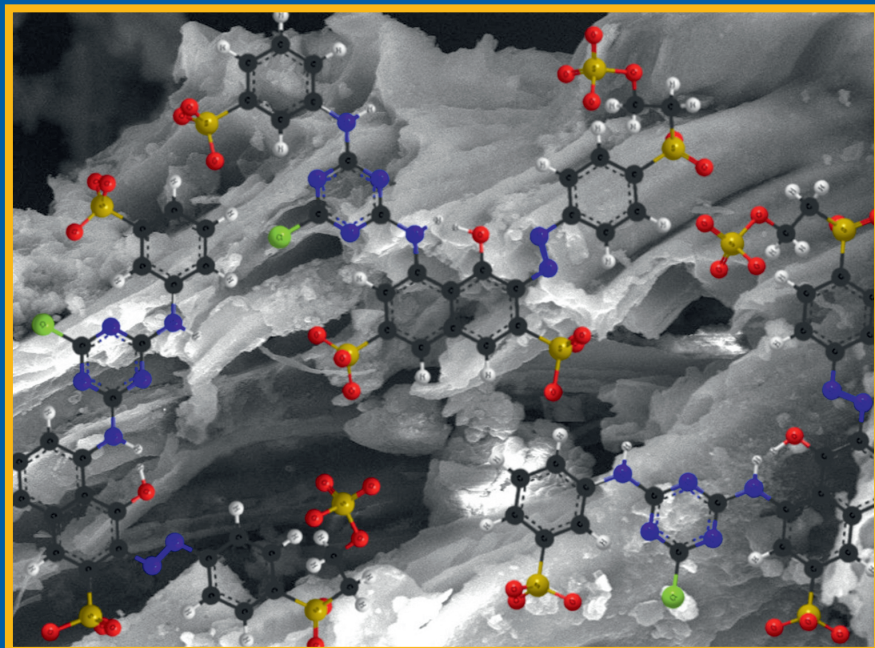




MONOGRAFIE KOMITETU INŻYNIERII ŚRODOWISKA

**POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

vol. 142



**ZDOLNOŚCI SORPCYJNE WYBRANYCH SUBSTANCJI  
BOGATYCH W MATERIEŃ ORGANICZNĄ  
W STOSUNKU DO BARWNIKÓW**

**Agnieszka Dzieniszewska, Joanna Kyzioł-Komosińska**

Zabrze 2018

ZDOLNOŚCI SORPCYJNE WYBRANYCH  
SUBSTANCJI BOGATYCH W MATERIEŃ  
ORGANICZNĄ W STOSUNKU  
DO BARWNIKÓW



**POLSKA AKADEMIA NAUK  
KOMITET INŻYNIERII ŚRODOWISKA**

**MONOGRAFIE**

**Nr 142**

**ZDOLNOŚCI SORPCYJNE WYBRANYCH  
SUBSTANCJI BOGATYCH W MATERIE  
ORGANICZNĄ W STOSUNKU  
DO BARWNIKÓW**

**Agnieszka Dzieniszewska, Joanna Kyzioł-Komosińska**

**Zabrze 2018**

**Recenzenci:**

prof. dr hab. inż. Wojciech Franus

dr hab. inż. Magdalena Wdowin, Prof. IGSMiE

**Komitet Redakcyjny:**

prof. Anna Anielak

prof. Kazimierz Banasik

prof. January Bień

prof. Ryszard Błażejowski

prof. Michał Bodzek

dr hab. inż. Marcin Chodak

prof. Wojciech Dąbrowski

prof. Marzenna Dudzińska

dr hab. inż. Katarzyna Ignatowicz

prof. Janusz Jeżowiecki

dr hab. inż. Katarzyna Juda-Rezler

dr hab. inż. Małgorzata Kabsch-Korbutowicz,

dr hab. inż. Piotr Koszelnik

prof. Mirosław Krzemieniewski

dr hab. inż. Izabela Majchrzak-Kucęba,

prof. Marian Mazur

prof. Korneliusz Miksch

dr hab. inż. Maciej Mrowiec

prof. Hanna Obarska-Pempkowiak

prof. Artur Pawłowski

prof. Lucjan Pawłowski

prof. Tadeusz Picuch

dr hab. inż. Bernard Quant

prof. Czesława Rosik-Dulewska

prof. Zofia Sadecka

prof. Marek Sozański

prof. Joanna Surmacz-Górska

prof. Kazimierz Szymański

prof. Józefa Wiater

prof. Tomasz Winnicki

prof. Mirosław Żukowski

© Komitet Inżynierii Środowiska

ISBN 978-83-63714-41-3

DRUK: Perfekta info Paweł Markisz, tel. 81 46 10 229

20-280 Lublin, ul. Doświadczalna 48

[www.perfekta.info.pl](http://www.perfekta.info.pl)

## Spis treści

Spis treści.....	5
1. Wprowadzenie .....	9
2. Ścieki przemysłowe z uwzględnieniem ścieków z procesów barwienia .....	13
2.1. Charakterystyka wybranych ścieków przemysłowych .....	14
2.2. Ścieki przemysłu włókienniczego, w tym pochodzące z procesu barwienia .....	15
3. Barwniki stosowane w przemyśle włókienniczym, ich charakterystyka i wpływ na środowisko wodne.....	19
3.1. Zależność barwy od struktury cząsteczek organicznych .....	19
3.1.1. Historyczne teorie barwności .....	19
3.1.2. Elektronowe reguły barwności związków organicznych .....	21
3.2. Identyfikacja barwników .....	23
3.3. Budowa i podział barwników organicznych.....	23
3.3.1. Klasyfikacja chemiczna barwników .....	23
3.3.2. Klasyfikacja techniczna barwników .....	25
3.4. Wpływ barwników na środowisko wodne i człowieka.....	28
4. Metody oczyszczania ścieków przemysłowych.....	31
4.1. Mechaniczne metody oczyszczania ścieków .....	32
4.2. Chemiczne metody oczyszczania ścieków .....	32
4.3. Fizykochemiczne metody oczyszczania ścieków .....	35
4.4. Biologiczne metody oczyszczania ścieków .....	37
4.5. Oczyszczanie ścieków zawierających barwniki .....	38
5. Procesy adsorpcji i wybrane adsorbenty.....	41
5.1. Ogólna charakterystyka procesu adsorpcji .....	41
5.2. Izotermy adsorpcji .....	42
5.3. Klasy izoterm.....	45
5.4. Kinetyka procesu adsorpcji .....	47
5.5. Mechanizmy wiązania zanieczyszczeń na powierzchni adsorbentów .....	49
5.6. Sorbenty stosowane w procesach usuwania zanieczyszczeń z wód i ścieków ...	52
5.6.1. Sorbenty organogeniczne .....	53
5.6.1.1. Torfy.....	54
5.6.1.2. Węgle brunatne i lignity .....	64
5.6.1.3. Komposty .....	69
5.7. Czynniki determinujące sorpcję .....	73
6. Badania zdolności sorpcyjnych wybranych materiałów bogatych w materię organiczną.....	75
6.1. Materiał do badań .....	75
6.1.1. Sorbenty .....	75
6.1.2. Barwniki.....	75

6.2. Metodyka badań .....	79
6.2.1. Oznaczenie właściwości wybranych sorbentów .....	79
6.2.2. Badania pojemności sorpcyjnej .....	81
6.3. Oszacowanie wartości parametrów w równaniach izoterm sorpcji .....	83
6.4. Badania kinetyki sorpcji .....	84
6.5. Wyniki badań.....	85
6.5.1. Właściwości badanych biolitów i kompostu .....	85
6.5.2. Pojemność sorpcyjna torfu, węgla brunatnego i kompostu w stosunku do wybranych barwników wyznaczona przy dawce sorbentu 50 g/dm <sup>3</sup> .....	89
6.5.2.1. Sorpcja barwników reaktywnych .....	89
6.5.2.2. Sorpcja barwników bezpośrednich .....	94
6.5.2.3. Sorpcja barwników kwasowych .....	97
6.5.3. Wpływ stężenia zawiesiny na proces sorpcji .....	102
6.5.3.1. Wpływ stężenia zawiesiny na proces sorpcji barwników reaktywnych .....	103
6.5.3.2. Wpływ stężenia zawiesiny na proces sorpcji barwników bezpśrednich.....	108
6.5.3.3. Wpływ stężenia zawiesiny na proces sorpcji barwników kwasowych ...	112
6.5.4. Wpływ substancji pomocniczych na proces sorpcji wybranych barwników reaktywnych i kwasowych na torfie .....	117
6.5.5. Wyznaczenie parametrów w równaniach izoterm sorpcji.....	124
6.5.5.1. Izotermy sorpcji barwników reaktywnych .....	124
6.5.5.2. Izotermy sorpcji barwników bezpośrednich .....	128
6.5.5.3. Izotermy sorpcji barwników kwasowych .....	131
6.5.5.4. Wpływ dawki sorbentu na izotermy sorpcji .....	136
6.5.5.5. Wpływ substancji pomocniczych na izotermy sorpcji .....	144
6.5.6. Oszacowanie wartości współczynników w równaniach kinetycznych .....	148
6.5.6.1. Kinetyka procesu sorpcji wybranych barwników na torfie .....	148
6.5.6.2. Wpływ stężenia początkowego barwników i dawki sorbentu na szybkość procesu sorpcji .....	152
6.5.6.3. Wpływ rodzaju sorbentu na kinetykę procesu sorpcji barwników .....	157
6.5.7. Usuwanie barwników z rzeczywistych ścieków włókienniczych .....	161
6.5.7.1. Materiał do badań .....	161
6.5.7.2. Metodyka badań .....	162
6.5.7.3. Wyniki badań .....	163
Wnioski .....	165
Bibliografia .....	167
Streszczenie .....	181
Abstract.....	183
Spis tabel.....	185
Spis rysunków .....	187
Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk .....	191

Badania prowadzono w ramach projektu MNiSW N523 3509 pt.  
*„Możliwości usuwania zanieczyszczeń organicznych, w szczególności  
barwników, ze ścieków metodami sorpcji na torfach i innych substancjach  
bogatych w materię organiczną”*,  
pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Joanny Kyzioł-Komosińskiej





## 1. Wprowadzenie

Szybki rozwój cywilizacji oraz wzrastające potrzeby społeczeństwa sprawiają, iż zwiększa się zużycie wody oraz generowana jest coraz większa ilość zanieczyszczeń, co niestety negatywnie odbija się na jakości środowiska wodno-glebowego. Jednocześnie wzrasta zapotrzebowanie na wodę o wysokiej jakości. Aspekty te w połączeniu z ciągle zaostrzającymi się przepisami dotyczącymi środowiska wodnego (Dyrektywa 2000/60/WE z dnia 23 października 2000 r. Dz. Urz. UE L 327) wymuszają konieczność opracowywania nowych, skuteczniejszych metod oczyszczania wód.

Jednym z głównych źródeł zanieczyszczeń są ścieki, które do środowiska trafiają zarówno z gospodarstw domowych, jak i z przemysłu. Te ostatnie są szczególnie uciążliwe, zwłaszcza że duża ich część trafia do zbiorników wodnych bezpośrednio z zakładów i fabryk. W 2016 roku w Polsce bezpośrednio do wód lub do ziemi odprowadzono 7605,4 hm<sup>3</sup> ścieków przemysłowych. Ścieki wymagające oczyszczenia stanowiły 876,1 hm<sup>3</sup>, z czego 103,5 hm<sup>3</sup> ścieków pozostało nieoczyszczonych (Ochrona Środowiska 2017). Wraz ze ściekami do wód podziemnych i powierzchniowych przedostają się między innymi jony metali ciężkich oraz zanieczyszczenia organiczne.

Dużym problemem są ścieki barwne wytwarzane w takich gałęziach przemysłu jak farbiarski, włókienniczy, kosmetyczny, papierniczy i skórzany. Barwniki nawet w niewielkich ilościach mogą zabarwiać znaczne obszary wody, negatywnie wpływając na wrażenia estetyczne, a przede wszystkim utrudniają i hamują procesy fotosyntezy. Ponadto wykazują działanie toksyczne, kancerogenne i mutagenne w stosunku do organizmów wodnych. Z uwagi na swoje właściwości (złożona budowa cząsteczek, odporność na działanie światła i czynników chemicznych) są trudno usuwalne z wód i ścieków za pomocą konwencjonalnych metod oczyszczania.

Jedną ze skutecznych metod usuwania barwników jest ich adsorpcja. Do popularnych, najczęściej stosowanych sorbentów należy węgiel aktywny, charakteryzujący się dużą powierzchnią właściwą, porowatością oraz wysoką reaktywnością powierzchni (Gupta, Suhas 2009). Jednak koszty wytwarzania węgla, na poziomie od 25-65 zł do nawet 250 zł za kilogram materiału, i problemy z ich regeneracją są na tyle duże, że poszukiwane są nowe materiały sorpcyjne. Głównymi wymaganiami stawianymi nowoczesnym sorbentom są łatwa ich dostępność, wysoka skuteczność oraz względy ekonomiczne. Szczególne zainteresowanie budzą materiały naturalne i odpadowe, które łatwo się pozyskuje i nie wymagają one wcześniejszego skomplikowanego przygotowania.

W ostatnich latach szerokiej analizie pod kątem wykorzystania w oczyszczaniu ścieków barwnych poddano wiele materiałów, i były to m.in. minerały i skały ilaste, zeolity, odpady z przemysłu rolniczego (Aguiar i in. 2017; Arfi i in. 2017; Armagan i in. 2003; Eren, Afsin 2008; Errais i in. 2011; Fardjaoui i in. 2017; Hameed i in. 2008; Khankhasaeva i in. 2018; Li i in. 2015; Mirzaei i in. 2017; Olajire i in. 2015; Ozcan i in. 2006; Priyantha i in. 2018; Santos i Boaventura 2016; Suteu i in. 2010). W usuwaniu barwników z powodzeniem stosowano także torfy, węgle brunatne i komposty (Fernandes i in. 2007; Hassani i in. 2014; Ho, McKay 1998a; Józwiak i in. 2013). Dzięki skuteczności i temu, że nie muszą być poddane obróbce i kosztownym modyfikacjom, mogą być uznane za alternatywę dla węgla aktywnych.

Prowadzone badania nad możliwością wykorzystania sorbentów bogatych w materię organiczną do usuwania barwników dotyczą głównie barwników zasadowych. Barwniki te mają charakter kationowy dzięki czemu są wiązane na sorbentach w znacznych ilościach, głównie w wyniku oddziaływań elektrostatycznych, ponieważ w zakresie pH typowego dla ścieków sorbenty te mają ujemnie naładowaną powierzchnię. W procesach barwienia natomiast stosowane są przeważnie barwniki o charakterze anionowym, których podatność do usuwania z roztworów jest znacznie niższa niż barwników zasadowych, a tylko nieliczne prace opisują skuteczność ich wiązania przez materiały organogeniczne.

Zdolności sorpcyjne biolitów i surowców odpadowych bogatych w substancje humusowe w stosunku do zanieczyszczeń organicznych, w tym barwników, zależą od zawartości i stopnia rozkładu materii organicznej, ilości i składu mineralnego popiołu oraz ich właściwości fizykochemicznych, dlatego ich wykorzystanie w oczyszczaniu ścieków musi być poprzedzone badaniami laboratoryjnymi.

Znajomość pojemności sorpcyjnej badanych materiałów w stosunku do barwników i mechanizmu ich wiązania ma duże znaczenie w procesach technologicznych oczyszczania ścieków, a także jest konieczna przy optymalizacji procesów sorpcji dla określonych warunków rzeczywistych oraz przy projektowaniu nowych, skutecznych i ekonomicznych sorbentów.

W związku z tym podjęto się badań nad określeniem możliwości wykorzystania torfu olesowego, węgla brunatnego i kompostu do usuwania z wód i ścieków barwników używanych w przemyśle włókienniczym i farbiarskim.

Badania te polegały na:

- określeniu pojemności sorpcyjnej torfu, węgla brunatnego i kompostu w stosunku do barwników reaktywnych, bezpośrednich i kwasowych, stosowanych w przemyśle włókienniczym,
- określeniu wpływu stężenia początkowego barwników w roztworze, dawki sorbentu oraz substancji pomocniczych, tj. roztworów soli NaCl i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oraz kwasu CH<sub>3</sub>COOH, na ilość wiązanych barwników,
- oszacowaniu parametrów sorpcji w równaniach izoterm Freundlicha, Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza metodami regresji liniowej i wyznaczeniu izoterm najlepiej opisujących dane doświadczalne,
- określeniu mechanizmu wiązania barwników o charakterze anionowym i kationowym,
- wyznaczeniu szybkości procesu wiązania wybranych barwników przez biolity i kompost oraz wpływu dawki sorbentu i stężenia początkowego wybranych barwników na kinetykę procesu sorpcji,
- określeniu możliwości wykorzystania badanych sorbentów do oczyszczania ścieków rzeczywistych z zakładu włókienniczego.



## 2. Ścieki przemysłowe z uwzględnieniem ścieków z procesów barwienia

Zanieczyszczenia wód ze względu na ich pochodzenie można podzielić na naturalne, wynikające z zawartości domieszek w wodach powierzchniowych i podziemnych (np. zasolenie, zanieczyszczenie substancjami humusowymi i związkami żelaza) oraz antropogeniczne, czyli związane z działalnością człowieka, powstałe przede wszystkim w wyniku zrzutu ścieków przemysłowych i z gospodarstw domowych, a także pochodzące ze spływów powierzchniowych z terenów rolniczych, przemysłowych oraz z odcieków ze składowisk odpadów komunalnych i przemysłowych.

Ścieki stanowią mieszaninę zużytej wody oraz różnych substancji i ciepła, usuwanych z terenów miast i zakładów przemysłowych (Pyłka-Gutowska 1999). Zalicza się do nich również odprowadzane do wód naturalnych wody chłodnicze i słone wody powstałe podczas odwadniania kopalń. Ścieki można podzielić na trzy grupy w zależności od ich pochodzenia:

- bytowo-gospodarcze – powstające w skutek higienicznych i sanitarnych czynności człowieka i pochodzące z gospodarstw domowych, zakładów pracy, a także z obiektów użyteczności publicznej,
- przemysłowe – wytwarzane w czasie działalności produkcyjnej różnych zakładów przemysłowych i usługowych,
- opadowe – stanowiące wody opadowe lub wody z topnienia śniegu kierowane do sieci wodociągowej (Łomotowski, Szpindor 1999).

Ścieki w zależności od miejsca ich powstawania mają zróżnicowany skład, czyli rodzaj i ilość występujących w nich zanieczyszczeń. Zanieczyszczenia te mogą występować w postaci zawiesin, roztworów koloidalnych lub rzeczywistych, i w różny sposób wpływać na środowisko wodno-glebowe. Występujące w dużych ilościach zanieczyszczenia zawiesinowe tworzą osady denne, powodują wypłycenia odbiorników, a także mogą zmieniać bieg nurtu wody. Związki koloidalne powodują zmętnienie wody w odbiornikach, utrudniają przenikanie promieni słonecznych hamując tym samym rozwój biocenozy wodnej i procesy samooczyszczania. Roztwory rzeczywiste wpływają na zmianę pH wody, smaku, działają bakteriobójczo i drażniąco na skórę ryb. Innymi rodzajami zanieczyszczeń są domieszki biologiczne, energia cieplna oraz promieniowanie radiacyjne (Anielak 2000; Łomotowski, Szpindor 1999).

## 2.1. Charakterystyka wybranych ścieków przemysłowych

Skład ścieków przemysłowych może być zróżnicowany i uzależniony jest bezpośrednio od gałęzi przemysłu, z jakiego dane ścieki pochodzą i od stosowanych procesów technologicznych (Łomotowski, Szpindor 1999).

Zanieczyszczenia występujące w ściekach przemysłowych to substancje zawarte w surowcach wykorzystywanych do produkcji, półprodukty oraz substancje pomocnicze używane przy produkcji (smary, oleje, środki czyszczące itp.) (Heidrich, Witkowski 2005). W skład ścieków przemysłowych wchodzi przede wszystkim sole metali ciężkich, roztwory kwasów i zasad mineralnych, cyjanki, toksyczne związki organiczne (ropa naftowa i jej pochodne, fenole, barwniki), a także wody chłodnicze o podwyższonej temperaturze. Zazwyczaj zawartość ścieków jest złożona i zawierają one zanieczyszczenia pochodzące z kilku grup jednocześnie (tabela 2.1) (Karaczun, Indeka 1996).

Za największe zanieczyszczenie wód odpowiadają następujące przemysły: paliwowo-energetyczny, metalurgiczny, elektromaszynowy, górniczy, włókienniczy, chemiczny, tekstylny i garbarski, celulozowy oraz spożywczy (Pyłka-Gutowska 1999).

**Tabela 2.1.** Skład chemiczny ścieków przemysłowych w zależności od stosowanych procesów produkcyjnych (Pyłka-Gutowska 1999)

Przemysł	Zawartość ścieków
Nawozów sztucznych	Węglany, fosforany, siarczany, siarkowodór, fenol
Paliwowo-energetyczny	Detergenty, ropa i ropopochodne, smary
Metalurgiczny	Związki metali ciężkich (Pb, Cr, Hg)
Chemiczny, np. zakłady sodowe	Kwas siarkowy (IV i VI), ług powarzelny, niska zawartość tlenu
Celulozowo-papierniczy	Chlorki sodu, chlorki wapnia, węglan wapnia
Spożywczy Mleczarski	Związki organiczne Związki organiczne, kwas mlekowy, niska zawartość tlenu
Tekstylny, garbarski	Związki organiczne, barwniki, fenole, metale ciężkie, niska zawartość tlenu
Włókienniczy	Barwniki, metale ciężkie, w tym Cr(III), Cr(VI), wysokie wartości ChZT
Elektrownie	Ciepło

Problemem w oczyszczaniu ścieków przemysłowych jest sposób ich zrzutu, który może być ciągły lub okresowy (Karaczun, Indeka 1996). Ścieki powstające w danym zakładzie produkcyjnym mogą zostać odprowadzone bezpośrednio do odbiornika lub do sieci kanalizacyjnej w trzech postaciach, tj. prosto z zakładu bez wstępnego oczyszczania, po wstępnym oczyszczeniu oraz oczyszczone w przyzakładowych oczyszczalniach ścieków. Zanieczyszczenia występujące w ściekach przemysłowych, ze względu na toksyczny charakter, mogą znacząco utrudniać użytkowanie systemu kanalizacji. W niektórych przypadkach mogą niszczyć biocenozę złóż biologicznych lub osadu czynnego, dlatego też wprowadzono normy regulujące zawartości zanieczyszczeń w ściekach w taki sposób, by nie miały one negatywnego wpływu na oczyszczalnie biologiczne (Rozporządzenie Ministra Infrastruktury i Rozwoju z dnia 25 sierpnia 2015 r. Dz. U. z 2015 r. poz. 1456).

Wskaźniki określające stopień zanieczyszczenia ścieków przemysłowych to: temperatura, pH, zawiesiny, substancje organiczne (ChZT), azot amonowy, substancje rozpuszczone, żelazo ogólne oraz substancje niebezpieczne, tj. metale ciężkie (arsen, rtęć, kadm, tal, chrom, ołów, antymon), cyjanki organiczne i nieorganiczne, siarczki, fenole i ich pochodne, związki chloroorganiczne, insektycydy chloropochodne, fosforoorganiczne i karbaminianowe, rozpuszczalniki organiczne, środki farmaceutyczne, nadtlenki, chlorany (Anielak 2000; Łomotowski, Szpindor 1999).

Ważną grupę zanieczyszczeń stanowią barwniki syntetyczne szeroko stosowane w różnych gałęziach przemysłu. Największe ilości substancji barwnych zawierają ścieki pochodzące z: wytwórni barwników, zakładów włókienniczych i farbiarskich, papierniczych, przemysłu skórzanego oraz farb i lakierów. Ponadto barwne ścieki generowane są przez przemysł kosmetyczny, spożywczy, tłuszczowy, tworzyw sztucznych, naftowy, poligraficzny i farmaceutyczny (Czajkowski 2007; Majewska-Nowak 1986).

## **2.2. Ścieki przemysłu włókienniczego, w tym pochodzące z procesu barwienia**

Przemysł włókienniczy cechuje się wykorzystywaniem znacznych ilości wody, czego konsekwencją jest produkcja dużej ilości ścieków (2400–5200 m<sup>3</sup>/dobę przy 24-godzinnym trybie pracy) (Bilińska, Ledakowicz 2011). Ścieki te są trudne do scharakteryzowania i porównania, gdyż ich skład zależy od bardzo wielu czynników, a przede wszystkim od rodzaju użytych włókien, typu ich wykończenia, zastosowanych technologii oraz rodzaju stosowanych chemikaliów i środków pomocniczych.



Dodatkowym utrudnieniem jest fakt, iż ścieki końcowe są połączeniem strumieni ze wszystkich etapów procesu technologicznego, który może się znacznie zmieniać nawet w ciągu jednego dnia. Etapami procesu włókienniczego są:

- obróbka mechaniczna – operacje przędzalnicze, tkackie i dziewiarskie,
- operacje wykończalnicze o charakterze chemicznym, tj. obróbka wstępna i bielenie, barwienie i drukowanie, apreturowanie, pranie, suszenie.

W zależności od rodzaju produktu końcowego i jego wykorzystania, ilość i kolejność poszczególnych operacji może się różnić. Na każdym etapie produkcji generowane są zanieczyszczenia, które mają wpływ na jakość ścieków w danym zakładzie (Mihułka 2003). Ścieki włókiennicze charakteryzują się wysokim pH, zasoleniem i zabarwieniem, ponadto mają wysoki wskaźnik ChZT, a niski BZT (Bilińska, Ledakowicz 2011). Ścieki te zawierają: preparacje przędzalnicze i dziewiarskie (oleje silikonowe, WWA), klejonki tkackie, zanieczyszczenia organiczne znajdujące się na materiale wyjściowym (tłuszcz, brud, pot), pestycydy, detergenty, podstawowe chemikalia (alkalia, sole, sole kwasotwórcze, kwasy organiczne i nieorganiczne), związki chloru (AOX), barwniki, środki pomocnicze (środki redukujące, utleniające, zmiękczejące, zagęstniki) (tabela 2.2) (Mihułka 2003).

**Tabela 2.2.** Przykładowy skład ścieków z zakładu włókienniczego (Sheisser, Niemcy) przed oczyszczaniem (Mihułka 2003)

Parametr	Ścieki przed oczyszczaniem	Parametr	Ścieki przed oczyszczaniem
pH	7,3	Jony amonowe [mgN/dm <sup>3</sup> ]	0,3
Przewodnictwo [mS/cm]	5,9	Azotany [mgN/dm <sup>3</sup> ]	2,5
Temperatura [°C]	26,2	Chlorki [mg/dm <sup>3</sup> ]	1750
ChZT [mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	515	Siarczany [mg/dm <sup>3</sup> ]	163
BZT <sub>5</sub> [mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	140	o-fosforany [mg/dm <sup>3</sup> ]	0,7
OWO [mgC/dm <sup>3</sup> ]	135	SAC przy 436nm [l/m]	13
AOX [mgCl/dm <sup>3</sup> ]	0,56	SAC przy 525nm [l/m]	16,2
Twardość [°dH]	2,5	SAC przy 620nm [l/m]	24,5

Znaczącą grupę zanieczyszczeń stanowią te, pochodzące z procesu barwienia. Skład barwnych ścieków zależy od rodzaju użytych barwników, metod barwienia i sposobu prowadzenia procesu, rodzaju barwionego włókna, a także od ilości barwników pozostających w zużytych kąpielach (Majewska-Nowak 1986). Podczas barwienia powstają ścieki o następującym składzie jakościowym (Solecka, Ledakowicz 2005):

- zanieczyszczenia nieorganiczne ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ,  $\text{ClO}^-$ ),
- zanieczyszczenia organiczne (barwniki syntetyczne, formaldehyd, środki powierzchniowo czynne, octany, winiany, mrówczany, mocznik, chloraminy, związki fenolowe, nitrozoaminy, oleje mineralne, tlenki etylenu, środki dyspergujące, środki elektrostatyczne, aminy aromatyczne, tanina,  $\beta$ -naftol).

W zależności od rodzaju włókna stosuje się różne klasy barwników i odpowiednie dla nich substancje dodatkowe (pomocnicze) i chemikalia. Ich zużycie może być znaczące. Największe ilości środków pomocniczych, tj. 180–200 g/kg tekstyliów, stosuje się przy obróbce tkanin z włókien celulozowych, natomiast najwięcej chemikaliów podstawowych, w granicach 85–325 g/kg substratu włókienniczego, stosuje się przy obróbce przędzy wełnianej, akrylowej i/lub wiskozowej (Mihułka 2003). Substancje pomocnicze podnoszą efektywność procesu barwienia poprzez stworzenie odpowiednich warunków do przebiegu procesu barwienia i nie zużywają się podczas jego trwania. W związku z tym obecne są w ściekach w podobnych stężeniach, w jakich zostały początkowo użyte (Bilińska, Ledakowicz 2011).

Dodatkowe środki chemiczne i cel ich stosowania w barwieniu włókien celulozowych przedstawiono w tabeli 2.3.

W przypadku barwienia innych rodzajów włókien (wełnianych, poliamidowych, poliakrylonitrylowych) stosuje się (Mihułka 2003):

- do utrzymywania odpowiedniego pH – kwas mrówkowy lub octowy, kwas siarkowy, siarczan lub octan amonu,
- środki wyrównujące do uzyskiwania równomiernych wybarwień, w tym sole (siarczan sodu i amonu),
- do etapu chromowania – dichromian sodu lub potasu,
- środek redukujący do redukcji jonów chromu – tiosiarczan sodu,
- w celu ograniczenia migracji barwnika podczas suszenia – zagęstniki (np. poliakrylany),

- do obróbki końcowej tkanin po barwieniu – wodorotlenek sodu i ditionian sodu,
- a także:
- środki opóźniające sorpcję barwników kationowych,
  - niejonowe środki dyspergujące.

**Tabela 2.3.** Środki pomocnicze stosowane w procesie barwienia wyrobów z włókien celulozowych (Mihułka 2003)

Grupa barwników	Środek pomocniczy / cel stosowania
Reaktywne	<ul style="list-style-type: none"> <li>– NaOH lub Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – do uzyskania pH 9,5–11,5</li> <li>– sól (NaCl) – do zwiększenia sorpcji barwników o niskim powinowactwie do włókna</li> <li>– detergenty – do skutecznej operacji prania</li> </ul>
Bezpośrednie	<ul style="list-style-type: none"> <li>– sól (NaCl) – do zwiększenia stopnia wyczerpania barwników z kąpieli</li> <li>– detergenty – środki zwilżające i dyspergujące</li> <li>– kationowe środki utralające – do poprawy odporności wybarwień na czynniki mokre</li> </ul>
Kadziowe	<ul style="list-style-type: none"> <li>– alkalia i środki redukujące – do przemiany barwnika w formę rozpuszczalną</li> <li>– detergenty – do skutecznej operacji prania</li> <li>– środki utleniające (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lub zawierające chlor) – do utrwalania barwnika na włóknie</li> </ul>

### **3. Barwniki stosowane w przemyśle włókienniczym, ich charakterystyka i wpływ na środowisko wodne**

Barwniki są to związki posiadające zdolność intensywnego pochłaniania i przekształcania energii świetlnej w określonym zakresie widma oraz zdolność do nadawania tej właściwości innym substancjom. Barwniki pochłaniając energię świetlną, przekazują ją otoczeniu w postaci ciepła, co powoduje, że w widmie światła odbitego powstają luki i przy oddziaływaniu odbitych promieni na oko ludzkie powodują wrażenie barwy (Stiepanow 1980).

Aby substancje barwne mogły być wykorzystane jako barwniki muszą charakteryzować się zdolnością trwałego wiązania z materiałem, odpornością na czynniki fizyczne i chemiczne, nietoksycznością, muszą nadawać trwałą barwę o odpowiedniej jakości oraz umożliwiać względnie łatwy technologicznie proces barwienia.

Barwnikami mogą być związki chemiczne zarówno organiczne, jak i nieorganiczne, naturalne lub syntetyczne (Maruszewski 2006). W przemyśle włókienniczym zastosowanie znalazły głównie syntetyczne barwniki organiczne.

#### **3.1. Zależność barwy od struktury cząsteczek organicznych**

Od momentu ogłoszenia teorii budowy związków organicznych zaczęto szukać zależności między barwą cząsteczek a ich budową chemiczną. Wtedy też sformułowana została podstawowa zasada teorii barwności – cząsteczki związków barwnych mają nienasycony charakter. Na przestrzeni lat powstało wiele teorii barwności, które zmieniały się i nawzajem uzupełniały.

##### **3.1.1. Historyczne teorie barwności**

Pierwsza teoria barwności została sformułowana w 1876 roku przez O. Witta. Według tej teorii barwa związków organicznych jest spowodowana obecnością w ich strukturze grup chromoforowych (chromoforów) oraz grup auksochromowych (auksochromów) (tabela 3.1). Chromofory to nienasycone grupy nadające cząsteczkom barwę, a auksochromy barwę tą pogłębiają i nadają cząsteczkom zdolność barwienia włókien. Dlatego też struktura zawierająca chromofor nie jest jeszcze barwnikiem, dopiero wprowadzenie w strukturę cząsteczek grup auksochromowych powoduje, że nabierają one cech właściwych dla barwników. Chromoforowo-auksochromowa teoria Witta miała duży wpływ na rozwój chemii barwników m.in. stanowiła podstawę do stworzenia klasyfikacji barwników według chromoforów.

**Tabela 3.1.** Grupy chromoforowe i auksochromowe w barwnikach

Grupy chromoforowe	Grupy auksochromowe
metoksyłowa $-\text{OCH}_3$	hydroksyłowa $-\text{OH}$
etylenowa $-\text{CH}=\text{CH}-$	aminowa $-\text{NH}_2$ $-\text{NHR}$ $-\text{NR}_2$
azowa $-\text{N}=\text{N}-$	
azometynowa $-\text{N}=\text{CH}-$	
karbonyłowa $=\text{C}=\text{O}$	
nitrowa $-\text{NO}_2$	
nitrozowa $-\text{N}=\text{O}$	

Kolejną była chinoidowa teoria barwności, której twórcy zainteresowali się zmianami zachodzącymi wewnątrz cząsteczek aromatycznych w momencie, gdy dany związek stawał się barwny. Teoria ta zakładała, że przyczyną powstawania barwy jest przekształcenie zwykłego pierścienia aromatycznego w układ chinoidowy.

Teoria oscylacyjna Poraj-Koszycza wiązała natomiast pochłanianie światła ze zmianami wewnątrz molekularnymi. Według tej teorii absorpcja światła następuje w efekcie interferencji między drganiami promieni świetlnych a oscylacją wiązań wewnątrz cząsteczek nienasyconych związków organicznych. Im większa jest szybkość oscylacji wiązań, tym większa jest częstotliwość drgań pochłoniętych promieni, czyli zmniejsza się długość fali zaabsorbowanego światła.

W teorii Izmailskiego zdolność substancji organicznych do pochłaniania światła uwarunkowana jest szczególnym stanem elektronowym cząsteczek. Stan ten powstaje w odpowiednio długim łańcuchu sprzężonych wiązań podwójnych zakończonym grupami elektronodonorowymi i elektroakceptorowymi. Teoria Izmailskiego była podstawą do utworzenia współczesnej elektronowej teorii barwności.

Według teorii Diltheya grupy chromoforowe Witta zostały zastąpione przez kilka atomów chromoforowych, które charakteryzuje nienasylenie koordynacyjne (nienasycone atomy węgla, azotu i siarki). Atomy chromoforowe związane są z mniejszą ilością innych atomów niż wynika to z ich maksymalnej liczby koordynacyjnej, np. atom węgla związany z trzema innymi atomami. Związek organiczny staje się barwny, gdy w cząsteczce jest dostateczna ilość atomów chromoforowych.

Teoria Wizingera jest uzupełnieniem i rozszerzeniem teorii Dilttheya. Wizinger podał nowe pojęcie auksochromów i nową klasyfikację barwników. Stwierdził, że nieznaczna jest skuteczność auksochromów połączonych z niejonizowanym chromoforem, pogłębienie barwy następuje w momencie przejścia związku w stan jonowy. Według teorii Wizingera jonowe chromofory pogłębiające barwę to  $O^+$ ,  $N^+$  i inne. Auksochromy zostały podzielone na takie, które nadają jonowi barwnika charakter elektrododatni (donory elektronów), elektroujemny (akceptory elektronów) lub auksochromy amfoteryczne (tworzą jony dodatnie i ujemne). Teoria Wizingera wskazała również na duże znaczenie polaryzacji cząsteczek barwników, która powoduje silny efekt bato- i hyperchromowy (Maruszewski 2006).

### 3.1.2. Elektronowe reguły barwności związków organicznych

Rozwój kolejnych teorii barwności (głównie teorii Izmailskiego) oraz badania nad zależnością między zmianami stanu wiązań w cząsteczce a absorpcją światła doprowadziły do powstania współczesnej elektronowej teorii barwności związków organicznych.

Powstawanie barwy spowodowane jest poprzez absorpcję promieniowania w widzialnej części widma, tj. długość fal w zakresie 760–400 nm o energii 158–300 kJ/mol. Energia taka odpowiada różnicy poziomów energii elektronów cząsteczek, dlatego przejścia między poziomami elektronowymi mogą wywoływać powstawanie barwy. Na podstawie obecności w strukturze związku organicznego odpowiedniego układu wiązań nienasyconych i elektronów, które łatwo zostają wzbudzone poprzez absorpcję światła o odpowiedniej długości fali, sformułowano reguły barwności.

Reguły barwności w zależności od występowania określonych elementów struktur w cząsteczkach związków organicznych:

- występowanie w cząsteczce wiązań pojedynczych i izolowanych podwójnych

W cząsteczkach węglowodorów nasyconych występują wiązania pojedyncze C-H i C-C. Elektrony  $\sigma$  biorące udział w tych wiązaniach przechodzą w stan wzbudzenia podczas pochłaniania promieniowania o energii większej niż 800 kJ/mol, co odpowiada długościom fal w zakresie dalekiego ultrafioletu. Elektrony wiązań  $\pi$ , występujące w wiązaniach podwójnych, mają mniejszą energię wzbudzenia niż elektrony  $\sigma$ . W związku z tym absorbują promieniowanie bliżej widzialnej części widma jednak w dalszym ciągu w zakresie dalekiego ultrafioletu.

Dlatego też związki organiczne zawierające w swej strukturze wiązania pojedyncze i izolowane wiązania podwójne, niezależnie od ilości wiązań, są substancjami bezbarwnymi.

- obecność podwójnych wiązań sprzężonych

W cząsteczkach, gdzie występują wiązania podwójne, sprzężone elektrony  $\pi$  tworzą jedną chmurę elektronową, która należy do całego sprzężonego układu. Zwiększa się stopień delokalizacji elektronów, pojawiają się nowe możliwości przejść elektronów  $\pi$ , a energia ich wzbudzenia maleje. Wskutek tego absorbują one promieniowanie w zakresie fal dłuższych. Wydłużanie łańcucha wiązań sprzężonych powoduje przesuwanie się obszaru absorpcji promieniowania do zakresu widzialnej części widma, np. 1,3-butadien zawiera dwa sprzężone wiązania podwójne i absorbuje promieniowanie przy długości fali równej 217 nm, natomiast likopen zawierający 12 takich wiązań absorbuje promieniowanie w zakresie widma widzialnego przy długości fali 504 nm.

- sprzężenie cykliczne

Zamknięte układy sprzężonych wiązań podwójnych tworzą układy aromatyczne. Najprostszym układem aromatycznym jest benzen. W pierścieniu benzenu elektrony  $\pi$  tworzą jedną dużą chmurę elektronową, która składa się z dwóch części leżących po przeciwnych stronach płaszczyzny pierścienia aromatycznego. Stwarza to dodatkowe możliwości przejść elektronowych i wywołuje powtarzanie dodatkowych pasm absorpcji. Wzrost ilości zamkniętych sprzężonych układów wiązań podwójnych, podobnie jak w przypadku otwartych łańcuchów wiązań sprzężonych, powoduje zmniejszenie energii wzbudzenia cząsteczek i przesunięcie absorpcji w obszar fal dłuższych.

- obecność heteroatomu

Wprowadzenie heteroatomu do aromatycznego układu sprzężonego nie ma istotnego wpływu na położenie pasm absorpcji – pasma absorpcji benzenu i pirydyny nie różnią się znacznie pod względem położenia, różnią się natomiast intensywnością. Duży wpływ na zmianę absorpcji ma zastąpienie atomów węgla heteroatomami w alifatycznych fragmentach układów sprzężonych, a zamiana taka wywołuje efekt batochromowy (Maruszewski 2006; Stiepanow 1980).

## 3.2. Identyfikacja barwników

Barwniki syntetyczne są związkami o bardzo złożonej budowie, z wieloma podstawnikami. Posługiwanie się ich nazwami systematycznymi przysparzałoby wiele trudności, gdyż są one bardzo długie i skomplikowane. Dodatkowym problemem jest to, że jeden barwnik może występować pod wieloma nazwami handlowymi, np. Reactive Blue 19 występuje pod 10 nazwami, Reactive Black 5 posiada ich 16, a Acid Black 1 aż 103.

W celu łatwiejszej identyfikacji związków, w tym barwników, stosuje się numery CAS, nadawane każdej substancji chemicznej przez amerykańską organizację Chemical Abstracts Service. Substancje barwiące posiadają dodatkowo nazwy i numery Colour Index C.I. (Międzynarodowy Indeks Barw), które są przypisane wszystkim kolorom używanym w przemyśle i handlu.

## 3.3. Budowa i podział barwników organicznych

Barwniki organiczne są zbudowane z pochodnych aromatycznych takich związków, które dysponują ruchliwymi, luźno związanymi z cząsteczką, elektronami  $\pi$  (np. benzen, naftalen, antracen, związki heterocykliczne, benzydyna, fenylendiamina) oraz różnych grup funkcyjnych (Majewska-Nowak 1986; Zaharia, Suteu 2012). Pierwsze barwniki syntetyczne uzyskano w 1856 roku zaczynając od zsyntezowanej przez W.H. Perkina aniliny (Zaharia, Suteu 2012).

Barwniki obejmują niezwykle szeroką grupę związków, dlatego też podzielone zostały według klasyfikacji chemicznej i technicznej.

Klasyfikacja chemiczna jest użyteczna w przypadku analizowania metod syntezy barwników, ich budowy chemicznej oraz zależności pomiędzy budową a różnymi właściwościami.

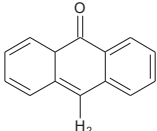
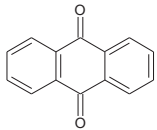
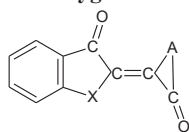

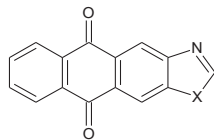
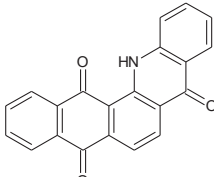
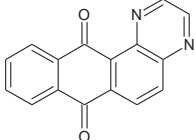
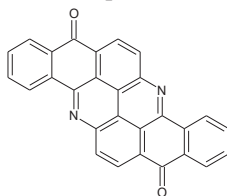
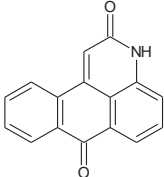
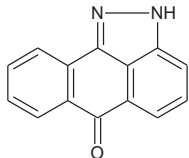
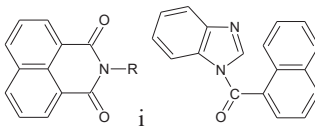
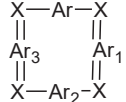
Klasyfikacja techniczna sprawdza się przy określaniu możliwości zastosowania barwników do różnych celów oraz sposobu barwienia, gdzie najważniejsze są zagadnienia rozpuszczalności i chemicznych właściwości barwników (Stiepanow 1980).

### 3.3.1. Klasyfikacja chemiczna barwników

Klasyfikację chemiczną barwników organicznych opartą o stopień złożoności układów chromoforowych przedstawiono w tabeli 3.2.



Tabela 3.2. Klasy barwników według układów chromoforowych

<p><b>1. polimetynowe</b></p> $D-(\underset{\text{R}}{\text{C}}=\underset{\text{R}_1}{\text{C}})_n-\underset{\text{R}_2}{\text{C}}-A$ <p>D – podstawniki elektronodonorowe A – podstawniki elektroakceptorowe</p>	<p><b>2. policyklochinionowe (antronowe)</b></p>  <p>H<sub>2</sub></p>	<p><b>3. nitrowe i nitrozowe</b></p> $D-Ar-NO_2$ $D-Ar-N=O$ <p>Ar – zamknięty układ aromatyczny sprzężonych wiązań podwójnych</p>
<p><b>4. arylometanowe</b></p> $D-Ar-\underset{\text{R}}{\text{C}}=Ar_1-A$ <p>Ar<sub>1</sub> – pierścień aromatyczny w postaci chinoidowej</p>	<p><b>5. antrachinonowe</b></p> 	<p><b>6. aryloaminowe</b></p> $D-Ar-N=Ar_1-A$
<p><b>7. azometrynowe</b></p> $R-CH=N-R_1$ $R-\underset{\text{R}_2}{\text{C}}=N-R_1$ <p>R, R<sub>1</sub> – pierścienie aromatyczne</p>	<p><b>8. azowe</b></p> $R-N=N-R_1-N=N-R_2$ <p>R – łańcuch podwójnych wiązań sprzężonych</p>	<p><b>9. indygoïdowe</b></p>  <p>X – heteroatom (O, S, NH, inne) A – grupa atomów tworząca wraz z atomami węgla pięcioletni- lub sześciocząłkowe reszty aromatyczne lub heteroaromatyczne</p>
<p><b>10. tiazolowe</b></p> 	<p><b>11. antrachinonoazolowe</b></p>  <p>X = O, S, NH</p>	<p><b>12. antrachinonopirydonowe (ftaloiloakrydonowe)</b></p> 
<p><b>13. antrachinonopirazynowe i antrachinonodwuwodoroazynowe</b></p> 	<p><b>14. dwuazapirantronowe</b></p> 	<p><b>15. antrapirydonowe</b></p> 
<p><b>16. pirazoloantronowe</b></p> 	<p><b>17. perinonowe</b></p>  <p>i</p>	<p><b>18. makroheterocykliczne</b></p>  <p>X – heteroatom Ar – reszty aromatyczne lub heteroaromatyczne</p>

Zgodnie z klasyfikacją chemiczną barwniki dzieli się na klasy w oparciu o jednolite układy chromoforowe. Kolejność klas zależy od stopnia złożoności tych układów. Najprostszy układ chromoforowy to otwarty lub zamknięty łańcuch sprzężonych wiązań podwójnych węgiel-węgiel. Dlatego według stopnia złożoności układu chromoforowego pierwszą klasę barwników stanowią barwniki polimetynowe. Następnymi w kolejności układami chromoforowymi są policykliczne chinony, czyli zamknięte układy sprzężone węgiel-węgiel. Złożoność układów wzrasta wraz z dodatkowymi podstawnikami elektroakceptorowymi i elektronodonorowymi, obecnością zamkniętych fragmentów sprzężonych połączonych za pomocą centralnego atomu węgla lub azotu oraz obecnością heteroatomów w budowie układu sprzężonego (Stiepanow 1980).

### 3.3.2. Klasyfikacja techniczna barwników

Klasyfikacja techniczna uwzględnia czynniki decydujące o sposobie i zakresie zastosowania barwników. Zalicza się do nich budowę chemiczną barwnika, rozpuszczalność i zachowanie się barwnika w stosunku do barwionych substancji.

Zgodnie z klasyfikacją techniczną barwniki dzieli się na następujące klasy:

1) barwniki reaktywne – są to rozpuszczalne w wodzie sole organicznych kwasów i zasad. Zawierają łatwo rozrywające się aktywne wiązania albo odrywające się podczas barwienia aktywne atomy lub grupy. Barwniki te zwykle nie wykazują dostatecznego powinowactwa do barwionych włókien. Wiązanie między włóknem a barwnikiem tworzy się poprzez oderwanie aktywnej grupy lub zerwanie aktywnego wiązania barwnika;

2) barwniki bezpośrednie – są to rozpuszczalne w wodzie sole organicznych kwasów sulfonowych. W roztworach wodnych ulegają dysocjacji tworząc barwne aniony, które posiadają szczególną zdolność do asocjacji. Ładunek ujemny kompensowany jest przeważnie przez jony sodu, rzadziej amonu. Barwniki bezpośrednie wiążą się z włóknami celulozowymi za pomocą wiązań wodorowych i sił van der Waalsa, natomiast z włóknami o charakterze amfoterycznym za pomocą wiązań jonowych;

3) barwniki kwasowe – są solami kwasów organicznych (głównie sulfonowych, a także karboksylowych) oraz rzadziej fenolami rozpuszczalnymi w wodzie. W roztworach wodnych barwniki te ulegają dysocjacji tworząc barwne aniony. Ładunek ujemny kompensowany jest przeważnie przez kation sodowy lub amonowy. Barwniki te wiążą się z włóknami za pomocą wiązań jonowych;

4) barwniki zasadowe – są to rozpuszczalne w wodzie sole zasad organicznych. W roztworach wodnych barwniki te ulegają dysocjacji tworząc barwne kationy. Ładunek dodatni kompensowany jest zazwyczaj przez chlorki, wodorosiarczany i wodoroszczawiany. Barwniki zasadowe wiążą się z włóknem za pomocą wiązań jonowych;

5) barwniki zaprawowe – są to barwniki rozpuszczalne w wodzie (lub w środowisku wodno-zasadowym). Dzięki obecności odpowiednich podstawników mogą tworzyć związki kompleksowe z metalami (barwienie na zaprawie z metalu). Barwniki zaprawowe wiążą się z włóknem tworząc nierozpuszczalny związek kompleksowy (włókna celulozowe) lub za pomocą wiązań jonowych barwnik-włókno i wiązań koordynacyjnych barwnik-metal-włókno (barwienie włókien białkowych przez barwniki kwasowo-zaprawowe);

6) barwniki kadziowe – są to barwniki nierozpuszczalne w wodzie, które w środowisku zasadowym ulegają redukcji do rozpuszczalnych pochodnych. Po procesie barwienia pochodne pod wpływem tlenu z powietrza utleniają się na włóknie do nierozpuszczalnego barwnika wyjściowego;

7) barwniki siarkowe – są to barwniki nierozpuszczalne w wodzie. Stosowane są w sposób analogiczny do barwników kadziowych z tą różnicą, że do redukcji do pochodnych rozpuszczalnych używa się roztworów siarczku sodowego;

8) barwniki zawieszinowe – są to barwniki słabo rozpuszczalne lub nierozpuszczalne w wodzie. Barwią włókna hydrofobowe (octanowe i syntetyczne) z zawieszin wodnych. Podczas procesu barwienia barwnik zawieszinowy rozpuszcza się we włóknie z utworzeniem roztworu stałego;

9) barwniki rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych (tłuszczowe, spirytusowe itp.) – stosuje się je do barwienia odpowiednich substancji organicznych np. węglowodorów, alkoholi, wosków, tłuszczów, a także włókien syntetycznych w masie, gumy, tworzyw sztucznych;

10) specjalne pigmenty i laki – są to barwniki nierozpuszczalne w wodzie – pigmenty lub nierozpuszczalne pochodne barwników rozpuszczalnych – laki. Wykorzystywane są do przygotowywania farb malarskich, poligraficznych, farb do druku pigmentowego na tkaninach oraz do barwienia gumy, tworzyw sztucznych, papieru, kolorowych ołówków, a także do innych celów. Barwienie odbywa się poprzez mechaniczne rozproszenie w substancjach wiążących lub ich roztworach, lub bezpośrednio w barwionych materiałach;

11) rozpuszczalne w wodzie pochodne barwników nierozpuszczalnych – są to pochodne barwników kadziowych – helasole, barwników ftalocyjaninowych – alcjany oraz pochodne barwników siarkowych.

Wytwarzane są, by uprościć proces barwienia barwnikami rozpuszczalnymi, polepszyć jakość wybarwień oraz rozszerzyć zakres stosowania. Przy użyciu odpowiednich metod barwią włókna z roztworów wodnych, a po zabarwieniu przechodzą na włóknie w odpowiednie barwniki nierozpuszczalne lub w nierozpuszczalne pochodne różniące się od produktów wyjściowych;

12) barwniki nierozpuszczalne tworzone na materiałach barwionych – wytwarzane są w postaci półproduktów. W czasie procesu barwienia następuje ich synteza bezpośrednio na barwionym materiale. Przykładem są barwniki do futer, które powstają w wyniku utleniania na włóknach niektórych amin – barwniki oksydacyjne.

Znaczenie praktyczne mają jedynie te barwniki, które tworzą wybarwienia o odpowiedniej odporności na działanie różnych czynników występujących w procesie obróbki zabarwionych materiałów (gotowanie alkaliczne, chlor, dekatyzowanie, plisowanie itp.) i w procesie ich użytkowania (działanie światła, pranie, prasowanie, pot, tarcie, czyszczenie chemiczne, działanie spalin itp.) (Stiepanow 1980).

Zastosowanie barwników do farbowania poszczególnych rodzajów materiałów przedstawiono w tabeli 3.3.

Obecnie dostępnych w handlu jest ponad 100 000 barwników, a rocznie na potrzeby przemysłu włókienniczego produkowanych jest około 700 tys. Mg barwników (Robinson i in. 2001).

**Tabela 3.3.** Zastosowanie wybranych barwników organicznych (Majewska-Nowak 1986; Stiepanow 1980)

Klasa barwników	Rodzaj barwionego surowca
Reaktywne	Włókna celulozowe i białkowe, niektóre syntetyczne
Bezpośrednie	Bawełna, len, wełna, jedwab naturalny, skóra, wiskoza
Kwasowe	Wełna, włókna białkowe i poliamidowe
Zasadowe	Włókna białkowe, poliamidowe, octanowe, poliestrowe, poliakrylonitrylowe, celulozowe (po uprzednim przygotowaniu)
Zaprawowe	Włókna celulozowe (po uprzedniej obróbce solami metali) i białkowe
Kadziowe	Włókna celulozowe
Siarkowe	Włókna celulozowe
Zawieszinowe	Włókna octanowe i syntetyczne

Najszerzej stosowaną grupą barwników w przemyśle włókienniczym są barwniki reaktywne (Zaharia, Suteu 2012). Posiadają one szereg zalet, takich jak pełna gama kolorystyczna w żywych odcieniach, dobre odporności wybarwień, stosunkowo łatwa synteza (Bilińska, Ledakowicz 2011).

Pod względem budowy chemicznej 65–75% barwników włókienniczych stanowią barwniki azowe (stosowane do barwienia na żółto, czerwono, pomarańczowo) i atrachinonowe (głównie do barwienia na fioletowo, niebiesko, zielono) (Zaharia, Suteu 2012).

### 3.4. Wpływ barwników na środowisko wodne i człowieka

Barwniki wprowadzone do wód i powierzchniowych zbiorników wodnych powodują zmianę ich zabarwienia. Nawet niewielkie stężenia barwników w wodach na poziomie  $1 \text{ mg/dm}^3$  są już dostrzegalne (Józwiak i in. 2013). W zależności od ilości substancji barwiących zmiana barwy wody może być mniej lub bardziej widoczna, jednak zawsze ma negatywny wpływ nie tylko na estetykę naturalnych zbiorników, ale przede wszystkim na użyteczność wód, a także na faunę i florę występującą w danym środowisku wodnym. Zahamowana zostaje dyfuzja tlenu w środowisku wodnym, zmniejsza się przejrzystość wody i przepuszczalność światła, co znacząco wpływa na procesy fotosyntezy, a także ograniczona zostaje zdolność wód do ich samooczyszczania (Józwiak i in. 2013; Majewska-Nowak 1986; Ramakrishna, Viraraghavan 1996).

Zabarwienie wód ma również szkodliwy wpływ na organizmy żyjące w wodach np. ryby i plankton. Może ono oddziaływać na nie w sposób pośredni – pogorszenie warunków życia wskutek zmiany naświetlenia i składu wody oraz bezpośredni – toksyczne właściwości wielu barwników (Majewska-Nowak 1986). Niektóre barwniki mogą być toksyczne dla pewnych gatunków poprzez obecność w strukturze jonów metali i jonów chlorkowych (Ramakrishna, Viraraghavan 1996). Przykładem są barwniki metalokompleksowe zawierające w strukturze jony chromu, które mogą być uwalniane do zbiorników wodnych (Banat i in. 1996).

90% spośród 4000 barwników przebadanych przez ETAD (Ekologiczne i Toksykologiczne Stowarzyszenie Producentów Barwników i Pigmentów Organicznych) uzyskało wartości  $LD_{50}$  (dawka potrzebna do spowodowania śmierci 50% badanej populacji) większe niż  $2 \cdot 10^3 \text{ mg/kg}$ . Najwyższe wskaźniki toksyczności stwierdzono dla barwników zasadowych i diazowych barwników bezpośrednich (Robinson i in. 2001).

Przykłady toksycznych dla ryb granicznych stężeń barwników przedstawiają się następująco: błękit Victoria – 10 g/m<sup>3</sup>, fiolet metylowy 6B – 10 g/m<sup>3</sup>, barwniki indygooidowe – około 20 g/m<sup>3</sup>. Jeszcze bardziej szkodliwe działanie niektóre barwniki wykazują w stosunku do glonów np. błękit metylowy, czerń węglowa BT, zieleń diamentowa B, gdyż są toksyczne przy stężeniach od 0,1 do 1 g/m<sup>3</sup>. Ponadto niektóre barwniki anilinowe mogą odkładać się w organizmach ryb i zabarwiać ich mięso (Majewska-Nowak 1986).

Działania niepożądane zostały również wykryte w stosunku do populacji mikroorganizmów wodnych lub do kultur laboratoryjnych, narażonych na działanie barwników syntetycznych (Banat i in. 1996).

Barwniki te wpływają również negatywnie na wydajność i skuteczność biologicznych oczyszczalni ścieków włókienniczych. Hamują wzrost i aktywność enzymatyczną mikroorganizmów, mogą powodować zmniejszenie bioróżnorodności mikrofauny w osadzie czynnym oraz deformacje komórek drobnoustrojów (Banat i in. 1996; Solecka, Ledakowicz 2005). W warunkach beztlenowych barwniki mogą przekształcać się do odpowiednich amin aromatycznych, a w przypadku barwników azowych aminy te mają właściwości rakotwórcze (Solecka, Ledakowicz 2005).

Barwniki syntetyczne nie wykazują toksyczności ostrej dla człowieka, ale mogą powodować inne zagrożenia. Głównym ryzykiem kontaktu z barwnikami są alergie. Stwierdzono, że barwniki reaktywne (np. Reactive Black 5) powodują alergiczne reakcje układu oddechowego i skórny u pracowników wytwórni barwników, do których należą: kontaktowe zapalenie skóry, alergiczne zapalenie spojówek, zapalenie śluzówki nosa, astmę zawodową. Inną grupą barwników wykazującą działania alergiczne są barwniki zawieszinowe, niektóre z nich wywoływały niepożądane reakcje u użytkowników zabarwionej odzieży, w związku z czym nie powinny być stosowane.

Kolejnym zagrożeniem płynącym ze stosowania barwników, głównie azowych, jest ich działanie kancerogenne i mutagenne. Za potencjalnie rakotwórcze uważa się barwniki, które w czasie rozkładu wiązania azowego wytwarzają rakotwórcze aminy aromatyczne. Natomiast działanie mutagenne wynika z możliwości łączenia się z cząsteczkami DNA produktów pośrednich powstałych w procesie metabolizmu barwników w organizmie (Czajkowski 2007; Hunger 2005). Wykaz barwników, które wskutek rozkładu wytwarzają mutagenne aminy, obejmuje ponad 500 pozycji z czego 140 takich barwników nadal jest dostępnych w obrocie handlowym (Hunger 2005).

Ponadto silne zabarwienie zmniejsza możliwość wykorzystania zanieczyszczonych wód zarówno w gospodarstwach domowych, jak i w przemyśle (Majewska-Nowak 1986). W związku z negatywnym wpływem barwników na środowisko wodno-glebowe ścieki je zawierające muszą być oczyszczane.

## 4. Metody oczyszczania ścieków przemysłowych

Ścieki przemysłowe zawierają różne zanieczyszczenia, dlatego do ich usuwania można zastosować różne metody (rys. 4.1) i ich kombinacje.



Rys. 4.1. Metody oczyszczania ścieków (Anielak 2000)

Metody mechaniczne są oparte o zjawiska fizyczne i bardzo często są pierwszym etapem w toku oczyszczania ścieków (Anielak 2000). Polegają na usunięciu nierozpuszczalnych zanieczyszczeń, takich jak ciała stałe, tłuszcze (Pyłka-Gutowska 1999). Umożliwiają oddzielenie zanieczyszczeń zawieszonych, a także usunięcie osadów po zastosowaniu innych procesów oczyszczania.

Metody fizykochemiczne i chemiczne umożliwiają usunięcie substancji rozpuszczonych oraz zanieczyszczeń koloidalnych.

Metody biologiczne stosowane są do usuwania zanieczyszczeń organicznych, ulegających biodegradacji. Wykorzystywane są do oczyszczania połączonych ścieków przemysłowych z sanitarnymi (Anielak 2000).



## 4.1. Mechaniczne metody oczyszczania ścieków

### 1) Sedymentacja

Proces sedymentacji polega na opadaniu cząstek pod własnym ciężarem, gdy gęstość cząstek jest większa od gęstości wody. Gdy gęstość cząstek jest mniejsza występuje proces ich wypływania na powierzchnię (Anielak 1993). Wokół sedymentującej cząstki powstaje tzw. opływ, czyli ruch cieczy związany z jej wypieraniem przez opadającą cząstkę. W zależności od charakteru opływu wyróżnia się trzy rodzaje ruchu opadających cząstek: laminarny, przejściowy i turbulentny.

Gdy w czasie opadania cząstki nie oddziałują na siebie przebiega opadanie swobodne (sedymentacja odrębnych cząstek). Gdy cząstki lub ich opływy wpływają na siebie mamy do czynienia z sedymentacją zawiesin kłaczkowatych i sedymentacją strefową (Łomotowski, Szpindor 1999).

### 2) Filtracja

Filtracja jest to proces rozdzielania mieszanin niejednorodnych przy pomocy przegrody, przez którą dana zanieczyszczona ciecz przepływa. Zanieczyszczenia zatrzymywane są na przegrodzie, wewnątrz niej lub utrzymują się w cieczy przed przegrodą. Jako przegrody mogą być stosowane: warstwy materiału ziarnistego, tkaniny filtracyjne, porowate przegrody ze spiekanych mas ceramicznych, przegrody z klejonych tworzyw sztucznych, osady utworzone z zawiesin (tzw. placki filtracyjne) (Łomotowski, Szpindor 1999).

W zależności od sposobu działania użytych urządzeń filtracyjnych, proces filtracji można podzielić na grawitacyjny, ciśnieniowy oraz odśrodkowy (Anielak 1993).

## 4.2. Chemiczne metody oczyszczania ścieków

### 1) Neutralizacja

Ścieki zawierające wolne kwasy lub zasady, czyli o odczynie kwaśnym lub alkalicznym, powinny być zneutralizowane przed odprowadzeniem do kanalizacji lub odbiornika naturalnego.

Neutralizacja jest procesem chemicznym polegającym na zobojętnieniu odczynu ścieków przy użyciu odpowiednich reagentów. Może być stosowana na różnych etapach oczyszczania, tj. wstępnym, końcowym lub być procesem wspomagającym.

W procesie neutralizacji wolne kwasy i zasady zostają zobojętnione przy pomocy jonów  $H^+$  i  $OH^-$ . Proces ten zależy od stężenia, pH roztworu i rodzaju reagenta zobojętniającego, doboru którego dokonuje się w oparciu o ilość i skład ścieków oraz o kolejny etap ich oczyszczania. Najtańszą i najprostszą metodą neutralizacji ścieków jest mieszanie ścieków kwaśnych i alkalicznych. Jednak jest to możliwe tylko wtedy, gdy dany zakład produkuje oba rodzaje ścieków. W innym przypadku używane są odpowiednie czynniki neutralizujące (Anielak 2000).

## 2) Utlenianie i redukcja

Utlenianie i redukcja to procesy, w których następuje wymiana elektronów między utleniaczem i reduktorem. W przypadku utleniania mamy do czynienia z oddawaniem elektronów przez atom, jon lub cząsteczkę i z podwyższeniem stopnia utlenienia pierwiastka, natomiast w procesie redukcji następuje pobranie elektronów i stopień utlenienia pierwiastka obniża się.

W procesie oczyszczania ścieków proces utleniania wykorzystuje się do eliminacji zanieczyszczeń organicznych, do których należą m. in. aminy, barwniki, kwasy humusowe, lub cyjanki. Utleniacze, które są najczęściej stosowane to aktywny chlor i jego związki, tlen zawarty w powietrzu, nadmanganian potasu, ozon oraz nadtlenek wodoru.

W ostatnich latach upowszechniają się metody zwane pogłębionym chemicznym utlenianiem (AOPs – *Advanced Oxidation Processes*). Metody te opierają się na procesach, w których powstaje rodnik hydroksylowy  $OH^\bullet$  będący najsilniejszym znanym czynnikiem utleniającym (Łomotowski, Szpindor 1999). Rodniki hydroksylowe dzięki wysokiemu potencjałowi utleniania mogą rozkładać trudno biodegradowalne związki (tj. farby, żywice, biocydy, oleje mineralne, siarczki, chlorowcopochodne organiczne, barwniki, fenole, etery, aminy i wiele innych). Do metod AOPs zaliczamy ozonolizę, utlenianie fotokatalityczne, za pomocą  $H_2O_2$ , utlenianie radiacyjne (wykorzystujące promieniowanie  $\beta$  i  $\gamma$ ), a także metody z udziałem kilku czynników utleniających ( $H_2O_2/UV$ ,  $O_3/UV$ ,  $O_3/H_2O_2/UV$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2$ ,  $Fe^{3+}/H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ,  $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$ ,  $O_3/\gamma$ ,  $H_2O_2/\gamma$ ,  $Cl_2/\gamma$ ) (Bilińska, Ledakowicz 2011).

Metody pogłębionego chemicznego utleniania wykorzystywane są w celu utleniania substancji organicznych, które kumulują się w organizmach żywych lub są toksyczne czy kancerogenne, a czas ich rozkładu biologicznego w warunkach naturalnych jest bardzo długi. Związkami takimi są m.in. pestycydy, dioksyny, mytotoksyny, związki organiczne chloro- pochodne, barwniki przemysłowe, aminy organiczne, fenole (Łomotowski, Szpindor 1999).

Natomiast w przypadku procesu redukcji najbardziej powszechna jest redukcja jonów chromu. Ponieważ chrom(VI) ma działanie silnie toksyczne redukuje się go do chromu(III), a w następnej kolejności wytrąca w postaci wodorotlenku  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Jako czynniki redukujące stosuje się dwutlenek siarki, kwas siarkowy(IV), disiarczan(IV) sodu, siarczan(IV) żelaza(II) oraz siarczan(IV) sodu (Anielak 2000).

### 3) Metody strąceniowe

Chemiczne metody strąceniowe polegają na przekształcaniu zanieczyszczeń ze ścieków w makrozawiesiny przy użyciu reagentów chemicznych. Zanieczyszczenia poddawane metodom strąceniowym to mikrozwiesiny, związki koloidalne lub substancje rozpuszczone, a powstałe z nich makrozawiesiny są usuwane z układu metodami mechanicznymi. Najważniejsze wykorzystywane do oczyszczania ścieków chemiczne metody strąceniowe to koagulacja, chemiczne strącanie związków fosforu, strącanie przy użyciu wapna i strącanie jonów metali ciężkich.

- Koagulacja

Koagulacja polega na wytrącaniu koloidów w postaci zawiesin włóeczkowatych w wyniku działania czynników fizycznych lub chemicznych. W praktyce stosowane są głównie metody chemiczne, polegające na dodaniu do ścieków tzw. koagulantów.

Koagulacja chemiczna przebiega w dwóch etapach. W pierwszym dochodzi do destabilizacji układów koloidalnych – poprzez zmianę potencjału elektrokinetycznego zoli i zmniejszenie sił odpychania elektrostatycznego, by cząstki łatwiej łączyły się ze sobą, a drugim jest etap flokulacji – zjawisko łączenia się ze sobą cząstek koloidalnych. Jako koagulanty stosowane są przede wszystkim sole żelaza(III) i glinu (Łomotowski, Szpindor 1999).

- Strącanie metali ciężkich

Metale ciężkie mogą występować w ściekach jako roztwory rzeczywiste i zawiesiny. Ich usuwanie ze ścieków przemysłowych przeprowadza się najczęściej metodą strącania chemicznego lub współstrącania, i wykorzystuje się fakt, iż wodorotlenki i siarczki większości metali ciężkich są trudno rozpuszczalne w wodzie. W celu strącania metali ciężkich stosowane jest wapno lub metoda koagulacji. Skład i rozpuszczalność powstałego osadu są zależne od składu chemicznego roztworu, odczynu i sposobu przeprowadzania procesu (Łomotowski, Szpindor 1999).

### 4.3. Fizykochemiczne metody oczyszczania ścieków

#### 1) Flotacja

Flotacja jest procesem rozdzielania faz, w którym pęcherzyki powietrza lub innego gazu wynoszą zanieczyszczenia hydrofobowe do warstwy piany znajdującej się na powierzchni ścieków.

Zanieczyszczenia występują w pianie w wielokrotnie wyższym stężeniu niż w całej objętości ścieków, dlatego jej usunięcie wiąże się z ostatecznym usunięciem zanieczyszczeń. Pęcherzyki gazu przytwierdzają się tylko do cząstek o hydrofobowej powierzchni, czyli gdy skrajny kąt zwilżania, określający stopień hydrofobowości powierzchni, jest większy od zera.

W procesie flotacji używane są odczynniki flotacyjne, które modyfikują powierzchniowe właściwości cząstek lub optymalizują proces i można je podzielić na odczynniki pianotwórcze, zbierające i modyfikujące. Jako gaz stosowany może być azot, tlen, metan, chlor, jednakże najczęściej wykorzystywane jest powietrze.

Proces flotacji może być przeprowadzany różnymi sposobami, a dobór odpowiedniego sposobu i stosowanych urządzeń zależy od rodzaju i zagęszczenia flotowanych cząstek (Anielak 2000).

#### 2) Wymiana jonowa

Wymiana jonowa jest procesem polegającym na wymianie jonów związanych z jonitem na jony znajdujące się w roztworze. Jest to proces odwracalny i przebiega w sposób stechiometryczny, tj. w ilościach równoważnych.

Jonity, czyli wymiennicze jonowe, to substancje wielkocząsteczkowe o usieciowanej strukturze, które posiadają zdolność wymiany swych jonów. Zbudowane są ze szkieletu wielkocząsteczkowego oraz grupy jonowymiennej z ruchomym jonem. Można je sklasyfikować ze względu na pochodzenie i sposób otrzymywania (nieorganiczne i organiczne, naturalne i syntetyczne) oraz ze względu na rodzaj grup jonowymiennych (kationity i anionity). Kationity służą do wymiany kationów, natomiast anionity – anionów. Grupy jonowymienne kationitów to: grupa sulfonowa  $-\text{SO}_3^-$  z ruchomym kationem  $\text{Na}^+$  lub  $\text{H}^+$ , grupa karboksylowa  $-\text{COOH}$  lub rzadziej fenolowa  $-\text{OH}$ . Grupami anionitów są pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe grupy aminowe oraz grupy iminowe.

Wyróżnia się również jonity specjalne, które posiadają selektywne zdolności do wymiany jonowej. Należą tu jonity chelatujące bardzo silnie wiążące jony metali przejściowych oraz jonito-sorbenty, substancje o właściwościach wymiennieo-adsorpcyjnych. Największą i najczęściej stosowaną grupę wymiennaczy jonowych stanowią syntetyczne jonity organiczne (Anielak 2000).

### 3) Procesy membranowe

Procesy membranowe charakteryzują się rozdziałem składników mieszaniny wynikającym z przepływu jej przez membranę. Rozdzielanie składników jest procesem fizycznym, a przepływ mieszaniny może być spowodowany poprzez różnicę ciśnień lub potencjałów elektrochemicznych po obu stronach membrany (Bodzek, Konieczny 2011). Wszystkie procesy membranowe opierają się o tą samą technikę prowadzenia procesu, różni je natomiast budowa membrany i mechanizm separacji (Łomotowski, Szpindor 1999; Bodzek 2013; Bodzek, Konieczny 2007). Najczęściej stosowanymi procesami membranowymi są:

- Odwrócona osmoza i nanofiltracja

W procesach odwróconej osmozy i nanofiltracji stosowane są membrany o strukturze nieporowatej. Przepływ przez membranę polega na rozpuszczeniu substancji w membranie, a następnie dyfuzji przez nią za pomocą sił dyfuzji lub ciśnienia hydraulicznego (Łomotowski, Szpindor 1999).

Odwrócona osmoza opiera się na zjawisku osmozy, czyli przechodzeniu rozpuszczalnika przez półprzepuszczalną membranę rozdzielającą dwa roztwory o różnych stężeniach. Przenikanie zachodzi od roztworu o mniejszym stężeniu do roztworu o stężeniu większym do uzyskania równowagi potencjału chemicznego rozpuszczalnika, ale w odpowiednich warunkach dochodzi do zjawiska odwróconej osmozy, tj. rozpuszczalnik będzie przepływał z roztworu stężonego do rozcieńczonego.

Procesy odwróconej osmozy i nanofiltracji wykorzystywane są do oddzielania związków małocząsteczkowych, takich jak sole nieorganiczne, małocząsteczkowe związki organiczne, od rozpuszczalnika. Elementem różniącym proces odwróconej osmozy i nanofiltracji jest zdolność separacyjna membran. Przy nanofiltracji rozdzielane są jony dwu- i trójwartościowe oraz związki organiczne o masie cząsteczkowej do 200 u, natomiast w przypadku odwróconej osmozy również jony jednowartościowe (Łomotowski, Szpindor 1999).

- Mikrofiltracja i ultrafiltracja

W procesach mikrofiltracji i ultrafiltracji wykorzystywane są membrany o strukturze porowatej. Wielkość porów wpływa na zdolności do zatrzymywania substancji rozpuszczonych i koloidów. Mechanizm zatrzymywania zanieczyszczeń jest taki sam jak na filtrach i sitach. Proces mikrofiltracji stosowany jest do usuwania ze ścieków zanieczyszczeń koloidalnych, mikroawiesin, a także niektórych związków wielkocząsteczkowych. W przypadku ultrafiltracji usuwane są cząstki o średnicach 2–20 nm (Łomotowski, Szpindor 1999).

- Elektrodializa

Elektrodializa jest procesem polegającym na rozdzielaniu jonów w wyniku oddziaływania pola elektrycznego. Stosowana jest do zateżnienia lub rozcieńczenia ścieków z dużą zawartością soli lub cząstek naładowanych elektrycznie. Przyłożenie pola elektrycznego powoduje to, że aniony w roztworze podążają w kierunku elektrody dodatniej – anody, a kationy w kierunku elektrody ujemnej – katody, napotykając po drodze jonoselektywne membrany. Membrany anionowymienne naładowane są dodatnio i przepuszczają aniony, a odpychają kationy, natomiast kationowymienne są naładowane ujemnie i przepuszczają kationy, a aniony są odpychane. Przy naprzemiennym ułożeniu membran uzyskuje się oddzielone komory, w których następuje zateżnienie lub rozcieńczenie roztworu (Anielak 2000).

#### **4.4. Biologiczne metody oczyszczania ścieków**

Metody biologiczne polegają na rozkładzie zanieczyszczeń w procesie utleniania przy udziale mikroorganizmów. Związki organiczne zostają rozłożone pod wpływem enzymów i wykorzystane przy syntezie nowych komórek oraz utlenione do prostych związków nieorganicznych. Przy procesie utleniania biologicznego wydziela się znaczna ilość energii pozwalająca na szybki przebieg rozkładu i przyrost biomasy.

Aby biologiczne utlenianie było procesem efektywnym należy zapewnić odpowiednie warunki, tj. właściwą ilość aktywnej masy złożonej z mikroorganizmów (bakterii i pierwotniaków), a także zapewnienie stałego dostępu tlenu, który jest zużywany przez mikroorganizmy w ich procesach życiowych.

Biologiczne oczyszczanie ścieków może być prowadzone w dwóch układach: na złożach biologicznych oraz w urządzeniach z osadem czynnym. W pierwszym przypadku stosowana jest biocenoza unieruchomiona na elementach wypełnienia (biocenoza osiadła), natomiast w drugim biocenoza zawieszona w oczyszczanej wodzie (biocenoza wolno pływająca) (Heidrich, Witkowski 2005).

#### 4.5. Oczyszczanie ścieków zawierających barwniki

Do ścieków przemysłowych trafia od 2 do 50% barwników użytych w procesie produkcji. Wiąże się to z faktem, iż różne są wartości stopnia utrwalenia koloru w zależności od zastosowanej technologii, rodzaju barwnika i barwionego włókna (tabela 4.1).

**Tabela 4.1.** Stopień utrwalenia i straty w ściekach dla różnych klas barwników (Zaharia, Suteu 2012)

Rodzaj barwnika	Rodzaj włókna	Stopień utrwalenia %	Strata %
Kwasowe	Poliamidowe	80–95	5–20
Zasadowe	Akrylowe	95–100	0–5
Bezpośrednie	Celulozowe	70–95	5–30
Zawiesinowe	Poliestrowe	90–100	0–10
Metalokompleksowe	Wełniane	90–98	2–10
Reaktywne	Celulozowe	50–90	10–50
Siarkowe	Celulozowe	60–90	10–40

Największe straty barwnika występują w przypadku stosowania barwników reaktywnych, które są najczęściej stosowane w procesach barwienia (Zaharia, Suteu 2012).

Ścieki przemysłowe zawierające barwniki są bardzo trudne do oczyszczenia za pomocą konwencjonalnych metod. Utrudnienia wynikają z faktu, iż ich skład jest bardzo złożony (szeroki zakres pH, wysokie stężenia soli, mnogość struktur chemicznych), a same barwniki z powodu swej budowy i właściwości są odporne na biodegradację (nie rozkładają się w tlenowych warunkach standardowego oczyszczania ścieków), fotodegradację, a nawet czynniki utleniające (Banat i in. 1996; Fernandes i in. 2007; Ramakrishna, Viraraghavan 1996; Robinson i in. 2001).

Metody najczęściej wykorzystywane do usuwania barwników ze ścieków przemysłowych to: utlenianie (ozonowanie, utlenianie fotochemiczne, przy pomocy odczynnika Fentona i NaOCl), rozkład elektrochemiczny, koagulacja i strącanie chemiczne, elektrokoagulacja, procesy membranowe, metody biologiczne (w warunkach tlenowych, beztlenowych lub beztlenowo-tlenowych) oraz wymiana jonowa i adsorpcja.

Techniki te są skuteczne w usuwaniu barwnych zanieczyszczeń, ale mają pewne wady i ograniczenia. Należą do nich: nadmiar zużycia chemikaliów lub wytwarzania osadów trudnych do unieszkodliwienia, tworzenie produktów ubocznych, uwalnianie amin aromatycznych, kosztowne wymagania oczyszczalni lub koszty operacyjne, skuteczność w usuwaniu tylko jednej grupy barwników, wrażliwość na zmienny skład ścieków na wejściu (Majewska-Nowak 1986; Robinson i in. 2001; Zaharia, Suteu 2012).

Obecnie jedną z najbardziej skutecznych metod usuwania barwników ze ścieków jest ich adsorpcja (Fernandes i in. 2007). Jest to metoda łatwa do zastosowania, odporna na działanie substancji toksycznych, a podczas przebiegu procesu nie są wytwarzane szkodliwe produkty uboczne (Hassani i in. 2014). Wysokie koszty, związane z wykorzystaniem węgla aktywnego, mogą być łatwo wyeliminowane przez wybór ekonomicznych i nie wymagających dodatkowego przygotowania sorbentów.





## 5. Procesy adsorpcji i wybrane adsorbenty

### 5.1. Ogólna charakterystyka procesu adsorpcji

Adsorpcja jest zjawiskiem polegającym na zmianie stężenia substancji na powierzchni graniczących ze sobą faz. Ze względu na rodzaj faz granicznych proces adsorpcji można rozpatrywać w układach: ciało stałe–gaz, ciało stałe–ciecz, ciecz–gaz oraz ciecz–ciecz, z czego praktyczne zastosowanie mają dwa pierwsze układy, które stanowią podstawę metod adsorpcyjnych stosowanych w usuwaniu zanieczyszczeń (Paderewski 1999; Ościk 1979).

Rozpatrując układ ciało stałe–ciecz adsorpcję można zdefiniować jako zagęszczenie substancji na powierzchni lub w objętości mikroporów ciała stałego wskutek działania sił przyciągających. Ciało stałe, na którego powierzchni zachodzi adsorpcja nazywa się adsorbentem, natomiast substancję adsorbującą się – adsorbatem. Jeżeli cząsteczki substancji przenikają w głąb fazy stałej mówimy o zjawisku absorpcji. W momencie gdy adsorpcja i absorpcja zachodzą równocześnie, lub gdy nie da się ściśle określić które ze zjawisk zachodzi, wówczas mówimy o procesie sorpcji (Kielcew 1980; Ościk 1979).

Proces adsorpcji nie zachodzi na całej powierzchni adsorbentu, tylko na tzw. centrach aktywnych. Centrami aktywnymi można określić ściany mikrokryształitów, defekty sieciowe lub granice faz. Niekiedy obecnych jest kilka rodzajów centrów, mogących adsorbować różne rodzaje cząsteczek (Pigoń, Ruziewicz 1980).

Proces adsorpcji z uwagi na rodzaj występujących sił adsorpcyjnych dzielimy na:

- adsorpcję fizyczną – spowodowaną siłami oddziaływań międzycząsteczkowych, tj. siłami van der Waalsa i wiązaniem wodorowym;
- adsorpcję chemiczną tzw. chemisorpcję – powodują ją siły chemicznego oddziaływania, prowadzące do wytworzenia się wiązań jonowych, kowalencyjnych lub koordynacyjnych, warunkujące powstanie nowego związku chemicznego na granicy faz;
- adsorpcję jonowymienną – proces wymiany jonowej odbywający się na powierzchni granicznej ciało stałe-roztwór, wymiana jonowa zachodzi zawsze w ilościach równoważnych (Kielcew 1980; Ościk 1979).

Główne różnice między adsorpcją fizyczną i chemiczną przedstawiono w tabeli 5.1.

**Tabela 5.1.** Różnice między adsorpcją fizyczną i chemiczną (Pigoń, Ruziewicz 1980)

Adsorpcja fizyczna	Adsorpcja chemiczna
Zachowanie indywidualności oddziaływających na siebie substancji	Indywidualność substancji oddziaływających na siebie zostaje zatarta w wyniku powstania nowego związku chemicznego
Występuje na powierzchni wszystkich ciał stałych wobec różnorodnych substancji	Zjawisko specyficzne, występuje na niektórych sorbentach wobec określonych cząstek
Ciepło adsorpcji jest niewielkie	Ciepło adsorpcji zbliżone do wartości ciepła reakcji chemicznych
Proces odwracalny - po zmianie warunków np. ciśnienia, stężenia następuje desorpcja	Najczęściej proces nieodwracalny - desorpcja wymaga zastosowania drastycznych środków, a po procesie substancja może zmienić postać chemiczną
Możliwość utworzenia wielu warstw na powierzchni adsorbentu	Pokrycie powierzchni monowarstwą cząstek
Proces ograniczony głównie szybkością dyfuzji adsorbentu	Proces aktywowany, zależny w dużym stopniu od temperatury

## 5.2. Izotermy adsorpcji

Proces adsorpcji przebiega do momentu ustalenia równowagi dynamicznej pomiędzy stężeniem substancji rozpuszczonej w roztworze a stężeniem tej substancji na wewnętrznej powierzchni adsorbentu (Kowal, Świdarska-Bróz 2000; Kyzioł 2002). Czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi zależy od wielkości cząstek substancji rozpuszczonej i jej podatności na proces wiązania. W warunkach równowagi adsorpcja opisywana jest za pomocą izoterm adsorpcji, czyli zależności ilości substancji zaadsorbowanej przypadającej na jednostkę masy adsorbentu od stężenia tej substancji w roztworze w stałej temperaturze (Kowal, Świdarska-Bróz 2000).

Najczęściej stosowane izotermy do opisu procesu adsorpcji to izotermy dwuparametrowe, w tym:

### 1) Izoterma Freundlicha

Izoterma Freundlicha jest modelem empirycznym wskazującym na wzrost stężenia adsorbentu na powierzchni adsorbentu wraz ze wzrostem jego stężenia w roztworze. Stosowana jest do opisu adsorpcji na powierzchniach niejednorodnych energetycznie (Vaghetti i in. 2009), a także dobrze opisuje proces na adsorbentach mikroporowatych (Ignatowicz 2011). Zakłada, że silniejsze miejsca wiążące są zajmowane w pierwszej kolejności, a siła wiązania spada wraz ze wzrostem stopnia zajęcia miejsca (Freundlich 1906; Tan i in. 2009).

Równanie izotermy Freundlicha przedstawia się następująco (Vaghetti i in. 2009):

$$q = K_F \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (1)$$

gdzie:

$q$  – ilość substancji zaadsorbowana przez jednostkową masę adsorbentu (mg/g),

$C_{eq}$  – stężenie równowagowe substancji (mg/dm<sup>3</sup>),

$K_F$  – stała związana z pojemnością adsorpcyjną (mg/g(dm<sup>3</sup>/mg)<sup>1/n</sup>),

$1/n$  – stała.

Parametr  $1/n$  jest miarą heterogeniczności powierzchni, która staje się bardziej niejednorodna, gdy jego wartość zbliża się do zera. Ponadto wskazuje na siłę procesu adsorpcji (Foo, Hameed 2010). Wielkość parametru  $n$  wskazuje także na zdolności adsorpcyjne sorbentu. Wartości  $n$  mieszczące się w granicach 2–10 wskazują na dobre zdolności adsorpcyjne, w zakresie 1–2 na średnie, a wynoszące poniżej 1 na zdolności słabe (Brdar i in. 2012).

## 2) Izoterma Langmuira

Izoterma Langmuira jest podstawową izotermą adsorpcji. Zakłada ona, że:

- na powierzchni adsorbentu tworzy się monowarstwa adsorbentu,
- adsorpcja zachodzi na centrach aktywnych, które są jednorodne energetycznie,
- na jednym centrum może zaadsorbować się tylko jedna cząstka,
- nie występują wzajemne oddziaływania między zaadsorbowanymi cząstkami,
- stan maksymalnej adsorpcji odpowiada obsadzeniu wszystkich centrów (Langmuir 1916; Pigoń, Ruziewicz 1980; Vaghetti i in. 2009).

Prawdopodobieństwo zaadsorbowania cząsteczek rośnie wraz z dostępną wolną powierzchnią, a zależy od temperatury i wielkości energii adsorpcji (Ignatowicz 2010).

Równanie izotermy Langmuira przedstawia się następująco (Vaghetti i in. 2009):

$$q = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (2)$$

gdzie:

$q$  – ilość substancji zaadsorbowana przez jednostkową masę adsorbentu (mg/g),

$q_{max}$  – maksymalna pojemność sorpcyjna adsorbentu (mg/g),

$K_L$  – stała równowagi adsorpcji ( $\text{dm}^3/\text{mg}$ ),

$C_{\text{eq}}$  – stężenie równowagowe substancji ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ).

Izoterma Langmuira umożliwia obliczenie współczynnika separacji  $R_L$ , który określa naturę adsorpcji:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

Parametr  $R_L$  określa typ izotermy, gdy:  $R_L > 1$  – warunki adsorpcji są niekorzystne,  $R_L = 1$  – adsorpcja liniowa,  $0 < R_L < 1$  – warunki adsorpcji korzystne,  $R_L = 0$  – adsorpcja nieodwracalna (Tan i in. 2009).

### 3) Izoterma Dubinina-Raduszkiewicza

Izoterma Dubinina-Raduszkiewicza jest modelem empirycznym opisującym adsorpcję wielowarstwową z rozkładem energii Gaussa na powierzchniach heterogenicznych (Celekli i in. 2012; Foo, Hameed 2010). Równanie izotermy Dubinina-Raduszkiewicza wyrażone jest jako (Dubinin 1960; Foo, Hameed 2010):

$$q = q_D \cdot \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (4)$$

gdzie:

$q$  – ilość substancji zaadsorbowana przez jednostkową masę adsorbentu ( $\text{mmol}/\text{g}$ ),

$q_D$  – stała określająca pojemność sorpcyjną ( $\text{mmol}/\text{g}$ ),

$\beta$  – stała zależna od energii sorpcji ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ ),

$\varepsilon$  – potencjał Polanyi'ego,  $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{\text{eq}})$ , gdzie  $R$  – stała gazowa ( $\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$ ),  $T$  – temperatura ( $\text{K}$ ).

Parametr  $\beta$  pozwala na obliczenie wolnej energii przypadającej na cząsteczkę adsorbentu ( $E$ ):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (5)$$

Umożliwia ona określenie charakteru procesu adsorpcji: gdy  $E < 8 \text{ kJ}/\text{mol}$  – adsorpcja fizyczna,  $8 \leq E \leq 16 \text{ kJ}/\text{mol}$  – adsorpcja jonowymienna (Ozcan i in. 2006).

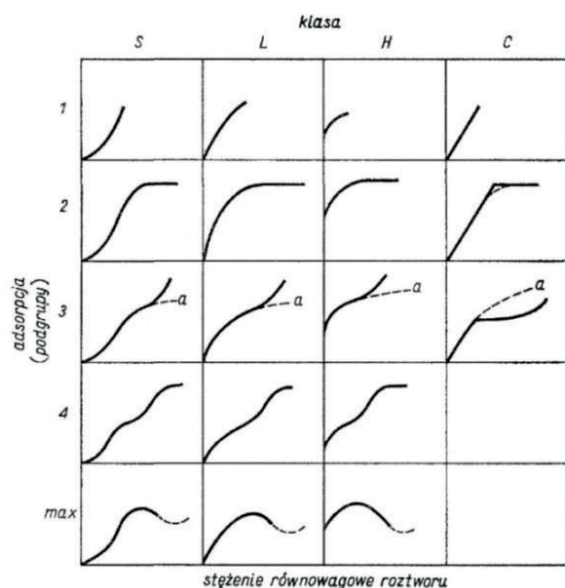
Do wyznaczania wartości parametrów w równaniach sorpcji korzysta się z analizy regresji liniowej lub nieliniowej. W analizie regresji liniowej równania izoterm przekształca się za pomocą operacji algebraicznych do postaci liniowych (Foo, Hameed 2010). Liniowe formy równań Freundlicha, Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza przedstawiono w tabeli 5.2. Wynika z niej, że równanie Langmuira można zlinearyzować na cztery sposoby (równanie 7a–d), przy czym najczęściej wykorzystywane jest równanie 7a.

**Tabela 5.2.** Liniowe formy izoterm adsorpcji

Izoterma	Wzór liniowy	Wykres	Numer równania
Freundlicha	$\log q = \frac{1}{n} \log C_{eq} + \log K_F$	$\log q$ vs $\log C_{eq}$	6
Langmuira	$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{C_{eq}}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}}$	$\frac{C_{eq}}{q_e}$ vs $C_{eq}$	7a
	$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max} C_{eq}}$	$\frac{1}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_{eq}}$	7b
	$q = q_{max} - \frac{q_e}{K_L C_{eq}}$	$q_e$ vs $\frac{q_e}{C_{eq}}$	7c
	$\frac{q}{C_{eq}} = K_L q_{max} - K_L q_e$	$\frac{q_e}{C_{eq}}$ vs $q_e$	7d
Dubinina-Raduszkiewicza	$\ln q = \ln q_D - \beta \varepsilon^2$	$\ln q$ vs $\varepsilon^2$	8

### 5.3. Klasy izoterm

Izotermy adsorpcji substancji stałych z roztworów dzieli się na cztery klasy w zależności od przebiegu ich części początkowych: S, L, H i C. Dodatkowo w każdej klasie wyróżnia się podgrupy w zależności od kształtu izoterm przy wyższych stężeniach (rys. 5.1). Kształt izoterm zależy od mechanizmu procesu, orientacji zaadsorbowanych cząsteczek oraz zmiany tej orientacji (Giles i in. 1974; Ościk 1979).



**Rys. 5.1.** Klasyfikacja izoterm adsorpcji substancji stałych z roztworów wg Gilesa i in. (Ościk 1979)

W izotermach typu S nachylenie krzywej wzrasta wraz ze wzrostem stężenia adsorbentu w roztworze. Oznacza to, że powierzchnia wykazuje niskie powinowactwo do adsorbentu przy niskich jego stężeniach, które rośnie wraz ze wzrostem stężenia początkowego. W izotermach tego typu występuje silna adsorpcja rozpuszczalnika. Orientacja cząsteczek adsorbentu w warstwie powierzchniowej jest zwykle pionowa, ewentualnie skośna.

Dla izoterm typu L (typu Langmuira) nachylenie izoterm maleje wraz ze wzrostem stężenia adsorbentu w roztworze. Świadczy to o wysokim powinowactwie adsorbentu do powierzchni przy niskich jego stężeniach, zmniejszającym się wraz ze wzrostem stężenia początkowego. W tym typie izoterm nie występuje konkurencyjne oddziaływanie rozpuszczalnika. Cząsteczki adsorbentu ułożone są na powierzchni poziomo.

Typ H świadczy o wysokim powinowactwie adsorpcyjnym. Dotyczy izoterm adsorpcji dużych cząsteczek (np. polimerów) lub miceli. W tym przypadku może występować także chemisorpcja.

Klasa C odpowiada izotermom liniowym o stałym podziale substancji pomiędzy fazę stałą i roztwór (Ościk 1979; Sarbak 2000).

## 5.4. Kinetyka procesu adsorpcji

Proces adsorpcji z roztworów wodnych na materiałach porowatych jest procesem dyfuzyjnym i przebiega w następujący sposób:

- transport cząsteczek adsorbentu z głębi fazy ciekłej do warstwy granicznej roztwór-adsorbent, dyfuzja w warstwie granicznej w pobliże powierzchni adsorbentu (dyfuzja przez film),
- etap ustalania się równowagi – migracja po powierzchni i oddziaływanie z miejscami zewnętrznymi na powierzchni adsorbentu (wiązaną przez adsorpcję fizyczną, chemiczną, wymianę jonową i/lub tworzenie kompleksów),
- dyfuzja do wnętrza porów i oddziaływanie z miejscami wewnętrznymi (Contreras i in. 2007; Kyzioł-Komosińska, Pająk 2012).

Szybkość adsorpcji jest szybkością zmian ułamka zapełnień powierzchni, a wyznaczyć ją można poprzez pomiar zmiany stopnia pokrycia powierzchni w czasie (Atkins 2001). Szybkość adsorpcji z roztworów zależy m.in. od wielkości i budowy adsorbowanych cząstek, porowatości adsorbentu, temperatury (Anielak 2000).

Kinetyka wynikająca ze zjawiska przenoszenia masy i natury oddziaływania adsorbent-adsorbent jest definiowana przez najwolniejszy etap, tj. etap kontrolujący szybkość sorpcji (Contreras i in. 2007).

Do opisu mechanizmu kinetyki adsorpcji służą równania kinetyczne. Najbardziej popularne i najczęściej stosowane równania to:

### 1) Równanie pseudo-pierwszego rzędu

Równanie wprowadzone przez Lagergrena w 1898 roku było pierwszym równaniem kinetycznym opisującym sorpcję w układzie ciecż-ciało stałe opartym na pojemności adsorpcyjnej ciała stałego. Model ten zakłada, że szybkość zmian adsorpcji substancji rozpuszczonej jest wprost proporcjonalna do różnicy równowagowego stężenia i stężenia chwilowego adsorbentu w fazie stałej. Aby odróżnić równanie kinetyczne oparte na pojemności adsorpcyjnej ciała stałego od tego opartego na stężeniu roztworu, równanie to zostało nazwane równaniem pseudo-pierwszego rzędu (Crini i in. 2007):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (9)$$



Po scałkowaniu równania (9) w granicach  $t=0$  do  $t=t$  oraz  $q_t=0$  do  $q_t=q_t$  oraz przekształceniu otrzymujemy postać liniową:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (10)$$

gdzie:

$q_t$  – ilość zaadsorbowanej substancji w czasie  $t$  (mg/g),

$q_e$  – równowagowa ilość zaadsorbowanej substancji (mg/g),

$k_1$  – stała równania pierwszego rzędu (1/min),

$t$  – czas (min).

## 2) Równanie pseudo-drugiego rzędu

Równanie pseudo-drugiego rzędu zostało opracowane przez Ho w 1995 roku. Model ten zakłada, że pojemność sorpcyjna sorbentu jest proporcjonalna do ilości zajętych miejsc aktywnych na powierzchni. Równanie pseudo-drugiego rzędu ma postać:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Postać liniowa równania (11) po scałkowaniu w granicach  $t=0$  do  $t=t$  oraz  $q_t=0$  do  $q_t=q_t$  i przekształceniu jest następująca:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (12)$$

gdzie:

$q_t$  – ilość zaadsorbowanej substancji w czasie  $t$  (mg/g),

$q_e$  – równowagowa ilość zaadsorbowanej substancji (mg/g),

$k_2$  – stała równania drugiego rzędu (g/mg·min),

$t$  – czas (min).

Ho i McKay (1999) przeanalizowali dane kinetyczne sorpcji w układzie ciało stałe–ciecz i wykazali, że w większości przypadków szybkość procesu sorpcji dobrze opisuje równanie rzędu pseudo-drugiego. Równanie pseudo-pierwszego rzędu wykazuje dobre dopasowanie jedynie dla początkowego etapu procesu adsorpcji.

W celu określenia szybkości procesu kontrolującego adsorpcję stosuje się model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej opracowany przez Webera i Morrisa. Model ten zakłada, że proces sorpcji składa się z kilku etapów: migracji adsorbentu z roztworu do powierzchni sorbentu, dyfuzji barwnika przez warstwę graniczną, dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej, adsorpcji na wewnętrznej powierzchni sorbentu (Janos i in. 2007). Przedstawiony jest następującym wzorem (Contreras i in. 2007):

$$q_t = K_p t^{0.5} + C \quad (13)$$

gdzie:

$q_t$  – ilość zaadsorbowanej substancji w czasie  $t$  (mg/g),

$K_p$  – stała szybkości dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej (mg/(g·min<sup>0.5</sup>)),

$C$  – odpowiada grubości warstwy granicznej (mg/g),

$t$  – czas (min).

Etapem kontrolującym szybkość procesu, czyli najwolniejszym jego etapem jest dyfuzja w warstwie granicznej (film) lub dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa (wewnątrz porów). Im większa wartość  $C$ , tym większy jest wpływ warstwy granicznej na proces adsorpcji. Gdy zależność  $q_t = f(t^{0.5})$  jest prostoliniowa w całym zakresie, a ponadto krzywa przechodzi przez początek układu współrzędnych, oznacza to, że adsorpcja zachodzi wyłącznie w wyniku dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej. Odchylenia od liniowości (linia łamana) wskazują, że w procesie adsorpcji bierze udział kilka etapów (Contreras i in. 2007; Toptas i in. 2014).

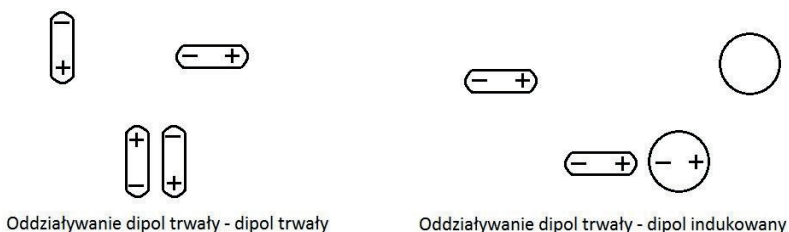
## 5.5. Mechanizmy wiązania zanieczyszczeń na powierzchni adsorbentów

Mechanizmy wiązania zanieczyszczeń na powierzchni ciała stałego mogą mieć różny charakter i zależą od rodzaju zachodzącego procesu. W adsorpcji fizycznej główne oddziaływania to siły van der Waalsa i wiązanie wodorowe, a w chemisorpcji siły wiązania chemicznego. Siły powodujące wiązanie się zanieczyszczeń na powierzchni fazy stałej:

### Oddziaływania van der Waalsa

Są to oddziaływania elektrostatyczne zachodzące między cząsteczkami obojętymi związane z istnieniem trwałych momentów dipolowych cząsteczek oraz ich polaryzowalnością (rys. 5.2). Wyróżniamy trzy typy sił van der Waalsa:

- oddziaływanie dipol-dipol – polega na wzajemnym przyciąganiu cząsteczek o trwałych dipolach. Oddziaływanie to ma charakter orientujący – przyciąganie się różnoimiennych biegunów dipoli powoduje, że sąsiadujące ze sobą cząsteczki ustawiają się w stosunku do siebie w określony sposób;
- oddziaływania dipol-dipol indukowany – polega na przyciąganiu cząsteczki o trwałym momencie dipolowym i cząsteczki o momencie dipolowym indukowanym. Indukowany moment dipolowy powstaje w wyniku polaryzacji cząsteczki pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Zbliżenie cząsteczki o trwałym dipolu powoduje przesunięcie ładunków wewnątrz cząsteczki sąsiadującej i wytworzenie dipolu indukowanego, a oddziaływanie ma charakter indukcyjny;
- oddziaływanie dipol indukowany-dipol indukowany – polega na wzajemnym przyciąganiu pomiędzy cząsteczkami niepolarnymi. Ruchy elektronów w obrębie cząsteczki powodują krótkotrwałe zmiany rozkładu gęstości elektronowej i dochodzi do przesunięcia ładunków ujemnych w stosunku do ładunków dodatnich i wytworzenia chwilowych momentów dipolowych. Takie chwilowe dipole oddziałując na powłoki elektronowe sąsiednich cząsteczek mogą indukować w nich podobne momenty dipolowe. Oddziaływania te noszą nazwę sił dyspersyjnych lub sił Londona.

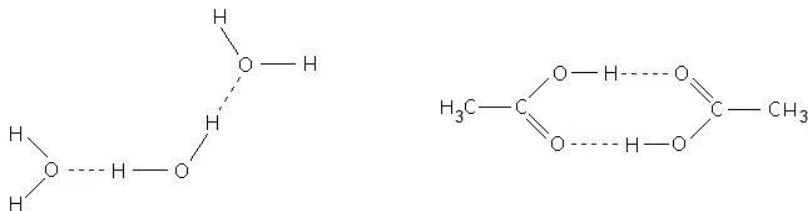


Rys. 5.2. Schematy oddziaływań van der Waalsa (Bielański 1977)

### Wiązanie wodorowe

Wiązania wodorowe powstają w przypadku cząsteczek, w których atomy wodoru związane są z silnie elektroujemnymi atomami, takimi jak tlen, fluor lub azot.

Atom wodoru mieści się między dwoma atomami, które mogą należeć do dwóch różnych cząsteczek, bądź też do tej samej cząsteczki (rys. 5.3). Aby wiązanie wodorowe mogło powstać atomy połączone z wodorem muszą oprócz znacznej elektroujemności posiadać także wolną parę elektronową.



**Rys. 5.3.** Wiązania wodorowe między cząsteczkami wody i kwasu octowego (Pigoń, Ruziewicz 1980)

Oddziaływanie, wskutek którego tworzy się mostek wodorowy to elektrostatyczne przyciąganie dipoli, gdzie wodór stanowi biegun dodatni, a związany z nim atom elektroujemny jest biegunem ujemnym. Polaryzacja wiązania powoduje przesunięcie gęstości elektronowej i odsłonięty proton może być przyciągany przez wolną parę elektronową drugiego elektroujemnego atomu. Ze względu na małe rozmiary atomu wodoru tworzy się wokół niego silne pole elektryczne, co powoduje, że oddziaływanie między dipolami w wiązaniu wodorowym jest szczególnie mocne. Energia takiego wiązania wynosi 12–33 kJ/mol i jest większa od energii oddziaływań van der Waalsa, ale mniejsza od energii wiązań kowalencyjnych lub jonowych.

### Oddziaływania elektrostatyczne

Polega na przyciąganiu się różnoimiennie naładowanych cząsteczek. Siła, z jaką działają na siebie ładunki, określona jest przez prawo Coulomba. Prawo to mówi, że siła oddziaływania dwóch ładunków jest wprost proporcjonalna do iloczynu ich wartości i odwrotnie proporcjonalna do kwadratu odległości między nimi.

### Wiązanie chemiczne

Z utworzeniem wiązania chemicznego mamy do czynienia przy chemisorpcji. Przy zbliżaniu się cząsteczek zanieczyszczeń do powierzchni adsorbentu następuje przemieszczenie elektronów oddziałujących składników z wytworzeniem wiązania chemicznego. Na powierzchni ciała stałego może tworzyć się wiązanie kowalencyjne (polega na uwspólnieniu elektronów pochodzących od łączących się ze sobą atomów), koordynacyjne (rodzaj wiązania kowalencyjnego gdzie para elektronowa pochodzi od jednego z atomów) lub rzadziej wiązanie jonowe (atom bardziej elektroujemny przyjmuje elektrony atomu o mniejszej elektroujemności – wytworzone w ten sposób jony przyciągają się w wyniku działania sił elektrostatycznych) (Bielański 1977; Pigoń i Ruziewicz 1980).

## 5.6. Sorbenty stosowane w procesach usuwania zanieczyszczeń z wód i ścieków

Sorbentami mogą być ciała stałe odznaczające się odpowiednimi właściwościami fizycznymi i chemicznymi, gdyż to one mają decydujący wpływ na przebieg procesu sorpcji. Do właściwości tych należą: wielkość powierzchni właściwej, porowatość, wielkość i rozkład porów, obecność grup funkcyjnych na powierzchni, uziarnienie, wytrzymałość mechaniczna. Spośród porów największy wpływ na zdolność sorpcyjną i szybkość procesu ma liczba mezo- i mikroporów znajdujących się w jednostce objętości lub masy sorbentu (Kielcew 1980). Sorbenty można podzielić na organiczne i mineralne, a także na naturalne i syntetyczne.

Podstawowe sorbenty przemysłowe to:

- węgle aktywne – otrzymywane są z surowców organicznych, takich jak torf, węgiel kamienny i brunatny, surowiec drzewny – drewno, trociny, odpady rolnicze – skorupy orzechów, pestki owoców. Aby wytworzyć węgiel aktywny dany surowiec poddaje się obróbce cieplnej w warunkach beztlenowych, a następnie aktywacji gazem lub obróbce chemicznej, aby węgiel uzyskał strukturę porowatą (Anielak 2000). Węgłe aktywne mają strukturę porowatą i dużą powierzchnię właściwą (500–2000 m<sup>2</sup>/g). Występują głównie w dwóch formach: węgiel aktywny sproszkowany (PAC – Powdered Activated Carbon) oraz węgiel aktywny w postaci granulatu (GAC – Granulated Activated Carbon). Stosowany jest do usuwania wielu zanieczyszczeń, zarówno organicznych (barwników, fenoli, pestycydów, PCBs, detergentów), jak i nieorganicznych (jonów metali) (Gupta, Suhas 2009). Węgiel aktywny jest bardzo skuteczny w sorpcji barwników kationowych, zaprawowych i kwasowych, w nieco mniejszym stopniu usuwa barwniki zawieszinowe, bezpośrednie, kadziowe, pigmenty i barwniki reaktywne (Robinson i in. 2001);
- żele krzemionkowe – charakteryzują się dobrze rozwiniętą porowatością. Żel kwasu krzemowego to uwodniona, bezpostaciowa krzemionka (SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O), która w wyniku polikondensacji zostaje przekształcona w cząstki o rozmiarach koloidalnych. Żele krzemionkowe mają postać twardych ziaren o różnym zabarwieniu (Kielcew 1980). Ich powierzchnia właściwa mieści się w zakresie 250–900 m<sup>2</sup>/g (Gupta, Suhas 2009);

- zeolity (sita molekularne) – są to krystaliczne glinokrzemiany metali alkalicznych lub ziem alkalicznych. Składają się z tetraedrów  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  ułożonych przestrzennie, a w wolnych przestrzeniach znajdują się duże jony i cząsteczki wody. Jony i cząsteczki wody mają dużą swobodę ruchu, co pozwala na wymianę jonową i odwracalną dehydratację. Wykazują odporność na wysoką temperaturę – nie zmieniają się ich właściwości sorpcyjne. Zeolity dzielą się na naturalne i syntetyczne, a spośród naturalnych najbardziej znane to klinoptylolit i mordenit (Franus, Dudek 1999; Kesraoui-Ouki i in. 1994; Wang, Peng 2010). Obecnie dużym zainteresowaniem badaczy cieszą się zeolity syntetyczne otrzymywane z popiołów lotnych (Franus 2012; Franus i in. 2014; Franus i in. 2015; Kyzioł-Komosińska i in. 2015; Wdowin i in. 2014);
- skały ilaste – ich właściwości zależą od rodzaju minerału, z jakiego się składają. Najbardziej popularne minerały to smektyty, w tym montmorillonit i beidellit oraz sepiolit, kaolinit i illit. Sorbenty ilaste są układami polimineralnymi o dużym stopniu rozproszenia, ich skład chemiczny waha się w bardzo szerokich granicach. Część z nich wykazuje dużą aktywność w postaci niezmienionej, jest też jednak grupa skał, która wymaga aktywacji chemicznej, w celu zwiększenia zdolności sorpcyjnych (Kielcew 1980; Kyzioł-Komosińska, Pająk 2012; Kyzioł-Komosińska i in. 2014a; Ozcan i in. 2006).

### 5.6.1. Sorbenty organogeniczne

Oprócz sorbentów mineralnych dużą grupę stanowią sorbenty pochodzenia organicznego o wysokiej zawartości substancji humusowych (Janos i in. 2005; Venkata Mohan i in. 1999). Do nich zalicza się biolity (torfy, węgle brunatne, ksylity, oksyhumolity), a także produkty uboczne procesów przemysłowych lub odpady z rolnictwa.

Z powodzeniem prowadzone są badania nad usuwaniem barwników z roztworów wodnych przy użyciu:

- biolitów (torfy, węgle brunatne) (Allen i in. 2004; Choy i in. 2005; Ho, McKay 1998b; Kyzioł-Komosińska i in. 2014b; Venkata Mohan i in. 2002),
- chityny i chitozanu (Annadurai, Lee 2008; Crini, Badot 2008; Dolphen i in. 2007; Karmaker i in. 2015; Mubarak i in. 2017),
- biomasy z alg i wodorostów (Celekli i in. 2012; Denardin da Rosa i in. 2018; Hernandez-Zamora i in. 2015; Szymczyk i in. 2014),

- drewna i produktów ubocznych przemysłu drzewnego (trociny i kora) (Dulman, Cucu-Man 2009; Kaya 2018; Low i in. 2000; McKay i in. 1999; Morais i in. 1999; Tiwari i in. 2015),
- odpadów z przemysłu rolniczego, takich jak: wytloki z trzciny cukrowej (Ho, McKay 2003), łupiny orzechów (Doulati Ardejani i in. 2008; Ghazi Mokri i in. 2015; Halysh i in. 2018; Tanyildizi 2011), skórka z pomarańczy (Sivaraj i in. 2001), skórka z pomelo (Hameed i in. 2008), skórka z arbuza (Chigbundu i Adebawale 2017), odpady bananowe (Vijaya Kumar i in. 2010), odpady sojowe (Kooh i in. 2016), łupiny ziaren słonecznika, odpady kukurydziane (Suteu i in. 2010), łuski ryżu, odpady bawełniane (McKay i in. 1999; Vasanth Kumar, Sivanesan 2007), proszek z liści ananasa (Yagub i in. 2012), proszek z liści mango (Uddin i in. 2017),
- kompostów (Józwiak i in. 2013; McKay i in. 2011; Toptas i in. 2014; Tsui i in. 2003).

#### 5.6.1.1. Torfy

Ze względu na genezę, budowę petrograficzną i właściwości skały osadowe dzieli się na humusowe (powstające w wyniku torfienia), sapropelowe (utworzone w wyniku gnicia) i liptobiolity (powstałe z resztek roślinnych najbardziej odpornych na działanie bakterii i utlenianie) (Bolewski, Parachoniak 1982). Torfy, węgle brunatne i węgle kamienne są humusowymi skałami osadowymi, które tworzą się ze szczątków roślin o różnym stanie zachowania (Łydka 1985).

Torf, najmniej uwęglony element w szeregu węgli humusowych, powstaje w wyniku obumarcia i niecałkowitego rozkładu roślin torfotwórczych przy podwyższonej wilgotności i ograniczonym dostępie tlenu. W procesie tworzenia się torfów duże znaczenie ma stopień rozwoju flory, klimat i czynniki mu towarzyszące (opady, ruch i jakość wód, temperatura powietrza i gleby), rzeźba lub tektonika terenu torfowiska (Gabzdyl 1987).

Torfowiska powstają w obszarach, gdzie panuje środowisko bagienne sprzyjające wzrastaniu mchów, wrzosów, sitowia itp., a także w płytkowodnej strefie przybrzeżnej o mocno rozwiniętej roślinności. W torfowiskach oprócz materiału roślinnego mogą pojawiać się także ziarna minerałów krzemianowych lub węglanów (Łydka 1985).

W Polsce znajduje się ponad 49 tysięcy torfowisk, zajmujących łącznie 1,255 mln ha powierzchni (Ilnicki 2002), co daje jej 17 miejsce wśród krajów europejskich (Hobbs 1986). Najczęściej na terenie Polski występują torfowiska niskie, które stanowią 89% wszystkich torfowisk (Gabzdyl 1987).

Oprócz torfowisk torfy występują również w nadkładzie złóż węgla brunatnych centralnej Polski (Kopalnie Węgla Brunatnego Bełchatów, Konin, Adamów) i w trakcie udostępniania złóż węgla są deponowane na składowiskach. I właśnie te torfy mogą znaleźć zastosowanie jako potencjalne sorbenty w usuwaniu zanieczyszczeń z wód i ścieków. Natomiast eksploatacja złóż torfowych na skalę przemysłową nie jest wskazana, gdyż prowadziłaby do ich dewastacji i byłaby niezgodna z zasadami ekorozwoju, ponieważ torfowiska są przeważnie siedliskiem rzadkich gatunków roślin i ekosystemów.

Zawartość w torfie szczątków roślin torfotwórczych pozwala na określenie typu, rodzaju i gatunku torfów. W zależności od warunków wodnych i związanej z nimi żyzności torfowisk, torfy dzielimy na trzy typy:

- torfy niskie – tworzą się w warunkach wysokiej żyzności podłoża, zawierają wiele zespołów roślinnych (powstają z resztek trzciny, turzyc, sitowia, mchów roketowych, skrzypów); zwykle są brązowo-czarne; charakteryzują się dużą ilością domieszek mineralnych (6–18%); wykazują słabo kwaśny, a często obojętny lub zasadowy odczyn;
- torfy przejściowe – powstają w warunkach mniejszej żyzności niż torfy niskie, mają także mniejsze ilości domieszek mineralnych (1–6%); wykazują słabo kwaśny odczyn; przejściowy charakter nadaje im mieszany zespół roślinności, tj. rośliny najmniej wymagające żyzności spośród roślin torfów niskich i najbardziej wymagające żyzności rośliny torfów wysokich;
- torfy wysokie – tworzą się przy małej żyzności podłoża i dużym zróżnicowaniu warunków wodnych, powstają w torfowiskach o powierzchniach kopulastych zwykle występujących na wododziałach; złożone są głównie ze szczątków mchów torfowych; mają barwę żółtawo-brunatną; charakteryzują się niską zawartością domieszek mineralnych (2–4%) i silnie kwaśnym odczynem (Bolewski, Parachoniak 1982; Gabzdyl 1987).

W zależności od zróżnicowania roślin torfotwórczych torfy dzielimy na:

- torfy jednorodne – udział głównej rośliny wynosi powyżej 80%, wyróżnia się torfy m.in. trzcinowe, sitowiowe, skrzypowe, turzycowe, wełniankowe; w Polsce najczęściej występującymi torfami jednorodnymi są torfy trzcinowe, turzycowe i drzewne;
- torfy niejednorodne (mieszane) – zawierają różne zespoły roślin, klasyfikuje się je w zależności od grup występujących w ilości powyżej 15% np. torf zawierający 70% szczątków turzycy i 20% sitowia określany jest jako torf sitowiowo-turzycowy (Bolewski, Parachoniak 1982; Gabzdyl 1987).



Jedną z najważniejszych cech torfu jest stopień rozkładu wyrażony w procentach zawartości amorficznej masy. Zależą od niego właściwości fizyczne torfu, takie jak gęstość pozorna, pojemność wodna, skład elementarny czy właściwości technologiczne (Bolewski, Parachoniak 1982).

Torfy zbudowane są z materiału roślinnego, w którym można rozpoznać wszystkie części roślin, tj. gałęzie, pnie, liście, korzenie, nasiona. Cechują się wysoką porowatością, zawierają duże ilości wody 75–90% wag. Torf w stanie naturalnym jest plastyczny, można go kroić i mechanicznie wyciskać z niego wodę (Bolewski, Parachoniak 1982). W stanie suchym składa się z niecałkowicie rozłożonych szczątków roślin, produktów przemiany materiału roślinnego, jakimi są substancje humusowe oraz domieszki mineralnych (Gabzdyl 1987).

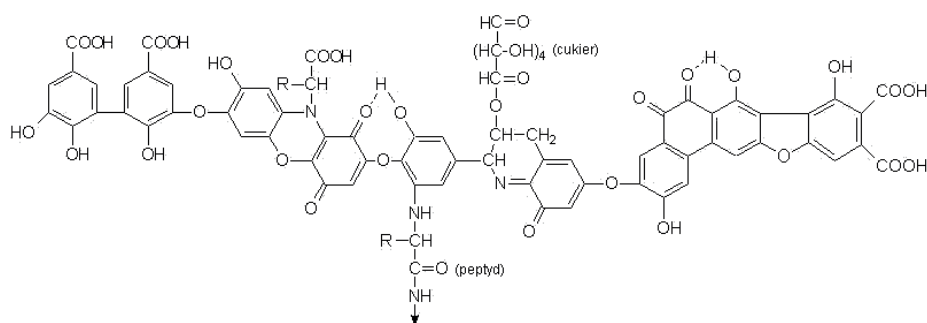
Skład elementarny torfu zależy od zawartości i składu elementarnego w różnym stopniu rozłożonych szczątków roślin oraz substancji humusowych (Gabzdyl 1987).

Torfy składają się z celulozy (główny polimer wśród węglowodanów) i ligniny (ilościowo drugi związek występujący w szczątkach roślin drzewiastych), które rozkładają się na substancje humusowe (głównie kwasy humusowe i fulwowe). Substancje humusowe to kompleksowe związki węgla, tlenu, a także w mniejszych ilościach azotu i wodoru. Głównymi elementami w ich strukturze są pierścienie aromatyczne z bocznymi łańcuchami grupy karboksylowej ( $-\text{COOH}$ ), fenoli ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ), alkoholi ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ) i składników alifatycznych. Cząsteczki związków humusowych osiągają rozmiary rzędu 1000 nm (Łydka 1985).

Zawartość poszczególnych grup substancji organicznej w torfie przedstawia się następująco (Blaschke 1980):

- bituminy – rozpuszczalne w benzenie, ilość bituminów zależy od stopnia rozkładu oraz typu torfu; torfy niskie zawierają 7–9% bituminów, torfy wysokie 7–22%;
- kwasy huminowe (rys. 5.4) – rozpuszczalne w słabych wodorotlenkach; ich ilość wzrasta wraz ze wzrostem stopnia rozkładu, z wiekiem i głębokością występowania i wynosi 10–43%;
- kwasy fulwowe – rozpuszczalne w wodzie; ich zawartość w torfie wynosi 5,5–25,2%;
- celuloza – zawartość celulozy w torfach słabo rozłożonych jest dużo większa niż w torfach silnie rozłożonych, gdzie wynosi 3–7%;

- lignina – występuje w torfach w ilości 6–40%, przy czym jej zawartość jest zawsze większa w torfach niskich niż w wysokich (Gabzdyl 1987);
- huminy – jest to frakcja nierozpuszczalna i nie hydrolizująca, jej ilość wynosi 10,5–38,9%.



Rys. 5.4. Model struktury kwasu huminowego (Stevenson 1982)

Zawartość pierwiastków w torfie zależy od jego gatunku i intensywności procesów biochemicznych. Ilość C i N jest większa w substancji organicznej torfów niskich niż wysokich. Zawartości pierwiastków w torfie:

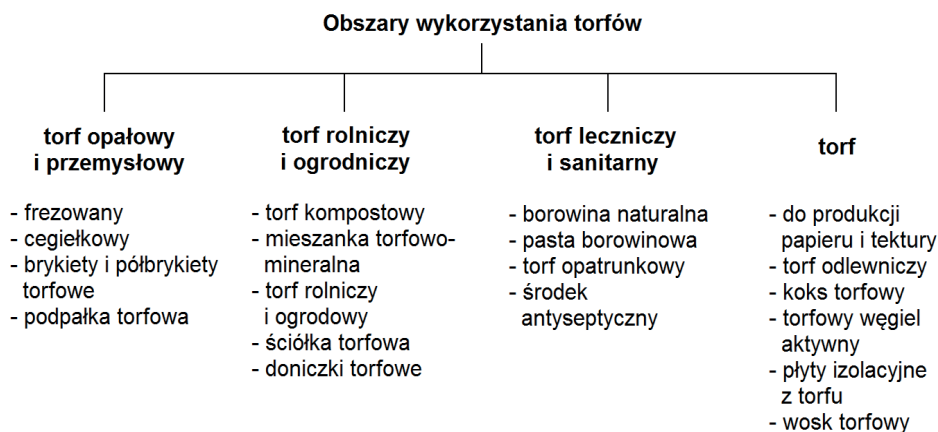
- zawartość C – wynosi zwykle 50–60%, wraz ze wzrostem stopnia rozkładu zwiększa się zawartość węgla;
- zawartość O – w torfach niskich wynosi 38–40%, w torfach wysokich 33–40%, wraz ze wzrostem stopnia rozkładu zmniejsza się zawartość tlenu;
- zawartość H – jest mniej więcej stała i nie przekracza 6%;
- zawartość N – zależy od typu torfu i zawiera się w granicach 0,9–3,5%;
- zawartość S – w torfach niskich wynosi 0,4–1%, w torfach wysokich 0,1–0,2% (Błaszke 1980).

Domieszki mineralne w torfie są związane z tkanką roślinną lub niezwiązane w postaci wolnej. Zawartość substancji mineralnych wyrażona jest przez ilość popiołu, która zwykle w torfach wynosi 3–20%, a może dochodzić nawet do 40% (Gabzdyl 1987).

Występowanie w torfie koloidów hydrofilowych, tj. kwasów huminowych oraz hemicelulozy, powoduje, iż torfy wykazują zdolności sorpcyjne. Przeważającym typem jest sorpcja wymienna, jedynie obojętny lub alkaliczny torf może wykazywać sorpcję chemiczną. Pojemność wymiany kationów (CEC) torfu wynosi 90–240  $\text{cmol}_{(+)}/\text{kg}$  suchej masy, przy czym w torfach wysokich wartość ta mieści się w zakresie 90–150  $\text{cmol}_{(+)}/\text{kg}$ , a w torfach niskich 150–240  $\text{cmol}_{(+)}/\text{kg}$ . Wartości CEC torfów przejściowych są podobne do torfów wysokich. Duże znaczenie dla zdolności sorpcyjnych torfu ma stopień jego rozkładu. Wraz ze wzrostem stopnia rozkładu wzrasta pojemność sorpcyjna oraz ilość kwasów huminowych. Torfy nie zawierające tych kwasów mają 2–3 krotnie mniejszą pojemność sorpcyjną. Większe zdolności sorpcyjne posiadają torfy niskie niż torfy wysokie. Suszenie torfów powoduje zmniejszenie ich pojemności sorpcyjnej (Kyzioł 2002).

W wymianie jonów w torfach uczestniczą zarówno grupy powierzchniowe, jak i te obecne w wewnętrznych warstwach cząstek koloidów hydrofilnych. Wynikiem tego jest duża zdolność wymienna torfów oraz długi czas ustalania się równowagi jonowej (Blaschke 1980).

Torfy można zastosować w praktyce bezpośrednio po wydobyciu lub po uprzedniej obróbce mechanicznej (rys. 5.5), która polega na odwadnianiu torfu, jego suszeniu, przesiewaniu, rozdrabnianiu i brykietowaniu (Gabzdyl 1987).



**Rys. 5.5.** Zastosowanie torfów

Torfy z powodzeniem mogą być stosowane do oczyszczania ścieków. W przeciwieństwie do węgla aktywnego nie wymagają one aktywacji i są znacznie tańsze. Badania wskazały, że torfy można wykorzystać do usuwania między innymi jonów metali ciężkich (Dremicheva 2017; Ho i in. 2002; Ho, McKay 2003; Kołoczek i in. 2016; Kyzioł 2002; Lee i in. 2015; Ma, Tobin 2004), pestycydów (de Wilde i in. 2008), fenolu (Viraraghavan, Alfaro 1998), pentachlorofenolu (Tanjore, Viraraghavan 1997), 1,4-dichlorobenzenu (Ran i in. 2000), herbicydów oraz olejów (Sepulveda-Cuevas i in. 2008).

Torfy mają dużą pojemność sorpcyjną w stosunku do barwników. Zdolności sorpcyjne torfu badano przede wszystkim w stosunku do barwników zasadowych, a nieliczne prace obejmowały również sorpcję barwników należących do innych klas.

Ho i McKay (1998a) badali sorpcję i kinetykę procesu trzech barwników zasadowych Basic Orange 2, Basic Blue 3, Basic Blue 69 na torfie z mchu torfowca. Ilości barwników zasorbowanych przez badany torf przy stężeniu początkowym  $100 \text{ mg/dm}^3$  wynosiły 126, 375 i  $145 \text{ mg/g}$  odpowiednio dla Basic Orange 2, Basic Blue 3 i Basic Blue 69. Ponadto wykazali, że sorpcja barwników na torfie przebiega gwałtownie w początkowym etapie i bardzo powoli pod koniec procesu. Dodatkowo znaczna część, w stosunku do całkowitej ilości barwnika, zostaje zasorbowana w krótkim czasie. Spośród trzech zastosowanych modeli do opisu kinetyki procesu sorpcji, tj. równania pseudo-drugiego rzędu, równania pseudo-pierwszego rzędu i modelu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej, drugi i trzeci model dobrze opisywały proces tylko w początkowym etapie sorpcji, przez pierwsze 30 minut. Jeśli chodzi o całkowity czas reakcji najlepiej opisującym dane doświadczalne był model pseudo-drugiego rzędu.

Ho i McKay (1998b) prowadzili również badania, w których porównali skuteczność usuwania z wody dwóch barwników należących do różnych klas, tj. barwnika zasadowego Basic Blue 9 i barwnika kwasowego Acid Blue 25. Pojemność sorpcyjna torfu ( $q$ ) w stosunku do barwnika Basic Blue 9 ( $q = 195 \text{ mg/g}$  przy  $C_0 = 500 \text{ mg/dm}^3$ ) była znacznie wyższa niż w stosunku do barwnika kwasowego Acid Blue 25 ( $q = 12,7 \text{ mg/g}$  przy  $C_0 = 200 \text{ mg/dm}^3$ ). Podobnie jak w poprzedniej pracy, stwierdzono, że szybkość sorpcji najlepiej opisywało równanie pseudo-drugiego rzędu. Do opisu procesu wiązania barwników wykorzystano izotermę sorpcji Langmuira, Freundlicha i Redlicha-Petersona, przy czym najwyższe wartości współczynnika determinacji  $R^2$  obserwowano w przypadku izotermę Langmuira.

Ramakrishna i Viraraghavan (1996 i 1997) badali sorpcję barwników Basic Blue 9, Acid Blue 29, Acid Red 91 i Disperse Red 1 przez torf ogrodniczy. Otrzymane przez nich wyniki wskazały, że torf ten był najskuteczniejszym materiałem w usuwaniu barwnika Basic Blue 9 i Disperse Red 1. Stopień usunięcia tych barwników z roztworu wyniósł odpowiednio 99% i 91%. W przypadku barwników kwasowych, wyniki uzyskane dla Acid Blue 29 również były zadowalające, gdyż został on usunięty w 86%, natomiast Acid Red 91 był bardzo słabo wiązany z kompleksem sorpcyjnym torfu, a stopień usunięcia wynosił jedynie 6%. Torf ten wykazał lepsze właściwości sorpcyjne niż węgiel aktywny w stosunku do barwników Basic Blue 9 i Disperse Red 1. Do opisu procesu wykorzystano izotermy Langmuira, Freundlicha i BET, jednak tylko izoterma Freundlicha dobrze opisywała dane doświadczalne wszystkich czterech układów torf-barwnik.

Contreras i in. (2007) badali sorpcję barwników zasadowych na torfie z torfowca magellańskiego. Zasorbowane ilości badanych barwników wyniosły: 40,6 mg/g dla Basic Blue 3 i 92,6 mg/g dla Basic Orange 2 przy stężeniach początkowych wynoszących odpowiednio 200 i 400 mg/dm<sup>3</sup>. Otrzymane przez nich wyniki dobrze opisywała izoterma Langmuira. Badania kinetyki wskazały, że sorpcja zachodziła bardzo szybko w pierwszym etapie – przez pierwsze 2 minuty zostało zasorbowane ok. 50% barwnika. Podobnie jak w poprzednich pracach, model pseudo-drugiego rzędu zapewniał najlepsze dopasowanie przez cały czas trwania procesu sorpcji, natomiast model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej – dla początkowego etapu.

Również torf z torfowca magellańskiego wykorzystany był w badaniach Sepulveda i in. (2008) oraz Sepulveda-Cuevas i in. (2008). Jego zdolności sorpcyjne badano w stosunku do barwników: Acid Black 1, Basic Blue 3, Basic Orange 2, Basic Blue 24, Basic Green 4, Basic Violet 4, Cibacron Yellow WR 200%, Cibacron Navy WB, Cibacron Dark Blue WR i Cibacron Red WB 150%. W największych ilościach wiązane były barwniki zasadowe. Pojemność sorpcyjna torfu w stosunku do barwnika Basic Violet 4 wyniosła ok. 680 mg/g, natomiast dla barwnika kwasowego Acid Black 1 tylko 18,3 mg/g (przy  $C_0 = 900$  mg/dm<sup>3</sup>, dawce torfu równej 8 g/dm<sup>3</sup>). Spośród barwników reaktywnych najlepiej wiązany był Cibacron Red WB 150% w ilości 23,5 mg/g. Do opisu sorpcji wykorzystano izotermę Langmuira, która wykazała dobre dopasowanie do danych doświadczalnych.

Sorpcja barwników zasadowych była też przedmiotem badań przeprowadzonych przez Allen i in. (2004). Autorzy skupili się na porównaniu różnych rodzajów izoterm sorpcji.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że torf ma znaczne powinowactwo do trzech barwników zasadowych z wartościami pojemności sorpcyjnej równymi 667, 556 i 313 mg/g odpowiednio dla barwników Basic Yellow 21, Basic Blue 3 i Basic Red 22. Do opisu procesu sorpcji zastosowano 5 modeli izoterm: Langmuira, Freundlicha, Redlicha-Petersona, Temkina i Totha, przy czym najwyższe wartości  $R^2$  uzyskano dla izotermi Redlicha-Petersona.

Badania Chieng i in. (2014) oraz Chieng i in. (2013) nad wiązaniem barwników zasadowych na torfie pochodzącym z regionu Brunei Darussalam wskazały, że maksymalne pojemności sorpcyjne torfu w stosunku do barwników Basic Blue 9, Basic Green 4 i Basic Violet 3 wyniosły odpowiednio 0,7, 0,04 i 0,29 mmol/g, przy dawce sorbentu równej 2 g/dm<sup>3</sup>. Sorpcję barwnika Basic Blue 9 najlepiej opisywały izotermi Langmuira i Redlicha-Petersona, barwnika Basic Green 4 izotermi Redlicha-Petersona i Sipsa, a barwnika Basic Violet 3 izotermi Langmuira i Temkina. Według metody regresji nieliniowej najlepsze dopasowanie wykazała izoterma Sipsa dla Basic Blue 9 i Basic Violet 3 oraz Redlicha-Petersona dla Basic Green 4. Wszystkie barwniki wiązane były szybko i efektywnie, czas równowagi osiągnięto po 2h w przypadku barwników Basic Blue 9 i Basic Violet 3 oraz po 4h dla Basic Green 4. Określono także mechanizmy kinetyki procesu sorpcji. Z danych wynika, że najlepsze dopasowanie wykazuje model pseudo-drugiego rzędu, a model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej jest głównym etapem ograniczającym szybkość.

Torf naturalny pochodzący z tego samego regionu posłużył także Lim i in. (2013) do badań sorpcji barwnika Basic Blue 9. Maksymalna pojemność sorpcyjna badanego torfu wyniosła 111 mg/g (przy  $C_0 = 1000$  mg/dm<sup>3</sup> i dawce 2 g/dm<sup>3</sup>). Wyniki wskazały, iż zastosowany torf był bardzo skuteczny w usuwaniu barwnika Basic Blue 9, a barwnik zasorbowany był w prawie 100% już po 30 minutach. Przeprowadzone wyniki badań wskazały na silne powinowactwo barwnika zasadowego do badanego sorbentu. Otrzymane wyniki bardzo dobrze korelują z izotermą Langmuira przy współczynniku determinacji  $R^2 = 0,9982$ .

Ip i in. (2009) badali pojemność sorpcyjną torfu w stosunku do barwnika reaktywnego Reactive Black 5. Otrzymane wyniki wykazały, że torf wiązał barwnik w ilości 5,44 mg/g. Ujemnie naładowana powierzchnia torfu odpycha ujemnie naładowane cząsteczki barwników reaktywnych, stąd torf wykazał tylko niewielką zdolność wiązania Reactive Black 5. Do opisu procesu użyto trzech izoterm: Langmuira, Freundlicha i Redlicha-Petersona, a najlepsze dopasowanie uzyskano dla izotermi Redlicha-Petersona.

Badania sorpcji barwnika reaktywnego na torfie przeprowadzili także Rovani i in. (2014). Barwnik Reactive Yellow 2 usuwany był przy pomocy dwóch rodzajów torfu: włóknistego i o wysokim stopniu rozkładu. Maksymalne pojemności sorpcyjne torfów wyniosły odpowiednio 24,1 i 17,1 mg/g (przy dawce torfu 2,5 g/dm<sup>3</sup> i C<sub>0</sub> = 200 mg/dm<sup>3</sup>). Do opisu procesu sorpcji zastosowano izotermę Langmuira, Freundlicha i Liu, przy czym najlepsze dopasowanie metodą regresji nieliniowej do otrzymanych wyników dla obu sorbentów wykazało równaniu Liu.

W badaniach procesu sorpcji wykorzystuje się także torfy modyfikowane mechanicznie lub chemicznie.

Fernandes i in. (2007) prowadzili proces sorpcji barwnika Basic Blue 9 na torfie aktywowanym 6 M roztworem HCl. Przy niskich stężeniach początkowych (200–400 mg/dm<sup>3</sup> i dawce torfu 2 g/dm<sup>3</sup>) barwnik wiązany był w ilości powyżej 85%, natomiast przy C<sub>0</sub> = 1000 mg/dm<sup>3</sup> ilość ta wyniosła 218,7 mg/g, co stanowiło 38,5% usunięcia barwnika z roztworu. Stwierdzono, że wyników otrzymanych podczas badań nie można opisać zastosowanymi modelami izoterm Langmuira i Freundlicha. Kinetyka procesu zachodziła wg równania pseudo-drugiego rzędu, o czym świadczą wysokie wartości współczynnika determinacji dla wszystkich badanych warunków, wynoszące powyżej 0,951. Wyniki wskazały również dobre dopasowanie danych do modelu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej.

Hemmati i in. (2016) przeprowadzili badania sorpcji na torfie, którego powierzchnia została aktywowana za pomocą 1 N roztworu HCl. Barwnik Basic Green 4 wykazywał wysokie powinowactwo do cząstek torfu, po około 45 minutach praktycznie całość barwnika była zasorbowana, a jego pojemność sorpcyjna w stosunku do Basic Green 4 wyniosła około 95 mg/g. Kinetykę procesu najlepiej opisywał model pseudo-drugiego rzędu. Do opisu procesu sorpcji zastosowano trzy równania izoterm: Langmuira, Freundlicha i Temkina, a najlepsze dopasowanie do danych doświadczalnych wykazała izoterma Langmuira.

Ivanov i in. (2013) modyfikowali powierzchnię torfu za pomocą aktywacji mechanicznej bez dodatków, a także w obecności tlenowodorotlenków żelaza Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> w temperaturze 25 i 250°C. Wyniki wskazały, iż modyfikacja miała duży wpływ na ilości wiązanego barwnika Basic Blue 9, a pojemność sorpcyjna torfu modyfikowanego tlenkami żelaza była o 60–70% wyższa niż torfu naturalnego.

Rusu i in. (2014) również porównywali zdolności sorpcyjne torfu naturalnego z torfem modyfikowanym. Naturalny torf brązowy został zmodyfikowany za pomocą roztworów HCl oraz HCl i NaOH. Barwnikiem użytym do badań był barwnik Astrazone Blue, który stanowi mieszaninę dwóch barwników Basic Blue 159 i Basic Blue 3 w stosunku 5:1. Najlepsze rezultaty otrzymano dla torfu naturalnego. Pojemność sorpcyjna w stosunku do badanego barwnika wyniosła 24,27 mg/g przy  $C_0 = 800 \text{ mg/dm}^3$  i dawce sorbentu  $20 \text{ g/dm}^3$ . W wyniku modyfikacji nastąpiło obniżenie zdolności sorpcyjnych torfu, chociaż wszystkie trzy rodzaje skutecznie usuwały barwnik z roztworu – na poziomie około 96% po upływie pierwszych 15 minut, przy czym torf naturalny związał 99,28% barwnika. Wszystkie zastosowane modele izoterm, tj. cztery modele izotermi Langmuira i izoterma Freundlicha, dobrze opisywały dane doświadczalne. Kinetyka procesu sorpcji przebiegała w całym zakresie stężeń według równania pseudo-drugiego rzędu ( $R^2 = 0,99$ ).

Do badań procesu sorpcji zastosowano także żywicę otrzymaną z torfu modyfikowanego (Sun, Yang 2003). Torf modyfikowany kwasem siarkowym, a następnie zmieszany z roztworami alkoholu poliwinylowego (PVA) i formaldehydu został wykorzystany do sorpcji barwników Basic Violet 14 i Basic Green 4. Wyniki badań wskazały, że żywica jest bardzo skutecznym materiałem w usuwaniu obu barwników. Uzyskane pojemności sorpcyjne były bardzo wysokie – dla Basic Violet 14 ok. 400 mg/g i dla Basic Green 4 ok. 380 mg/g. Do opisu procesu użyto izoterm: Langmuira, Freundlicha, Redlicha-Petersona oraz BET i stwierdzono, że danych doświadczalnych nie można opisać za pomocą izotermi Langmuira i Freundlicha. Wyniki pomiarów wskazały, że proces przebiegał bardzo szybko w początkowej fazie, a kinetykę najlepiej opisuje model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej.

W większości przypadków badania sorpcji prowadzone są metodą „batch” w statycznych warunkach kontaktu sorbent-roztwór, ale są również takie, które wykorzystują w badaniach metodę nieruchomego złoża sorbentu w kolumnie.

Lee i in. (2001) zastosowali ją z dobrym skutkiem przy sorpcji barwnika Basic Blue 9 na torfie z mchu torfowca.

Badania nad wiązaniem tego barwnika na torfie w kolumnie (złoże o średnicy 1 cm i wysokości 33 cm) prowadzili również Lim i in. (2013). W opisanych warunkach punkt przebiccia (w odcieku pojawia się barwnik o stężeniu mierzalnym przez dostępną aparaturę) zaobserwowano dopiero po przepuszczeniu  $2500 \text{ cm}^3$  roztworu o stężeniu  $100 \text{ mg/dm}^3$ .



Metodę nieruchomego złoża adsorbentu w kolumnie wykorzystali również Ramakrishna i Viraraghavan (1996). Wyniki wskazały, że 1 g torfu wiązał 326 mg barwnika Basic Blue 9, 8,8 mg barwnika Acid Blue 29 i 1,91 mg barwnika Acid Red 91.

### 5.6.1.2. Węgle brunatne i lignity

Procesy rozkładu substancji budujących torfy prowadzą do powstania węgla brunatnych. Węgle brunatne od torfów rozróżnić można na podstawie stopnia rozkładu substancji budujących materiał roślinny tworzący torfy. Celuloza i skrobia przechodzą w cukry proste, białka w aminokwasy, a lignina zostaje przetworzona w fenole i kwasy aromatyczne.

Węgle brunatne są kruche i twarde, zawierają poniżej 75% wody, a w niektórych ilość ta spada nawet do 10%. Lignity to węgle brunatne, w których występują łatwo rozpoznawalne fragmenty drzew, pni, liści itp.

Skład pierwiastkowy i zawartość substancji organicznych w humusowych węglach brunatnych przedstawiono w tabeli 5.3.

**Tabela 5.3.** Skład humusowych węgla brunatnych i zawartość substancji organicznych (Bolewski, Parachoniak 1982)

Skład pierwiastkowy (% <sub>dat</sub> )		
C (%)	H (%)	O+N (%)
65–78	4,5–6,8	14–32
Zawartość substancji organicznych (% wag.)		
huminy	5–99	
kwasy huminowe	1–90	
lignina	0–1 (w ksylicach do 70%)	
celuloza	0–1 (w ksylicach do 40%)	
bituminy	3–40	
zarodniki, nabłonki	2–60	
fuzyt	2–80	

Węgle brunatne dzielą się na węgle miękkie i twarde, a te ostatnie dodatkowo na matowe i błyszczące. Podziału tego dokonano na podstawie stopnia przemian substancji roślinnych, czyli stopnia ich uwęglenia, gdzie wzrasta zawartość węgla, a maleje ilość składników lotnych, tj. tlenu i wodoru. Przejście węgla od miękkich do twardych wiąże się ze zmianą składu chemicznego – zawartość celulozy maleje aż do zaniku, kwasy humusowe tracą właściwości kwasów, a lignina przechodzi w huminy.

Węgle twarde błyszczące charakteryzują się największym stopniem uwęglenia substancji pochodzenia roślinnego i stanowią etap przejściowy do węgla kamiennego. Mają barwę brunatną do czarnej i wyraźny połysk, są zwarte i posiadają nierówny przełam kostkowy lub muszlowy. Zawartość wilgoci w węglach matowych wynosi 15–40%, natomiast w błyszczących – poniżej 20% (Gabzdyl 1987). Oprócz zmian składu chemicznego następują zmiany prowadzące do homogenizacji składników, kiedy to struktury tkanek roślinnych zostają zatarte (Łydka 1985).

Węgiel brunatny miękki jest nisko uwęglony, ma barwę od żółto-brunatnej do brunatno-czarnej, wykazuje słabą zwięzłość i nierówny przełam ziemisty. Zawartość wilgoci złożonej w węglu brunatnym miękkim wynosi 40–70%. Jego makrostruktura jest zwykle jednorodna, a pod mikroskopem ujawnia się jego struktura atrytowa zasadniczej masy węglowej.

Węgle brunatne można również podzielić w zależności od genetycznych i technologicznych składników węgla na trzy litotypy (odmiany makroskopowe):

- węgiel ksylitowy – powstaje z torfów drzewiastych i krzewiastych w warunkach anaerobowych, występuje we wszystkich złożach węgla brunatnych. Jego masa zasadnicza wykazuje różny stopień uwarstwienia lub nie jest uwarstwiona. Zawartość równomiernie rozmieszczonego ksylitu (drewna kopalnego) przekracza 10%, zawartość domieszek wynosi do 10% i są to: liście, igliwie, ziarna żywicy, węgiel włóknisty, gniazda żelu. Właściwości technologiczne zależą od rodzaju i zawartości ksylitów;
- węgiel detrytowy – powstaje głównie w niskich, bezdrzewnych torfowiskach. Jego struktura makroskopowo jest jednorodna. W masie zasadniczej występują ksylity (do 10%), węgle włókniste i domieszki liści, igliwia, ziarna żywicy i gniazda żelu. Węgiel ten jest surowcem pożądanym w przetwórstwie chemicznym;
- węgiel zmineralizowany – wykazuje przerosty mineralno-węglowe. Domieszki mineralne widoczne są makroskopowo i występują w ilościach 20–60%. Stanowią je minerały ilaste, kwarc, węglany, siarczki, siarczany, chlorki i inne. Węgle zmineralizowane pogarszają jakość węgla brunatnego (Gabzdyl 1987).

W efekcie przetworzenia tkanek roślinnych powstają składniki węgla, które obserwowane pod mikroskopem nazywa się macerałami. Ich właściwości zmieniają się wraz ze wzrostem uwęglenia. Podstawą do wyróżniania macerałów są ich własności optyczne i fizyczne, a także cechy genetyczne. W węglach brunatnych wyróżnia się trzy grupy macerałów: huminitu, liptynitu i inertynitu (Bolewski, Parachoniak 1982).

Węgle brunatne są bardzo porowate, a średnice porów są zróżnicowane i obejmują mikropory, posiadają także dużą powierzchnię właściwą (100–200 m<sup>2</sup>/g) (Duggan, Allen 1997). W swojej budowie zawierają grupy funkcyjne (karboksylowe, hydroksylowe fenoli i karbonyłowe) odpowiedzialne za wysoką pojemność wymiany kationów (Qi i in. 2011). Właściwości węgla brunatnych wykorzystywane są do usuwania jonów metali ciężkich (Akbari Binabaj i in. 2018; Hanzlik i in. 2004; Mohan, Chander 2006; Zhrebtsov i in. 2015), fluorków (Kulkarni i in. 2018; Pekar 2009) oraz zanieczyszczeń organicznych (Gurses i in. 1995; Polat i in. 2006), w tym barwników.

W badaniach procesów sorpcji na węglach brunatnych, podobnie jak w przypadku torfów, dominującą grupą badanych barwników również stanowiły barwniki zasadowe.

Qi i in. (2011) badali zdolność sorpcyjną dwóch węgli brunatnych pochodzących z Australii w stosunku do barwnika Basic Blue 9. Zasorbowane maksymalne ilości badanego barwnika dla obu węgli wyniosły 286 i 370 mg/g. Proces opisywany był za pomocą dwóch modeli izoterm: Langmuira i Freundlicha, jednak lepsze dopasowanie do danych doświadczalnych wykazała izoterma Langmuira ( $R^2 > 0,99$ ). Zmiany właściwości powierzchniowych sorbentu wskazują na występowanie oddziaływań chemicznych między barwnikiem a jego powierzchnią.

Badania procesu sorpcji barwnika Basic Blue 9 były również przeprowadzone przez Hassaniego i in. (2014) na węglu brunatnym pochodzącym z Turcji. Maksymalna pojemność sorpcyjna względem Basic Blue 9 wyniosła 31,4 mg/g przy  $C_0 = 100$  mg/dm<sup>3</sup>, co odpowiadało stopniowi usunięcia równemu 46%. Uzyskane wyniki wskazują, że proces sorpcji przebiegał bardzo szybko, w ciągu pierwszych pięciu minut nastąpiło usunięcie powyżej 90% całkowitej usuniętej ilości barwnika, a warunki równowagowe osiągnięto po około 10 min. Kinetyka sorpcji odpowiadała modelowi pseudo drugiego rzędu. Do opisu procesu zastosowano model Langmuira i Freundlicha. Uzyskane dane doświadczalne dobrze opisywały oba równania izoterm, a wysokie wartości współczynnika  $R^2$  dla izoterm Langmuira (0,9845–0,9928) potwierdziły przydatność modelu sorpcji jednowarstwowej do opisu badanego układu.

Porównując sorpcję barwnika Basic Blue 9 na węglu brunatnym z innymi sorbentami na bazie węgla można stwierdzić, że prezentuje on jedną z najwyższych pojemności sorpcyjnych w stosunku do tego barwnika.

Gurses i in. (2014) także zajmowali się badaniem procesu sorpcji w układzie węgiel brunatny-barwnik Basic Blue 9. Ilość związanego barwnika przez węgiel brunatny wyniosła około 31 mg/g przy stężeniu początkowym równym 100 mg/dm<sup>3</sup> i dawce węgla 1,5 g/dm<sup>3</sup>. Również w tym przypadku czas osiągnięcia równowagi był bardzo krótki i wyniósł 5–10 minut. Do opisu sorpcji posłużono się następującymi modelami: Langmuira, Freundlicha, Temkina, Dubinina-Raduszkiewicza, BET, Halseya, Harkins-Jury, Smitha i Hendersona. Najlepsze dopasowanie do otrzymanych danych wykazała izoterma Langmuira, dla wszystkich badanych temperatur. Jednocześnie wartości współczynnika determinacji  $R^2 > 0,99$  potwierdziły, iż szybkość procesu jest zgodna z równaniem pseudo-drugiego rzędu.

Sorpcję barwnika zasadowego Basic Blue 9 Karaca i in. (2005) badali na węglu brunatnym „naturalnym” i węgla poddanym w różnych temperaturach pirolizie w atmosferze CO<sub>2</sub>. Największą pojemność sorpcyjną (ok. 43 mg/g) wykazał węgiel brunatny „naturalny”. Wraz ze wzrostem temperatury pirolizy ilość związanego barwnika obniżała się. Dla próbek poddawanych procesowi pirolizy w najniższej temperaturze, tj. 350°C, ich pojemność sorpcyjna wynosiła ok. 18 mg/g, czyli w stosunku do próbki węgla „naturalnego” nastąpił ponad dwukrotny spadek zasorbowanej ilości Basic Blue 9. Do opisu procesu użyto następujących modeli izoterm: Freundlicha, Langmuira, BET, Halseya, Harkins-Jury, Smitha i Hendersona. Dla próbki węgla „naturalnego” uzyskane dane wykazały bardzo dobre dopasowanie do wszystkich zastosowanych modeli ( $R^2 > 0,99$ ), z wyjątkiem izoterm Harkins-Jury i Smitha, dla których uzyskano niższe wartości współczynnika  $R^2$  ( $R^2 = 0,988$  i  $0,9397$ ).

Oprócz barwnika Basic Blue 9 na węglu brunatnym badano również sorpcję innych barwników zasadowych. Choy i in. (2005) porównali sorpcję barwników Basic Red 22, Basic Blue 3 i Basic Yellow 21. Maksymalne pojemności sorpcyjne dla badanych barwników wyniosły odpowiednio 1,514 mmol/g, 1,966 mmol/g i 0,939 mmol/g. Do opisu otrzymanych wyników wykorzystano izotermy Langmuira oraz Freundlicha. Obie izotermy dobrze opisywały sorpcję dla wszystkich trzech układów, jednak izoterma Freundlicha zapewniła lepszą korelację danych równowagowych dla Basic Red 22 i Basic Yellow 21, podczas gdy izoterma Langmuira – dla barwnika Basic Blue 3.

Venkata Mohan i in. (1999) badali sorpcję barwnika kwasowego Acid Red 88 na węglu brunatnym. Maksymalna pojemność sorpcyjna w stosunku do tego barwnika wyniosła 30,9 mg/g (dla  $C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$  i dawki  $1 \text{ g/dm}^3$ ). Do opisu sorpcji na węglu brunatnym zastosowano dwie izotermy, tj. Langmuira i Freundlicha, a otrzymane dane doświadczenia lepiej opisywała liniowa forma izotermy Langmuira. Czas osiągnięcia równowagi wyniósł 60 minut, a barwnik został usunięty z roztworu w około 45%. Uzyskane wyniki wskazały, że dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa była etapem determinującym szybkość procesu.

Badano również wpływ modyfikacji węgla brunatnego na jego właściwości sorpcyjne w stosunku do barwnika zasadowego Basic Red (Duggan, Allen 1997). Modyfikację przeprowadzono za pomocą następujących związków chemicznych:  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Na}_2(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Uzyskane wyniki wskazały, iż węgle modyfikowane przy użyciu 25% wolframanu sodu wykazywały największą pojemność sorpcyjną w stosunku do barwnika ( $\sim 100 \text{ mg/g}$ ), zdecydowanie większą niż węgiel brunatny naturalny ( $< 20 \text{ mg/g}$ ). Do opisu procesu sorpcji zastosowano izotermy Langmuira i Freundlicha. Otrzymane wyniki, w zakresie wysokich stężeń początkowych, dobrze opisywały obie izotermy, natomiast w zakresie niskich stężeń – tylko izoterma Freundlicha.

Janos i in. (2005) prowadzili badania sorpcji barwników zasadowych i kwasowych na oksyhumolicie, który stanowi rodzaj zwietrzałego i utlenionego młodego węgla brunatnego. Badane były barwniki: z grupy barwników zasadowych – Basic Blue 9 i Basic Green 4, a z kwasowych – Acid Orange 7 i Acid Black 26 w następujących warunkach:  $C_0 = 0,1\text{--}4 \text{ mmol/dm}^3$ , dawka sorbentu równa  $20 \text{ g/dm}^3$ . Uzyskane wyniki wskazały, że pojemności sorpcyjne oksyhumolitu nie różniły się znacząco dla obu klas barwników i wyniosły  $0,11 \text{ mmol/g}$  dla Basic Blue 9,  $0,14 \text{ mmol/g}$  dla Basic Green 4,  $0,10 \text{ mmol/g}$  dla Acid Orange 7 oraz  $0,04 \text{ mmol/g}$  dla Acid Black 26. Uzyskane wartości są porównywalne z wynikami uzyskanymi dla niektórych węgli aktywnych lub sorbentów alternatywnych. Do opisu danych doświadczenia zastosowano izotermę Langmuira i metodę regresji nieliniowej, a otrzymane wartości współczynnika  $R^2$  mieściły się w zakresie  $0,959\text{--}0,992$ .

Janos i in. (2007) badali także kinetykę procesu sorpcji na oksyhumolicie. Badania zostały rozszerzone o dwa barwniki zasadowe – Basic Violet 10 i Basic Violet 3 oraz jeden kwasowy – Acid Orange 11. Szybkość sorpcji była znaczna w początkowym etapie i obniżała się stopniowo. Typowe czasy uzyskania równowagi to kilka godzin, z wyjątkiem Basic Green 4, który wykazywał znacznie wyższą szybkość sorpcji w porównaniu z innymi barwnikami.

Kinetykę procesu opisano za pomocą dwóch równań: pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu. W celu porównania dwóch modeli użyto metodę regresji nieliniowej. Oba równania dobrze opisywały dane, jednak dla barwnika Basic Green 4 nieco lepsze dopasowanie wykazał model pseudo-drugiego rzędu. Do oceny uzyskanych wyników wykorzystano także model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej, który podobnie jak dwa poprzednie wykazał dobre dopasowanie do danych doświadczalnych. Głównymi mechanizmami kontrolującymi szybkość sorpcji barwników na oksyhumolicie były procesy dyfuzyjne.

### 5.6.1.3. Komposty

Kompostowanie polega na rozkładzie substancji organicznej przez mikroorganizmy, w efekcie czego uwalnia się dwutlenek węgla, woda i ciepło, a produktem końcowym przemian biochemicznych jest kompost, który powinien być produktem stabilnym, o dobrych właściwościach nawozowych bez negatywnego oddziaływania na środowisko.

Odpady organiczne wykorzystywane do przetwarzania powinny charakteryzować się odpowiednią ilością materii organicznej ulegającej biodegradacji, odpowiedniej zawartości wody, pH i stosunku C:N. Do przetwarzania metodami biologicznymi nadają się m.in. odpady z następujących grup:

- rolnictwa, sadownictwa, leśnictwa, łowiectwa i rybołówstwa,
- przetwórstwa drewna, produkcji płyt i mebli, masy celulozowej, przemysłu skórzanego i tekstylnego,
- przemysłu spożywczego ulegające biodegradacji,
- frakcje odpadów komunalnych ulegające biodegradacji,
- komunalne osady ściekowe i osady z uzdatniania wody.

Kompostowanie zależy od wielu parametrów, które muszą być kontrolowane w czasie trwania procesu, aby produkt końcowy był dobrej jakości i są to m.in.: rodzaj i liczba mikroorganizmów, stężenie tlenu, zawartość wody, temperatura, pH, stopień rozdrobnienia odpadów. Wyróżniamy następujące fazy kompostowania:

- faza wstępnego kompostowania – faza wzrostu temperatury,
- faza intensywnego kompostowania – faza wysokotemperaturowa, rozkład związków organicznych łatwo ulegających biodegradacji,
- faza przemian – kompostowanie właściwe, spadek temperatury, rozkład trudno biodegradowalnych trwałych zanieczyszczeń organicznych, zmniejszenie objętości odpadów,

- faza dojrzewania kompostu – kompostowanie wtórne; tworzy się stabilna frakcja kompostu i następuje wychładzanie produktu.

Ważnym czynnikiem jest także stopień przekompostowania odpadów, czyli dojrzałość kompostu, na którego podstawie wyróżnia się:

- kompost świeży – powstaje w procesie intensywnego kompostowania; jest materiałem wyjałowionym, pozbawionym elementów o dużych wymiarach, o wysokiej zawartości substancji organicznej, które mogą niekorzystnie wpływać na system korzeniowy roślin,
- kompost dojrzały – powstaje przez dalsze kompostowanie; jest to produkt stabilny, bezpieczny dla systemu korzeniowego roślin.

Dojrzałość jest stanem organiczno-chemicznym wskazującym na obecność lub brak kwasów organicznych, które wykazują właściwości fitotoksyczne. Jest miarą przydatności kompostu do końcowego wykorzystania.

Jakość kompostu zależna jest od tego, do jakich celów ma być on przeznaczony – kompost wykorzystany jako nawóz do celów rolniczych musi mieć wyższą jakość, niż ten przeznaczony do rekultywacji.

Kompost o wysokiej jakości powinien charakteryzować się ciemną barwą, ziemistym zapachem, jednolitym uziarnieniem, wilgotnością poniżej 50% (najlepiej w zakresie 25–35%), pH o wartości 6,0–7,8, niską zawartością metali ciężkich i toksycznych związków organicznych, brakiem organizmów chorobotwórczych i aktywnych nasion chwastów, ilość substancji organicznej powinna wynosić powyżej 20% s.m.

Kompost ze względu na swój skład chemiczny i właściwości może być stosowany w wielu obszarach – od zastosowania jako nawóz poprzez rekultywację terenu do budownictwa. Wprowadzony do gleby korzystnie wpływa na jej właściwości – podwyższa zawartość węgla organicznego, aktywność biologiczną, poprawia strukturę gleby, zwiększa pojemność wodną gleb piaszczystych, ułatwia przepływ wody i powietrza przy glebach ciężkich (Jędrzak 2007).

Kompost jest materiałem porowatym, zdolnym do adsorpcji różnych związków organicznych i nieorganicznych np. jonów metali ciężkich (Ahmad i in. 2017; Kocasoy, Guvener 2009; Petruzzelli i in. 2015; Shah i in. 2018; Soares i in. 2016) i pestycydów (Ignatowicz 2011; de Wilde i in. 2008). Ze względu na swoje właściwości, tj. dużą porowatość, wysoką pojemność sorpcyjną i dobre właściwości zatrzymywania wilgoci, kompost jest stosowany od ponad 20 lat jako materiał filtracyjny w celu usunięcia zanieczyszczeń ze strumieni powietrza (Tsui i in. 2003).

Może być również stosowany jako alternatywny sorbent w usuwaniu barwników z roztworów wodnych.

Jóźwiak i in. (2013) do sorpcji barwników reaktywnych i zasadowych wykorzystali kompost powstały w wyniku kompostowania osadu ściekowego z odpadkami roślinnymi (zrębek drewna z brzozy i słomą rzepaczaną). Barwniki użyte w badaniach to: Reactive Yellow 84, Reactive Black 5, Basic Green 4 i Basic Violet 10. Uzyskane wyniki badań wskazują, że pojemność sorpcyjna kompostu w stosunku do barwników zasadowych była znacznie wyższa niż w stosunku do barwników reaktywnych. Maksymalna pojemność sorpcyjna badanego kompostu w stosunku do barwników reaktywnych Reactive Yellow 84 i Reactive Black 5 wyniosła odpowiednio 2,15 i 4,79 mg/g, natomiast w stosunku do barwników zasadowych Basic Green 4 i Basic Violet 10 odpowiednio 26,41 i 27,19 mg/g. Wyniki badań opisane zostały za pomocą izotermy Langmuira typu 2 i Freundlicha, jednak model Langmuira 2 wykazał najlepsze dopasowanie do otrzymanych danych doświadczalnych, z wartościami współczynnika determinacji  $R^2 > 0,99$ .

Badanie możliwości usuwania barwnika zasadowego Basic Green 4 z roztworów wodnych przy użyciu kompostu przeprowadzili także Bhagavathi Pushpa i in. (2015). Zastosowany kompost został wytworzony ze stałych odpadów kuchennych stosując technologię EM (Efektywne Mikroorganizmy). Uzyskane wyniki wskazały, iż najwyższy stopień usunięcia barwnika – 96,8% uzyskano przy stężeniu 50 mg/dm<sup>3</sup>. Dla najwyższego badanego stężenia początkowego, wynoszącego 1000 mg/dm<sup>3</sup>, stopień usunięcia zmniejszył się do 66,3%, co odpowiadało wiązaniu Basic Green 4 w ilości 136,6 mg/g. Do opisu danych użyto pięciu modeli izoterm – Freundlicha, Langmuira, Redlicha-Petersona, Sipsa i Totha. Wszystkie modele dobrze opisywały sorpcję ( $R^2 = 0,95-0,98$ ), jednak najlepsze dopasowanie wykazała izoterma Sipsa. Do oceny kinetyki procesu zastosowano dwa modele kinetyczne – pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu, z których model pseudo-drugiego rzędu lepiej opisywał dane doświadczalne.

Tsui i in. (2003) przeprowadzili badania sorpcji szerokiej gamy barwników na kompoście. Eksperyment przeprowadzono dla barwników: kwasowych – Acid Black 24, Acid Orange 74, zasadowych – Basic Blue 9, Basic Green 4, bezpośrednich – Direct Blue 71, Direct Orange 39 oraz reaktywnych – Reactive Orange 16 i Reactive Red 2. Zastosowany jako sorbent kompost, pochodził z procesów termofilnych przetwarzania mieszaniny liści, trawy, odpadów żywnościowych i ściółki dla koni. Kompost w największych ilościach wiązał barwnik zasadowy Basic Blue 9, natomiast Reactive Orange 16 zasorbowany był w najmniejszym stopniu.



Wyliczone wartości maksymalnej pojemności sorpcyjnej mieściły się w przedziale 9–200 mg/g. Do opisu procesu sorpcji zastosowano modele Langmuira i Freundlicha. Dane odpowiadają obu modelom izoterm, z wyjątkiem barwnika Basic Green 4, dla którego lepsze dopasowanie wykazuje izoterma Langmuira. Według uzyskanych danych dla 6 spośród badanych barwników układy kompost-barwnik osiągnęły równowagę w ciągu 3–5 h, natomiast dwa barwniki reaktywne wiązane były wolniej, a równowaga nie została uzyskana nawet po 72 h.

McKay i in. (2011) badali zdolność wiązania reaktywnego barwnika Reactive Red 234 przez kompost pochodzący z termofilnego procesu przetwarzania organicznych odpadów komunalnych. Wyniki badań wskazały, iż barwnik reaktywny wiązany był w stosunkowo niewielkiej ilości, a stopień usunięcia wynosił 15,5–13,28% w zależności od stężenia początkowego i dawki kompostu. Maksymalna pojemność sorpcyjna w stosunku do badanego barwnika wyniosła 0,718 mg/g. Spośród czterech użytych modeli izoterm: Langmuira, Freundlicha, Temkina, Harkinsa-Jury, uzyskane dane najlepiej opisywały izotermy Langmuira i Temkina. Do opisu kinetyki procesu wybrano modele kinetyczne: pseudo-pierwszego rzędu, pseudo-drugiego rzędu i Elovicha, przy czym dane eksperymentalne najlepiej korelowały z modelem pseudo-drugiego rzędu.

Badania właściwości sorpcyjnych kompostu w stosunku do barwników należących do trzech różnych grup badali Toptas i in. (2014). Kompost stanowił odpady z produkcji pieczarek *Agaricus bisporus*, które uprawiane były na podłożu składającym się ze słomy pszennej, odchodów drobiu i wapienia. Barwniki zastosowane w badaniach to barwnik reaktywny Levafix Braun E-RN, zasadowy Basic Red 18 oraz kwasowy Acid Red 111. Kompost okazał się bardziej skuteczny w usuwaniu barwnika zasadowego, uzyskana pojemność sorpcyjna wyniosła 400 mg/g (przy  $C_0 = 20\text{--}280\text{ mg/dm}^3$  i dawce kompostu  $1\text{ g/dm}^3$ ). Barwnik kwasowy i reaktywny były wiązane w dużo mniejszych ilościach, które wynosiły odpowiednio 140,9 i 169,5 mg/g (przy  $C_0 = 40\text{--}300\text{ mg/dm}^3$  i dawce  $2\text{ g/dm}^3$ ). Otrzymane wyniki dobrze korelowały z zastosowanymi modelami Langmuira i Freundlicha, przy czym dla barwnika Levafix Braun E-RN lepsze dopasowanie wykazał model izotermy Langmuira. Wartości współczynnika determinacji  $R^2 = 0,99$  dla modelu pseudo-drugiego rzędu wskazały, że ten mechanizm był dominującym w procesie sorpcji barwnika Acid Red 111 i Basic Red 18. Dla barwnika reaktywnego, dane odpowiadały modelom pseudo-pierwszego rzędu i dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej.

## 5.7. Czynniki determinujące sorpcję

Na przebieg procesu sorpcji barwników z roztworów wodnych wpływa wiele czynników. Oprócz tych związanych z właściwościami zastosowanego sorbentu (powierzchnia właściwa, porowatość i rozkład porów, pojemność wymiany kationów, pojemność buforowa) i barwnika (wielkość cząsteczek, charakter jonowy, obecność grup donorowych i akceptorowych), znaczenie mają także te wynikające z warunków prowadzenia procesu sorpcji. Zaliczyć do nich można: statyczne lub dynamiczne warunki prowadzenia badań, pH roztworu, dawkę sorbentu, stężenie początkowe barwnika, temperaturę, czas prowadzenia procesu, szybkość wytrząsania, siłę jonową roztworu.

Ścieki włókiennicze zawierają oprócz różnych barwników, szereg substancji pomocniczych stosowanych w procesie barwienia (m.in. sole, kwasy).

Dodatek soli ma znaczący wpływ na pojemność sorpcji wielu związków organicznych. Sole mogą zmieniać ładunek na powierzchni sorbentu i zmienić charakter jonowy, hydrofobowość, wielkość i rozpuszczalność adsorbentu. Teoretycznie, gdy oddziaływania elektrostatyczne między cząsteczkami barwnika i powierzchnią sorbentu są przyciągające, dodatek soli może zmniejszyć ilość wiązanych barwników, podczas gdy oddziaływanie elektrostatyczne jest odpychające, dodanie soli może zwiększyć zdolności sorpcyjne sorbentu. Ponadto w przypadku niepolarnych, hydrofobowych substancji chemicznych, obecność soli w roztworze może konkurować z adsorbentem o dostępność do miejsc aktywnych, co prowadzi do zmniejszenia zdolności sorpcji (Ip i in. 2009).

Badania nad oddziaływaniem soli na przebieg procesu sorpcji barwnika Reactive Black 5 na torfie przeprowadzili Ip i in. (2009). Dodatek soli NaCl i Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> o stężeniu 0,1 M spowodował, że sorpcja zwiększyła się z wartości 5,44 mg/g, odpowiednio do 29,82 i 55,27 mg/g. Obserwowane zmiany były mniejsze w przypadku użycia roztworu NaCl ponieważ nie ma on wpływu na wartość pH roztworów.

Podobne wyniki uzyskali Sepulveda i in. (2008) w badaniach wiązania czterech barwników reaktywnych przez torf, gdzie dodatek roztworu NaCl o sile jonowej 0,1 M spowodował wzrost zdolności adsorpcyjnej od dwóch do trzech razy.

Zwiększenie ilości związanego barwnika Basic Blue 9 przez węgiel brunatny zaobserwowali także Gurses i in. (2014). Autorzy badali wpływ trzech elektrolitów NaCl, CaCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> o trzech stężeniach 0,01, 0,02, 0,03 M na proces sorpcji. We wszystkich przypadkach wraz ze wzrostem stężenia soli wzrastała ilość zaadsorbowanego barwnika, jednak zmiana pojemności sorpcyjnej badanego węgla nie była zbyt znaczna.

Wpływ dodatku NaCl na sorpcję barwników zasadowych Basic Blue 9 i Basic Green 4 oraz kwasowych Acid Orange 7 i Acid Black 26 na węglu brunatnym badali Janos i in. (2005). Stwierdzili oni, że dla większości badanych barwników sorpcja wzrastała wraz ze wzrostem stężenia soli nieorganicznej (0–2 mmol/g). Jedynie dla barwnika Acid Orange 7 efekt ten był znikomy. Natomiast w przypadku barwnika Acid Black 26 sorpcja znacznie zmalała w obecności soli, prawdopodobnie w wyniku konkurencji pomiędzy anionami Cl<sup>-</sup> i anionami barwnika.

Badania wpływu dodatku soli KNO<sub>3</sub> na pojemność sorpcyjną torfów w stosunku do barwników zasadowych Basic Blue 9 i Basic Green 4 przeprowadzili Chieng i in. (2014), a w stosunku do barwnika Basic Violet 3 – Chieng i in. (2013). W tym celu zastosowali roztwory o sile jonowej w granicach 0,01–1 M. Uzyskane wyniki wskazały, że zmiana siły jonowej nie wpłynęła na poziom sorpcji barwników Basic Blue 9 i Basic Green 4. Natomiast zanotowano 20% wzrost usunięcia barwnika Basic Violet 3 z roztworu przy wzroście stężenia soli  $\geq 0,1$  M, co autorzy przypisują procesowi agregacji cząsteczek barwnika.

Podobne rezultaty w przypadku barwników reaktywnych uzyskano w badaniach sorpcji na innych sorbentach organogenicznych. Al-Degs i in. (2008) określili wpływ soli NaCl o sile jonowej 0,05–0,5 M na zdolności sorpcyjne węgla aktywnego w stosunku do barwników Reactive Blue 2, Reactive Red 4 i Reactive Yellow 2. Wyniki wskazały, że sorpcja wzrastała jedynie podczas dodatku niewielkich ilości soli NaCl, natomiast przy stężeniu roztworu soli  $\geq 0,1$  M pojemność sorpcyjna węgla pozostawała na stałym poziomie.

## **6. Badania zdolności sorpcyjnych wybranych materiałów bogatych w materię organiczną**

### **6.1. Materiał do badań**

#### **6.1.1. Sorbenty**

Do badań procesu sorpcji użyto trzy sorbenty pochodzenia organicznego:

- biolity:
  - torf niski olesowy o strukturze amorficznej (stopień rozkładu ok. 70%) ze złoża torfu Grabek II/1 z przedpola odkrywki Szczerców KWB Bełchatów,
  - węgiel brunatny z odkrywki Bełchatów KWB Bełchatów,
- kompost powstały z odpadów zielonych, tj. rozdrobnionych gałęzi, drewna, liści, traw, w Zakładzie Segregacji i Kompostowni Miejskiego Przedsiębiorstwa Gospodarki Komunalnej w Zabrze.

Przygotowanie próbek do badań laboratoryjnych polegało na ich wysuszeniu w temperaturze pokojowej ( $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ), a następnie rozdrobnieniu i przesianiu przez sito o średnicy oczka 0,5 mm.

Badania wykonywano na materiałach nie poddawanych żadnym modyfikacjom.

#### **6.1.2. Barwniki**

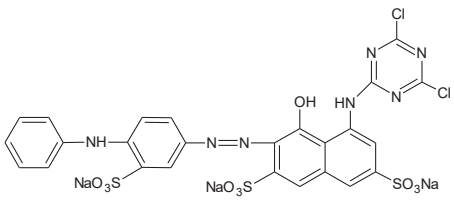
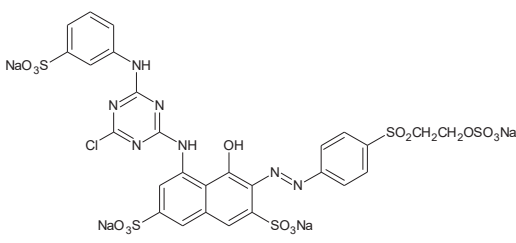
Do badań laboratoryjnych wybrano barwniki syntetyczne, które mają szerokie zastosowanie w przemyśle włókienniczym. Pochodziły one z Zakładów Boruta-Zachem Kolor Sp. z o.o. w Zgierzu – największego producenta barwników w Polsce. Wytypowano 11 barwników należących do trzech klas technicznych i były to:

- barwniki reaktywne: Reactive Blue 81 (RB 81), Reactive Red 198 (RR 198), Reactive Black 5 (RBk 5), Reactive Blue 19 (RB 19),
- barwniki bezpośrednie: Direct Yellow 142 (DY 142), Direct Red 81 (DR 81), Direct Blue 74 (DB 74),
- barwniki kwasowe: Acid Red 18 (AR 18), Acid Blue 9 (AB 9), Acid Green 16 (AG 16), Acid Black 1 (ABk 1).

Barwniki reaktywne są najszerszej stosowane w przemyśle włókienniczym w procesach barwienia bawełny, wełny, jedwabiu i nylonu (Sepulveda i in. 2008). Do farbowania włókien celulozowych, poliamidowych i skóry używane są barwniki bezpośrednie (Majewska-Nowak 1986), natomiast barwniki kwasowe wykorzystuje się w celu barwienia włókien naturalnych, akrylowych, a także skóry i papieru (Venkata Mohan i in. 1999).

Barwniki syntetyczne użyte w badaniach różniły się między sobą właściwościami oraz budową chemiczną. Wszystkie barwniki reaktywne, dwa barwniki bezpośrednie DR 81 i DB 74 oraz dwa barwniki kwasowe AR 18 i ABk 1 miały charakter anionowy. Barwniki DY 142 i AG 16 miały charakter kationowy, a barwnik AB 9 był solą wewnętrzną. Ich charakterystykę, tj. nazwę, nazwę systematyczną, wzór strukturalny, numer CAS oraz numer Color Index C.I. przedstawiono w tabelach 6.1–6.3, a ich właściwości (masę cząsteczkową, pH oraz długość fali, dla której obserwowano maksymalną absorbancję promieniowania widzialnego i przy której prowadzono pomiary) w tabeli 6.4.

**Tabela 6.1.** Charakterystyka barwników reaktywnych

Barwnik	Wzór strukturalny	Numer CAS, numer C.I. oraz nazwa systematyczna
<b>REACTIVE BLUE 81</b>		<b>CAS 75030-18-1</b> <b>C.I. 18245</b> <b>Nazwa systematyczna</b> Kwas 5-[(4,6-dichloro-1,3,5-triazyn-2-yl)amino]-4-hydroksy-3-[[3-sulfofenylo-4-(fenyloamino)]azo]-2,7-naftalenodisulfonowy, sól trisodowa
<b>REACTIVE RED 198</b>		<b>CAS 145017-98-7</b> <b>C.I. 18221</b> <b>Nazwa systematyczna</b> Kwas 5-((4-chloro-6-((3-sulfofenyloamino)-1,3,5-triazyn-2-yl)amino)-4-hydroksy-3-((4-(2-sulfoksyetylosulfonylo)fenylo)azo)-2,7-naftaleno-disulfonowy, sól tetrasodowa

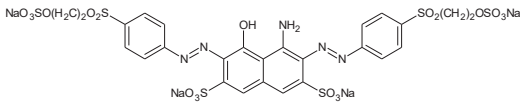
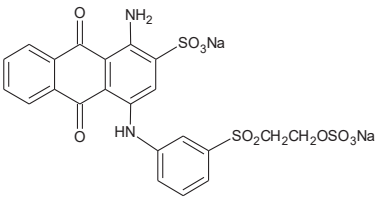
Barwnik	Wzór strukturalny	Numer CAS, numer C.I. oraz nazwa systematyczna
<b>REACTIVE BLACK 5</b>		<b>CAS 17095-24-8</b> <b>C.I. 20505</b> <b>Nazwa systematyczna</b> Kwas 3,6-bis(4-((2-sulfoksyetylo)sulfo)fenylo)bis(azo))-5-amino-4-hydroksy-2,7-naftalenodi-sulfonowy, sól tetrasodowa
<b>REACTIVE BLUE 19</b>		<b>CAS 2580-78-1</b> <b>C.I. 61200</b> <b>Nazwa systematyczna</b> Kwas 1-amino-9,10-dioksso-4-[[3-(2-sulfoksy-etylo-sulfonylo)fenylo] amino] antraceno-2-sulfonowy, sól disodowa

Tabela 6.2. Charakterystyka barwników bezpośrednich

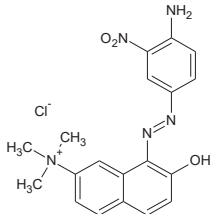
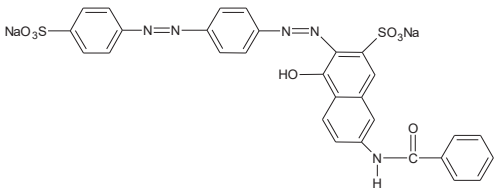
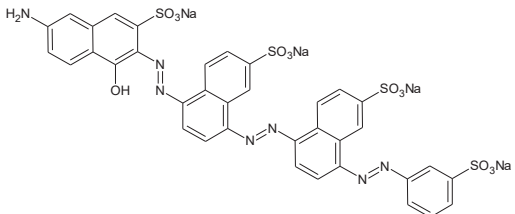
Barwnik	Wzór strukturalny	Numer CAS, numer C.I. oraz nazwa systematyczna
<b>DIRECT YELLOW 142</b>		<b>CAS 71902-08-4</b> <b>C.I. 24895</b> <b>Nazwa systematyczna</b> Chlorek [8-(4-amino-3-nitro-fenylo)azo-7-hydroksy-2-naftylo]-trimetylo-amoniowy
<b>DIRECT RED 81</b>		<b>CAS 2610-11-9</b> <b>C.I. 28160</b> <b>Nazwa systematyczna</b> Kwas 7-(benzoiloamino)-4-hydroksy-3-(((4-sulfofenylo)azo) fenylo)-2-naftaleno-sulfonowy, sól disodowa
<b>DIRECT BLUE 74</b>		<b>CAS 33540-94-2</b> <b>C.I. 34146</b> <b>Nazwa systematyczna</b> Kwas 7-amino-4-hydroksy-3-(((6 (lub 7)-sulfo-4-(((6 (lub 7)-sulfo-4-((3-sulfo-fenylo)azo)-1-naftylo)azo)-1-naftylo)azo)-2-naftaleno-sulfonowy, sól tetrasodowa

Tabela 6.3. Charakterystyka barwników kwasowych

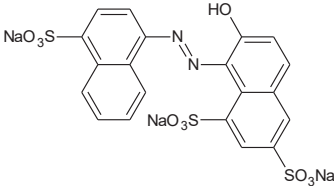
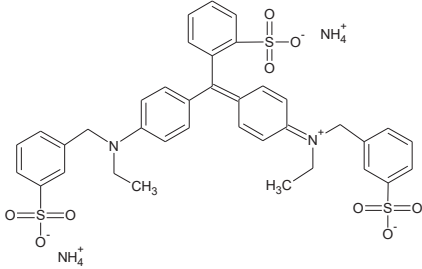
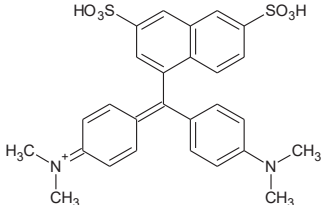
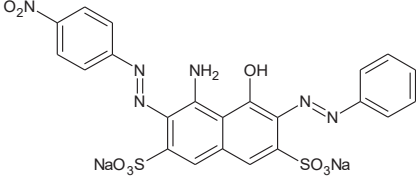
Barwnik	Wzór strukturalny	Numer CAS, numer C.I. oraz nazwa systematyczna
<b>ACID RED 18</b>		<p><b>CAS 2611-82-7</b> <b>C.I. 16255</b></p> <p><b>Nazwa systematyczna</b> Kwas 7-hydroksy-8-(4-sulfo-1-naftylo) azo)-1,3-naftalenodisulfony, sól trisodowa</p>
<b>ACID BLUE 9</b>		<p><b>CAS 2650-18-2</b> <b>C.I. 42090</b></p> <p><b>Nazwa systematyczna</b> benzenosulfonian 2-[[4-[etylo- [(3-sulfofenylo) metylo]amino] fenyl]-[4-[etylo-[(3-sulfofenylo) metylo] amonylideno] cykloheksa-2,5-dien-1-ylideno]metylo] amonu</p>
<b>ACID GREEN 16</b>		<p><b>CAS 12768-78-4</b> <b>C.I. 44025</b></p> <p><b>Nazwa systematyczna</b> [4-[(4-dimetyloamino-fenyl)-(3,6-disulfo-1-naftylo)metyleno] cycloheksa-2,5-dien-1-yl]-dimetylo-amon</p>
<b>ACID BLACK 1</b>		<p><b>CAS 1064-48-8</b> <b>C.I. 20470</b></p> <p><b>Nazwa systematyczna</b> Kwas 4-amino-5-hydroksy-3-((4-nitrofenylo)azo)-6-(fenyloazo)-2,7-naftalenodisulfony, sól disodowa</p>

Tabela 6.4. Właściwości barwników syntetycznych

Barwnik	Masa cząsteczkowa [g/mol]	pH w wodzie dla 1 g/dm <sup>3</sup>	$\lambda$ [nm]	Ilość miejsc donorowych	Ilość miejsc akceptorowych
<b>Barwniki reaktywne</b>					
Reactive Blue 81	808,0	4,97	584	3	17
Reactive Red 198	964,8	4,99	508	3	22
Reactive Black 5	995,8	4,53	584	3	22
Reactive Blue 19	626,5	4,29	595,9	3	12
<b>Barwniki bezpośrednie</b>					
Direct Yellow 142	401,5	6,95	392	3	6
Direct Red 81	675,6	8,22	510	2	13
Direct Blue 74	979,8	8,03	582	3	20
<b>Barwniki kwasowe</b>					
Acid Red 18	607,5	7,65	506	1	12
Acid Blue 9	768,9	6,09	630	0	10
Acid Green 16	539,0	5,67	426	0	7
Acid Black 1	618,5	7,95	619	3	14

## 6.2. Metodyka badań

### 6.2.1. Oznaczenie właściwości wybranych sorbentów

W próbkach sorbentów oznaczono:

- właściwości chemiczne – skład pierwiastkowy substancji organicznej, skład chemiczny frakcji mineralnej, zawartość popiołu całkowitego, skład mineralny, całkowitą zawartość żelaza i jego formy oraz pojemność buforową,
- właściwości fizyczne – porowatość oraz powierzchnię właściwą,
- właściwości fizykochemiczne – pojemność wymiany kationów (CEC), zawartość grup funkcyjnych: karboksylowych i hydroksylowych fenoli, pH w zawiesinie wodnej i punkt ładunku zerowego  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ .



Skład pierwiastkowy substancji organicznej biolitów (C, H, N, S) wyznaczono za pomocą analizatora VarioEL III, a zawartość tlenu obliczono jako uzupełnienie sumy oznaczonych pierwiastków i popiołu do 100%.

Skład chemiczny frakcji mineralnej (popiołu) biolitów wyznaczono po ich wyprażeniu w temperaturze 550°C metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej (XRF) przy użyciu sekwencyjnego spektrometru PW 1404 firmy Philips, a całkowitą zawartość popiołu – metodą suszarkowo-wagową.

Skład mineralny oznaczono metodą dyfrakcji rentgenowskiej przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Philips APD.

Całkowitą zawartość żelaza  $Fe_t$  oznaczono metodą XRF, wolne tlenki żelaza ( $Fe_d$ ) – metodą Mehra, zawartość amorficznych tlenków żelaza ( $Fe_o$ ) – metodą szczawianową wg Tamma, a tlenki żelaza skompleksowane przez substancję organiczną ( $Fe_p$ ) – metodą z pirofosforanem sodu (Bednarek i in. 2004; Ross, Wang 1993). Zawartość żelaza krystalicznego obliczono z różnicy  $Fe_d - Fe_o$ , natomiast – Fe zawartego w krzemianach z różnicy  $Fe_t - Fe_d$ .

Pojemność buforową (zdolność do przeciwstawiania się zmianom pH po wprowadzeniu roztworu kwasu lub zasady) wyznaczono metodą Jansena. Polega ona na pomiarze pH zawiesin sorbentów po dodaniu do nich różnych ilości 0,1 M roztworu HCl i porównaniu otrzymanych wyników z wartościami uzyskanymi w taki sam sposób dla piasku kwarcowego, nie wykazującego właściwości buforowych (Drozd i in. 1998).

Oznaczenie porowatości w stanie powietrzno-suchym wykonano metodą porozymetrii rtęciowej przy pomocy aparatu firmy Carlo Erba model 2000. Powierzchnię właściwą (SSA) całkowitą wyznaczono metodą BET z wykorzystaniem sorpcji pary wodnej, a zewnętrzną – sorpcji azotu na aparacie Sorptomatic 1990 firmy Fisons.

Oznaczono kationy wymienne w wyciągu 1 M roztworu octanu amonu o pH 7,0 metodą ICP OES (Optima 2000, Perkin Elmer), a pojemność wymiany kationów (CEC) obliczono jako sumę kationów zasadowych. Do określenia grup funkcyjnych zastosowano metodę spektrometrii w podczerwieni przy użyciu spektrometru FTIR Magna firmy Nicolet, a zawartość grup o charakterze kwasowym oznaczono metodą miareczkowania potencjometrycznego.

Wartości pH zawiesiny wodnej sorbentów oznaczono metodą potencjometryczną przy pomocy elektrody szklanej i stosunku fazy stałej do roztworu 1:10.

Wyznaczono także punkt ładunku zerowego powierzchni ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) zgodnie z metodą podaną przez Calvete i in. (2009), opisany jako pH przy którym powierzchnia koloidu posiada ładunek zerowy. Poniżej tego pH powierzchnia posiada ładunek dodatni, a powyżej – ładunek ujemny zgodnie z reakcjami:



### 6.2.2. **Badania pojemności sorpcyjnej**

Badania pojemności sorpcyjnej torfu, węgla brunatnego i kompostu w stosunku do 11 barwników syntetycznych przeprowadzono w statycznych warunkach kontaktu faza stała: roztwór metodą „batch” przy następujących warunkach prowadzenia procesu:

- stężenia początkowe barwników w roztworze zmieniały się w zakresie 1–1000 mg/dm<sup>3</sup>,
- stężenie zawiesiny sorbentu w roztworze (dawka sorbentu) – 50 g/dm<sup>3</sup> i 20 g/dm<sup>3</sup>,
- czas wytrząsania próbek – 24 godziny,
- temperatura pokojowa.

Roztwory podstawowe badanych barwników przygotowano poprzez rozpuszczenie odważek (1 g) barwników w wodzie destylowanej, otrzymując roztwory o stężeniu 1000 mg barwnika/dm<sup>3</sup>, zaś roztwory robocze – poprzez rozcieńczenie w wodzie destylowanej roztworów podstawowych do następujących stężeń: 1, 10, 25, 50, 100, 150, 250, 500, 750, 1000 mg/dm<sup>3</sup>. Badania prowadzono przy naturalnym pH roztworów barwników.

Określono również wpływ dodatku substancji pomocniczych, powszechnie stosowanych w przemyśle włókienniczym, na przebieg procesu sorpcji trzech barwników reaktywnych – RB 19, RB 81, RBk 5 i dwóch barwników kwasowych – AB 9 i ABk 1 na torfie olesowym. Badania sorpcji przeprowadzono przy dawce torfu równej 50 g/dm<sup>3</sup> i zakresie stężeń początkowych barwników 1–1000 mg/dm<sup>3</sup>.

Do badań wytypowano trzy substancje pomocnicze: sól NaCl stosowaną w celu zwiększenia powinowactwa barwników reaktywnych do włókien celulozowych, a także sól Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i kwas CH<sub>3</sub>COOH używane do korekcji pH w procesie barwienia tkanin o następujących stężeniach i pH:

- NaCl – roztwór 5%, pH roztworów barwników wynosiło 5,4 dla RB 19, 5,3 dla RB 81 i 4,65 dla RBk 5,
- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – roztwór 10%, pH roztworów barwników równe 9,2,
- CH<sub>3</sub>COOH – roztwór 20%, pH roztworów barwników reaktywnych wynosiło 3,2, a barwników kwasowych – 3,0 i 4,6.

Wszystkie próbki sorbentów wytrząsano z roztworami barwników do osiągnięcia stanu równowagi, a następnie przesączono za pomocą sączków ilościowych MUNKTELL 390 o średnicy 125 mm.

Stężenia początkowe barwników ( $C_0$ ) w roztworze i stężenia w warunkach równowagowych ( $C_{eq}$ ) oznaczono metodą spektrofotometrii UV-VIS korzystając ze spektrofotometru Cary 50 Scan firmy Varian przy długościach fali podanych w tabeli 6.4. Podczas pomiarów stosowano kuwety szklane o szerokości 1 cm. W roztworach równowagowych zmierzono również pH.

Ilość barwnika zasorbowaną przez badane sorbenty ( $q$ ) oraz stopień jego usunięcia z roztworu (tj. stopień retencji barwnika) ( $R$ ) wyliczono korzystając ze wzorów:

$$q = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m \cdot 1000} \quad (14)$$

$$R = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \cdot 100\% \quad (15)$$

gdzie:

$q$  – zasorbowana ilość barwnika (mg/g),

$R$  – stopień usunięcia barwnika z roztworu (%),

$C_0$  – stężenie początkowe barwnika (mg/dm<sup>3</sup>),

$C_{eq}$  – stężenie barwnika w roztworze po sorpcji w warunkach równowagowych (mg/dm<sup>3</sup>),

$V$  – objętość roztworu (cm<sup>3</sup>),

$m$  – masa sorbentu (g).

### 6.3. Oszacowanie wartości parametrów w równaniach izoterm sorpcji

Do interpretacji danych doświadczalnych wykorzystano trzy nieliniowe izotermy sorpcji, tj. Freundlicha (równanie 1), Langmuira (równanie 2) oraz Dubinina-Raduszkiewicza (równanie 4). Parametry w równaniach izoterm oszacowano metodą regresji liniowej korzystając z następujących wzorów (tabela 5.2):

- izoterma Freundlicha

$$\log q = \frac{1}{n} \log C_{\text{eq}} + \log K_{\text{F}}$$

- izoterma Langmuira

$$\frac{C_{\text{eq}}}{q} = \frac{C_{\text{eq}}}{q_{\text{max}}} + \frac{1}{K_{\text{L}} q_{\text{max}}}$$

- izoterma Dubinina-Raduszkiewicza

$$\ln q = \ln q_{\text{D}} - \beta \varepsilon^2$$

Wartości parametrów  $1/n$  i  $K_{\text{F}}$  w równaniu izoterm Freundlicha oszacowano z zależności  $\log(q) = f(\log C_{\text{eq}})$ , wartości parametrów  $q_{\text{max}}$  i  $K_{\text{L}}$  w równaniu Langmuira – z zależności  $C_{\text{eq}}/q = f(C_{\text{eq}})$ , a wartości parametrów  $\beta$  i  $q_{\text{D}}$  z równania Dubinina-Raduszkiewicza – z zależności  $\ln(q) = f(\varepsilon^2)$ . Ponadto wartości parametru  $K_{\text{L}}$  posłużyły do określenia współczynnika separacji  $R_{\text{L}}$  (równanie 3), natomiast parametru  $\beta$  – do obliczenia wolnej energii  $E$  przypadającej na cząsteczkę adsorbentu (równanie 5).

Wartości parametrów wyznaczone z równań izoterm pozwoliły na określenie mechanizmu wiązania barwników oraz maksymalnej pojemności sorpcyjnej, natomiast wyznaczone wartości współczynników determinacji  $R^2$  wskazały na stopień dopasowania krzywej teoretycznej do danych doświadczalnych.

## 6.4. Badania kinetyki sorpcji

Badania kinetyki procesu sorpcji przeprowadzono dla torfu i wybranych barwników syntetycznych, tj. RB 19, RBk 1, DB 74, DY 142, AB 9 i ABk 1. Eksperyment przeprowadzono metodą statyczną „batch” w temperaturze pokojowej. Stężenie barwników w roztworze mierzono po 5, 15, 30, 60, 120, 300, 720 i 1440 minutach.

Określono także wpływ stężenia początkowego oraz dawki sorbentu na kinetykę procesu sorpcji dla barwników reaktywnych: RB 19, RB 81, RR 198 i RBk 1 oraz barwników kwasowych AR 18 i ABk 1.

Badania te przeprowadzono w następujących warunkach:

- wpływ stężenia początkowego barwników –  $C_0 = 50$  i  $250$   $\text{mg}/\text{dm}^3$ , przy dawce sorbentu  $50$   $\text{g}/\text{dm}^3$ ,
- wpływ dawki sorbentu – dawka  $50$  i  $20$   $\text{g}/\text{dm}^3$ , przy  $C_0 = 250$   $\text{mg}/\text{dm}^3$ .

Barwniki bezpośrednio: DY 142, DB 74, DR 81 wybrano w celu porównania szybkości procesu sorpcji na różnych sorbentach przy stężeniach początkowych barwników równych  $50$  i  $500$   $\text{mg}/\text{dm}^3$  i dawce sorbentów  $20$   $\text{g}/\text{dm}^3$ .

W celu określenia mechanizmu procesu sorpcji i znalezienia modelu najlepiej opisującego kinetykę sorpcji barwników syntetycznych wybrano trzy modele kinetyczne: pseudo-pierwszego rzędu (równanie 9), pseudo-drugiego rzędu (równanie 11) oraz dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej (równanie 13).

W równaniach tych oszacowano wartości parametrów kinetycznych wykorzystując liniowe formy równań (równania 10, 12, 13):

- pseudo-pierwszego rzędu 
$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t$$
- pseudo-drugiego rzędu 
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$
- modelu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej 
$$q_t = K_p t^{0,5} + C$$

Współczynniki w równaniu pseudo-pierwszego rzędu ( $q_{e1}$ ,  $k_1$ ) oszacowano z wykresu funkcji w układzie  $\ln(q_{e1} - q_t) = f(t)$ , współczynniki w równaniu pseudo-drugiego rzędu ( $q_{e2}$ ,  $k_2$ ) – z zależności  $t/q_t = f(t)$ , natomiast stałą  $K$  – z modelu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej z zależności  $q_t = f(t^{1/2})$ .

## 6.5. Wyniki badań

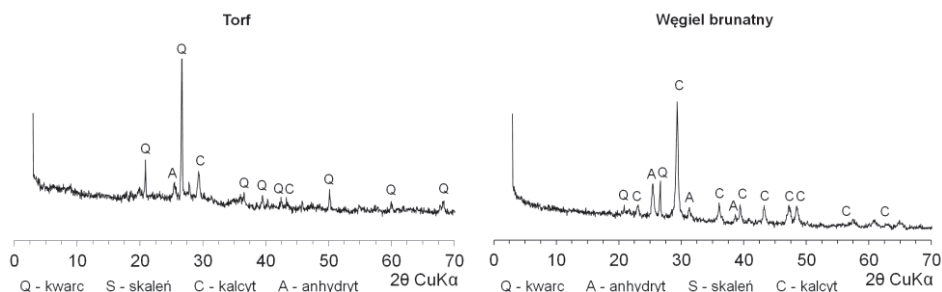
### 6.5.1. Właściwości badanych biolitów i kompostu

Skład substancji organicznej biolitów, tj. zawartość C, H, N, S i O, przeliczono na procenty suchej masy bezpopiołowej i przedstawiał się on następująco:

- dla torfu olesowego: C 58,29%, H 5,61%, N 3,27%, S 0,64% i O 32,19%,
- dla węgla brunatnego: C 66,79%, H 4,54%, N 0,85%, S 0,47% i O 27,35%.

Badane sorbenty charakteryzowały się zróżnicowaną zawartością popiołu malejącą wraz ze wzrostem ich uwęglenia. Najwyższą zawartość popiołu stwierdzono w kompoście (69,53%), a najniższą w węglu brunatnym (9,88%). Również ich skład tlenkowy wykazywał znaczne różnice. Zawartość SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w badanych sorbentach zmieniała się w szeregu kompost > torf > węgiel brunatny. Torf i węgiel charakteryzowały się wysoką zawartością CaO na poziomie około 5%, natomiast w kompoście oprócz CaO występowały również tlenki potasu i magnezu.

Głównymi minerałami skałotwórczymi badanych biolitów były kwarc, kalcyt i anhydryt (Kyziół-Komosińska, Kukułka 2008) (rys. 6.1), a ich skład mineralny odzwierciedlał skład chemiczny (tabela 6.5).



Rys. 6.1. Dyfraktogramy torfu i węgla brunatnego

Tabela 6.5. Zawartość popiołu i skład chemiczny torfu, węgla brunatnego i kompostu

	Zawartość popiołu (%)	Skład chemiczny (%)						
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Torf	20,88	8,26	2,32	2,31	4,57	0,33	0,213	0,067
Węgiel brunatny	9,88	1,36	0,73	0,38	4,98	0,16	0,016	0,012
Kompost	69,53	10,82	4,86	1,72	5,24	1,34	2,98	0,21

Badania nad formami żelaza występującymi w badanych materiałach wskazały, że żelazo w biolitech występowało głównie jako żelazo wolne amorficzne i żelazo w związkach kompleksowych z materią organiczną (tabela 6.6). W kompoście stwierdzono także obecność żelaza krystalicznego i w trwałych połączeniach oznaczonych jako żelazo w związkach krzemianowych.

**Tabela 6.6.** Całkowita zawartość żelaza i jego form

Zawartość żelaza i jego form (mg/kg) i (% Fe <sub>t</sub> )						
	Fe <sub>t</sub>	Fe wolne Fe <sub>d</sub>	Fe amorficzne Fe <sub>o</sub>	Fe kryst. Fe <sub>d</sub> -Fe <sub>o</sub>	Fe skompleks. Fe <sub>p</sub>	Fe w krzemianach Fe <sub>s</sub> -Fe <sub>d</sub>
<b>Torf</b>	16170 (100%)	9795 (60,57%)	9792 (60,56%)	2,3 (0,014%)	6371 (39,40%)	4,09 (0,024%)
<b>Węgiel brunatny</b>	2660 (100%)	1752 (65,89%)	1731 (65,09%)	21,2 (0,79%)	904 (33,98%)	3,3 (0,124%)
<b>Kompost</b>	12001 (100%)	4550 (37,91%)	2920 (24,33%)	1630 (13,58%)	2200 (30,45%)	7451 (31,63%)

Analiza widma FTIR wykazała obecność następujących pasm:

- szerokiego pasma przy częstotliwości około 3200 cm<sup>-1</sup> najprawdopodobniej pochodzącego od poliasocjatorów, w szczególności od zasocjowanych w dimery wiązań wodorowych grup –COOH i –OH,
- pasma w zakresie częstości 2850–2950 cm<sup>-1</sup> odpowiadającego drganiom C-H grup –CH<sub>2</sub> i –CH<sub>3</sub> węglowodorów alifatycznych,
- drgania rozciągającego występującego przy częstości 1600 cm<sup>-1</sup> pochodzącego od ugrupowań C=O i C=C obecnych w pierścieniach aromatycznych,
- a w zakresie częstości 1450–1350 cm<sup>-1</sup> drgania rozciągającego soli kwasów karboksylowych –COOH (Kyziół-Komosińska, Kukułka 2008).

Na podstawie przeprowadzonej analizy ilościowej stwierdzono, że torf zawierał 115,3 cmol<sub>(+)</sub>/kg grup funkcyjnych hydroksylowych fenoli (–OH) oraz 208,5 cmol<sub>(+)</sub>/kg grup karboksylowych (–COOH), natomiast węgiel brunatny, odpowiednio 90 i 178,4 cmol<sub>(+)</sub>/kg. Hydroksylowe grupy mają duże znaczenie w wiązaniu barwników o charakterze kationowym i anionowym (Gong i in. 2005).

Największą powierzchnią właściwą całkowitą, wyznaczoną poprzez adsorpcję pary wodnej, charakteryzował się węgiel brunatny (267,85 m<sup>2</sup>/g).

Powierzchnia właściwa całkowita torfu była również wysoka, na poziomie 218,98 m<sup>2</sup>/g. Jest to związane z obecnością polarnych powierzchniowych grup funkcyjnych (–COOH, –OH) substancji organicznej i zdolnością do tworzenia wiązań wodorowych z cząsteczkami wody. Natomiast powierzchnia właściwa zewnętrzna badanych sorbentów, oznaczona za pomocą sorpcji N<sub>2</sub>, była stosunkowo niska – na zbliżonym poziomie (9,98–14,54 m<sup>2</sup>/g).

Porowatość badanych sorbentów była zbliżona i zmieniała się w szeregu torf niski > kompost > węgiel brunatny, a wśród porów w biolitach dominowały mezopory (tabela 6.7).

Pojemność wymiany kationów torfu i węgla brunatnego (125 i 136 cmol<sub>(+)</sub>/kg) była znacznie wyższa niż kompostu, która wynosiła 34,5 cmol<sub>(+)</sub>/kg. W kompleksie sorpcyjnym biolitów dominowały jony Ca<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup> i Mg<sup>2+</sup>. Natomiast w kompleksie sorpcyjnym kompostu występowały jony Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> i Mg<sup>2+</sup>, przy niskim stężeniu jonów H<sup>+</sup> (2,56 cmol<sub>(+)</sub>/kg).

**Tabela 6.7.** Właściwości fizyczne i fizykochemiczne sorbentów pochodzenia organicznego

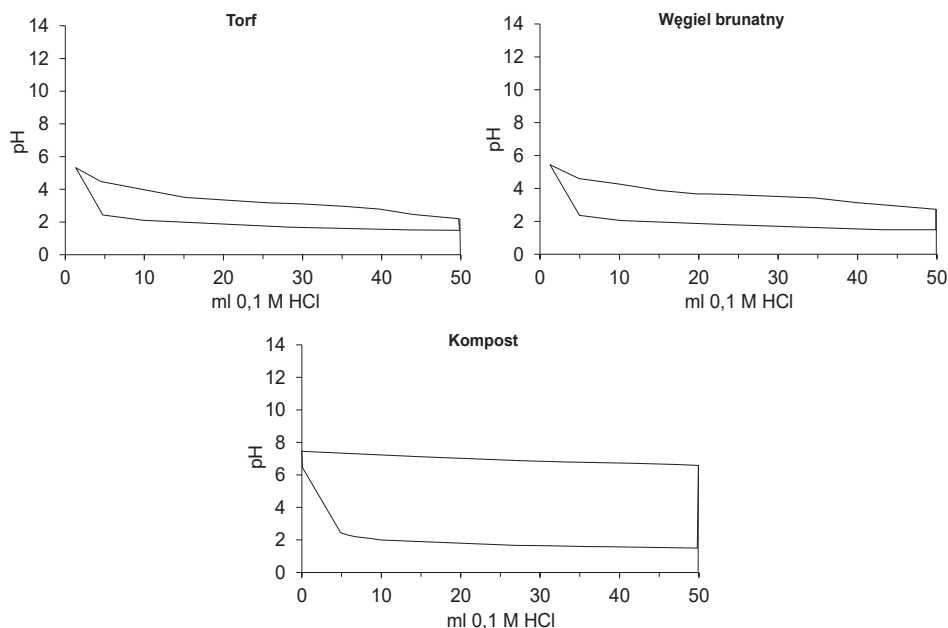
		Torf	Węgiel brunatny	Kompost
<b>Powierzchnia właściwa (m<sup>2</sup>/g)</b>	Całkowita SSA (H <sub>2</sub> O)	218,98	267,85	119,13
	Zewnętrzna SSA (N <sub>2</sub> )	11,38	9,98	14,54
<b>Porowatość (%)</b>	Całkowita no	0,52	0,42	0,49
<b>Zawartość porów (%)</b>	Makropory d>30 μm	35,65	35,99	no
	Mezopory 30>d>0,2 μm	62,37	62,99	
	Mikropory d<0,2 μm	1,98	1,02	
<b>pH (H<sub>2</sub>O)</b>		5,62	6,25	7,98
<b>pH<sub>PZC</sub></b>		5,77	5,81	7,72
<b>Pojemność wymiany kationów (cmol<sub>(+)</sub>/kg), w tym:</b>		125	136	34,5
	Ca <sup>2+</sup>	95,18	100,0	10,3
	Mg <sup>2+</sup>	7,14	6,35	4,22
	Na <sup>+</sup>	0,20	0,28	7,12
	K <sup>+</sup>	0,09	0,10	12,86
	H <sup>+</sup>	21,8	29,0	2,56
<b>Zawartość grup funkcyjnych (cmol<sub>(+)</sub>/kg)</b>	–OH	115,3	208,5	no
	–COOH	90	178,4	no

no – nie oznaczono



Wysoka zawartość jonów  $H^+$  w kompleksie sorpcyjnym biolitów miała wpływ na ich odczyn w zawiesinie wodnej, który zarówno dla torfu, jak i węgla brunatnego był słabo kwaśny (pH odpowiednio 5,62 i 6,25). Natomiast niska zawartość jonów  $H^+$  (2,56  $cmol_{(+)} / kg$ ) w kompleksie sorpcyjnym kompostu przy stosunkowo wysokiej zawartości jonów alkalicznych ( $K^+$ ,  $Na^+$ ) i ziem alkalicznych ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) przyczyniła się do jego zasadowego charakteru (tabela 6.7). Wartość  $pH_{PZC}$  wynosiła 5,77 dla torfu, 5,81 dla węgla brunatnego i 7,72 dla kompostu.

Rodzaj kationów wymiennych badanych sorbentów miał również wpływ na ich zdolności buforowe (rys. 6.2), które wyznaczono jako pole powierzchni pomiędzy krzywą zmiany pH sorbentów po dodaniu różnych ilości 0,1 M roztworu HCl, a krzywą wyznaczoną w taki sam sposób dla piasku kwarcowego. Najlepsze właściwości buforowe posiadał kompost, co świadczy o dużej jego zdolności do przeciwstawiania się nagłym zmianom pH, np. w kontakcie z kwaśnymi ściekami.

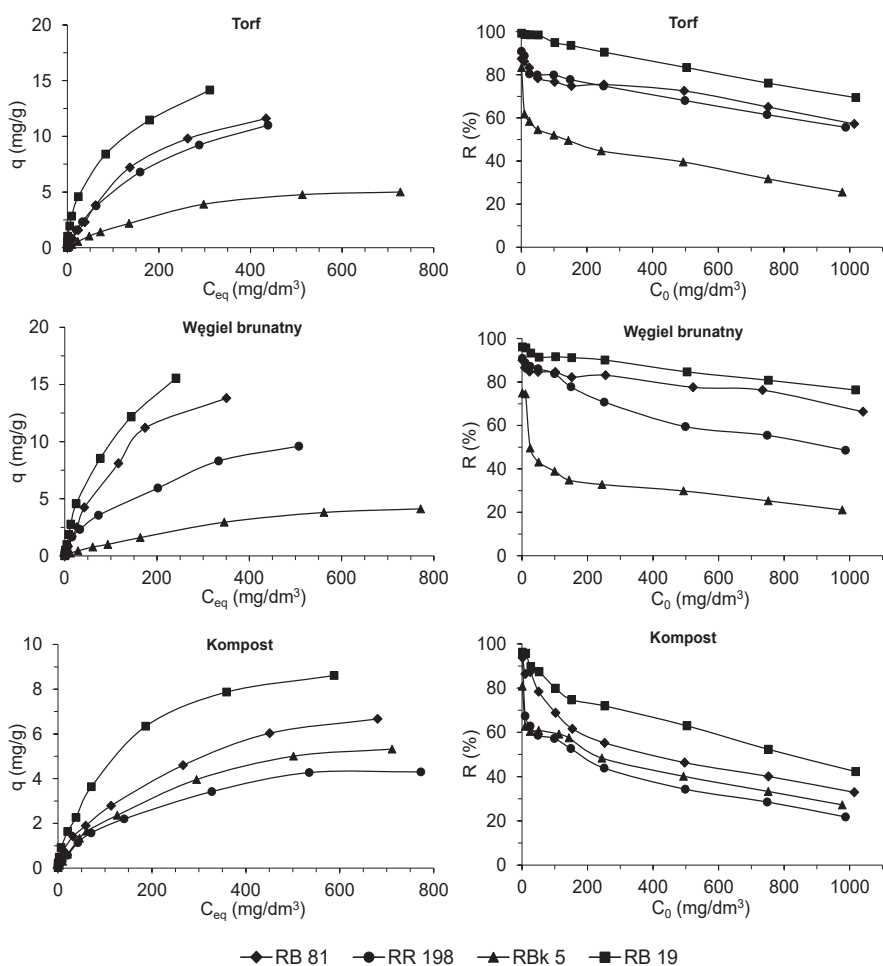


Rys. 6.2. Pojemność buforowa sorbentów organogenicznych

## 6.5.2. Pojemność sorpcyjna torfu, węgla brunatnego i kompostu w stosunku do wybranych barwników wyznaczona przy dawce sorbentu $50 \text{ g/dm}^3$

### 6.5.2.1. Sorpcja barwników reaktywnych

Na podstawie otrzymanych wyników wykreślono krzywe sorpcji barwników reaktywnych (RB 81, RR 198, RB 19 i RBk 5) na próbkach biolotów i kompostu w układzie  $q = f(C_{\text{eq}})$ , zaś stopień usunięcia barwników z roztworu – w układzie  $R = f(C_0)$  i przedstawiono na rysunku 6.3.



Rys. 6.3. Doświadczalne izotermy sorpcji czterech barwników reaktywnych na torfie, węglu brunatnym i kompoście oraz stopień ich usunięcia z roztworu

Jak wynika z wykresów wraz ze wzrostem stężenia początkowego w zakresie 1–1000 mg/dm<sup>3</sup> wzrastała ilość związanych barwników, natomiast malał ich stopień usunięcia z roztworu.

Spośród badanych barwników reaktywnych torf wykazywał najwyższą zdolność wiązania barwników RB 19, RB 81 i RR 198. Pojemność sorpcyjna torfu w stosunku do tych barwników wzrastała wraz ze wzrostem ich stężenia początkowego w roztworze, odpowiednio w zakresie 0,026–14,146 mg/g, 0,028–11,6 mg/g i 0,02–10,99 mg/g. Najslabiej przez torf wiązany był barwnik RBk 5 – w ilościach od 0,02 do 5 mg/g. Stopień usunięcia barwników reaktywnych z roztworu malał w szeregu: RB 19 > RB 81 ≥ RR 198 > RBk 5 i przy najwyższym stężeniu początkowym równym 1000 mg/dm<sup>3</sup> wyniósł odpowiednio 69,45% (RB 19), 57,18% (RB 81), 55,64% (RR 198) i 25,58% (RBk 5). Jednocześnie należy zaznaczyć, że barwnik RB 19 w zakresie stężeń początkowych 1–250 mg/dm<sup>3</sup>, był usuwany z roztworu na poziomie 99–90%.

Według klasyfikacji izoterm Gilesa izotermy sorpcji barwników RB 19, RB 81 oraz RR 198 należały do typu L, z kolei izoterma sorpcji barwnika RBk 5 do typu S.

Maksymalna pojemność sorpcyjna węgla brunatnego w stosunku do barwników reaktywnych RB 19 i RB 81 była wyższa niż torfu o 9,90 i 18,96%. Barwnik RB 19 był wiązany w ilości 0,025–15,55 mg/g, natomiast RB 81 w ilości 0,018–13,8 mg/g. Stopień ich usunięcia z roztworu wynosił odpowiednio 96,15–76,32% i 90,0–66,28%. Pozostałe dwa barwniki, tj. RR 198 i RBk 5, węgiel brunatny wiązał w nieco mniejszych ilościach niż torf. Pojemność sorpcyjna węgla zmieniała się w zakresie odpowiednio 0,02–9,6 mg/g i 0,018–4,116 mg/g, a stopień ich usunięcia równy był odpowiednio 90,91–48,60% i 75,0–21,06%.

Izotermy sorpcji barwników RB 81, RR 198 i RBk 5 należały do typu S, natomiast barwnika RB 19 do typu L.

Spośród badanych materiałów kompost okazał się najmniej skutecznym sorbentem w usuwaniu barwników reaktywnych. Maksymalna pojemność sorpcyjna kompostu w stosunku do wszystkich barwników z tej grupy nie przekraczała 9 mg/g. W największych ilościach wiązał on barwnik RB 19 podobnie jak biolity. Natomiast w odróżnieniu od torfu i węgla brunatnego, kompost wykazał najmniejszą zdolność wiązania barwnika RR 198. Przy maksymalnym stężeniu początkowym wynoszącym 1000 mg/dm<sup>3</sup> pojemność sorpcyjna kompostu w stosunku do RB 19 wynosiła 8,61 mg/g, w stosunku do RB 81 – 6,67 mg/g, w stosunku do RBk 5 – 5,32 mg/g i w stosunku do RR 198 – 4,3 mg/g.

Oznacza to, że jego pojemność sorpcyjna w porównaniu do pojemności sorpcyjnej torfu dla barwników reaktywnych RB 19, RB 81 i RR 198 była niższa o 39,13%, 42,5% i 60,87%, a w porównaniu do pojemności sorpcyjnej węgla o 44,61%, 51,67% i 55,21%. Stopień usunięcia tych barwników z roztworu wynosił odpowiednio: 96,15–42,27%, 93,75–32,88% i 95,45–21,77%. Zwraca uwagę natomiast pojemność sorpcyjna kompostu w stosunku do barwnika RBk 5, która była najwyższa spośród badanych sorbentów. Była ona wyższa o 6,4% w porównaniu do pojemności sorpcyjnej torfu i o 29,25% – w porównaniu do pojemności sorpcyjnej węgla. Stopień usunięcia barwnika RBk 5 z roztworu wyniósł 80,83–27,22%.

Izotermy sorpcji wszystkich barwników reaktywnych na kompoście zakwalifikowano do typu L.

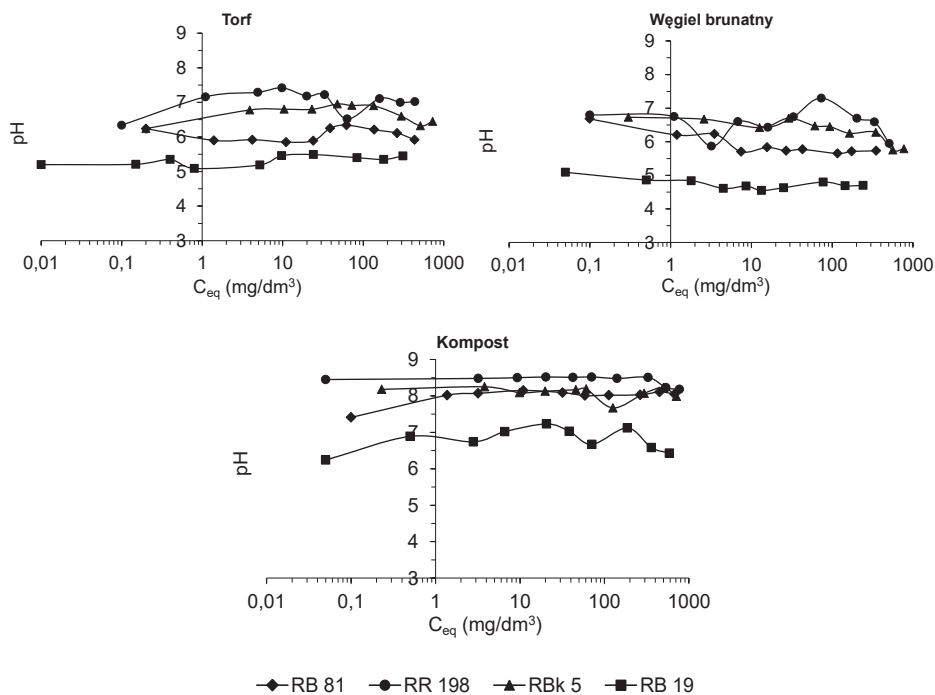
Wartości pH zmierzone w roztworach równowagowych przedstawiono na rysunku 6.4. By wykresy były bardziej czytelne zastosowano skalę półlogarytmiczną.

Wartości pH w roztworach równowagowych są wypadkową stężenia barwników i pH w roztworze początkowym oraz pH zawiesin wodnych sorbentu i jego pojemności buforowej, jak również procesów fizykochemicznych zachodzących podczas wiązania barwników.

Proces sorpcji barwników reaktywnych RB 19 i RB 81 na torfie przebiegał przy odczynie kwaśnym, odpowiednio w zakresie pH 5,09–5,49 oraz 5,85–6,34. Wartości pH dwóch pozostałych barwników, tj. RR 198 i RBk 5, mieściły się w zakresie odpowiednio 6,34–7,42 i 6,24–6,95.

Sorpcja barwnika RB 19 na węglu brunatnym, podobnie jak na torfie, zachodziła przy odczynie kwaśnym w zakresie 4,55–5,09. Sorpcja pozostałych barwników przebiegała przy wartościach pH zbliżonych do pH węgla brunatnego (tabela 6.7), które mieściły się w zakresach 5,65–6,68 dla RB 81, 5,87–7,3 dla RR 198 oraz 5,75–6,73 dla RBk 5.

Odczyn roztworów równowagowych barwników reaktywnych po sorpcji na kompoście był słabo zasadowy, z wyjątkiem barwnika RB 19, w przypadku którego wartości pH były niższe i wynosiły 6,24–7,32. Wartości pH w roztworach równowagowych po sorpcji były znacznie wyższe niż pH roztworów barwników.



**Rys. 6.4.** Zależność wartości pH w roztworach równowagowych od stężenia barwników reaktywnych

Porównano pH w roztworach równowagowych z wartościami punktu ładunku zerowego ( $pH_{PZC}$ ) sorbentów (tabela 6.7), co pozwoliło na określenie ładunku ich powierzchni w czasie sorpcji i rodzaju możliwych oddziaływań sorbent-barwnik. Zgodnie z założeniami, gdy pH roztworu jest wyższe od wartości  $pH_{PZC}$  sorbentu jego powierzchnia ma ładunek ujemny, jeśli zaś pH roztworu jest niższe od wartości  $pH_{PZC}$  sorbentu jego powierzchnia naładowana jest dodatnio.

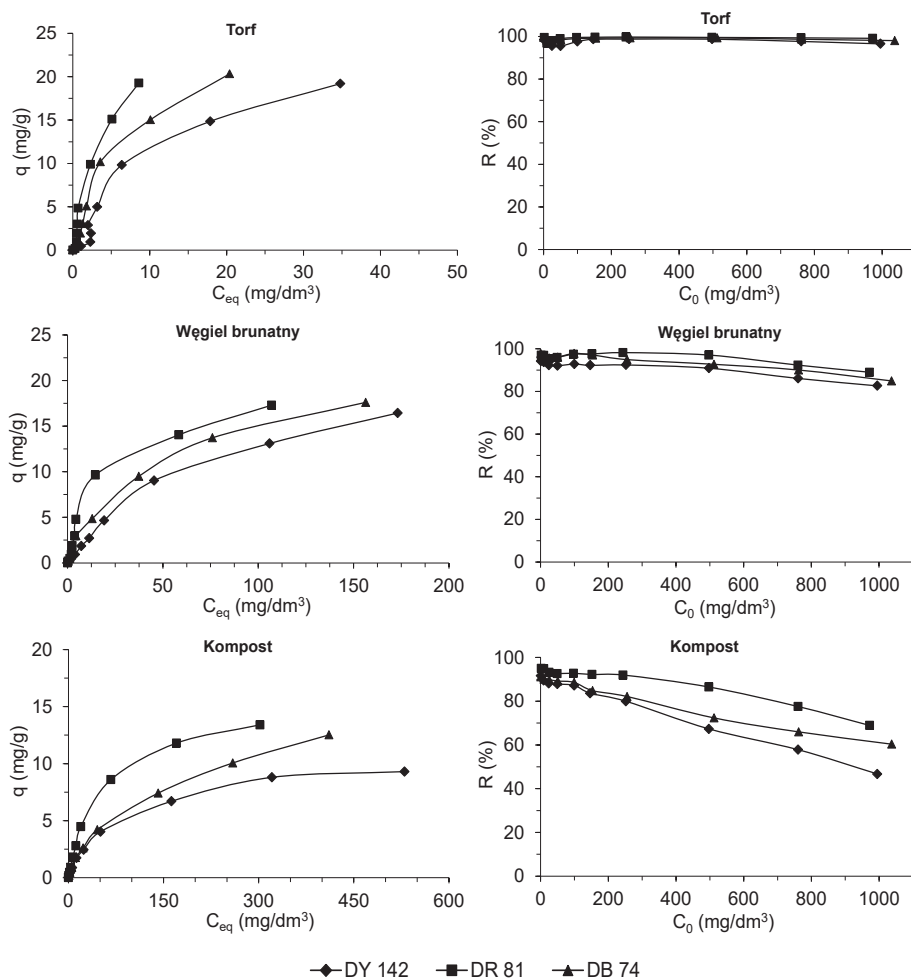
Ujemny ładunek powierzchni powstaje w wyniku dysocjacji powierzchniowych grup zawierających tlen o charakterze kwasowym, np. grup karboksylowych lub hydroksylowych fenoli, zgodnie z reakcją  $-COOH \rightarrow -COO^- + H^+$  lub  $-OH \rightarrow -O^- + H^+$  (Belhachemi, Addoun 2012). Natomiast ładunek dodatni powstaje w wyniku przyłączenia jonu  $H^+$  do grupy karboksylowej lub hydroksylowej.

Wszystkie badane barwniki reaktywne miały charakter anionowy. Natomiast proces sorpcji barwników RR 198, RBk 5 oraz RB 81 na torfie i kompoście oraz RR 198, RBk 5 i RB 81 przy niskich stężeniach początkowych na węglu brunatnym przebiegał przy wartościach pH powyżej  $pH_{PZC}$  badanych materiałów. Tylko barwnik RB 19 przez wszystkie sorbenty, a także barwnik RB 81 przy wysokich stężeniach na węglu brunatnym były wiązane przy wartościach pH niższych od  $pH_{PZC}$  (tabela 6.7), co sugeruje, że mogły być one wiązane przez sorbenty w wyniku oddziaływań elektrostatycznych. Pozostałe barwniki nie mogły być wiązane przez badane materiały w wyniku oddziaływań elektrostatycznych. Ujemnie naładowana powierzchnia sorbentów organogenicznych odpycha ujemnie naładowane cząsteczki barwników reaktywnych, stąd sorbenty te wykazały tylko niewielką zdolność sorpcji, np. RBk 5. Sorpcja natomiast mogła zachodzić w wyniku innych oddziaływań, takich jak siły van der Waalsa, oddziaływania  $\pi$ - $\pi$  oraz wiązanie wodorowe. Barwniki reaktywne posiadają w swojej strukturze grupy funkcyjne donorowe: hydroksylowe  $-OH$ , aminowe  $-NH_2$ ,  $=NH$  oraz akceptorowe sulfonowe  $-SO_3H$ , dzięki czemu mogą tworzyć wiązania wodorowe z hydroksylowymi  $-OH$  i karboksylowymi  $-COOH$  powierzchniowymi grupami należącymi do kwasów humusowych budujących sorbenty (Ip i in. 2009; Kyzas i in. 2012). Jednocześnie stosunkowo wysoka zawartość amorficznych tlenków żelaza w torfie sugeruje możliwość wiązania przez nie barwników anionowych. Tlenki żelaza jako jedyny minerał charakteryzują się bardzo wysoką wartością punktu  $pH_{PZC}$  około 8,0, co oznacza ujemny ładunek na ich powierzchni do wartości pH ok. 8,0.

Wysokie powinowactwo barwnika RB 19 do wszystkich badanych sorbentów, jak również barwnika RB 81 do węgla przy wysokich stężeniach w roztworze, wynikało z możliwości jego wiązania na powierzchni naładowanej dodatnio zarówno przez oddziaływania elektrostatyczne, jak i wiązania wodorowe (rys. 6.3). Oddziaływania elektrostatyczne wskazywane również były jako główny mechanizm wiązania barwnika Reactive Yellow 2 przez dodatnio naładowaną powierzchnię torfu (Rovani i in. 2014) oraz sorpcji barwników Reactive Yellow 84 i Reactive Black 5 na powierzchni kompostu (Józwiak i in. 2013).

### 6.5.2.2. Sorpcja barwników bezpośrednich

Krzywe sorpcji barwników bezpośrednich (DY 142, DR 81 i DB 74) w układzie  $q = f(C_{eq})$  oraz stopień usunięcia barwników z roztworu w układzie  $R = f(C_0)$  przedstawiono na rysunku 6.5.



**Rys. 6.5.** Doświadczalne izotermy sorpcji trzech barwników bezpośrednich na torfie, węgla brunatnym i kompoście oraz stopień ich usunięcia z roztworu

Torf wykazał dużą zdolność wiązania wszystkich trzech barwników bezpośrednich. W zakresie niskich stężeń początkowych barwników w roztworze (1–200 mg/dm<sup>3</sup>) wiązał je całkowicie, a stopień ich usunięcia z roztworu mieścił się w zakresie 99,5–98,6%.

Maksymalne ilości sorbowanych barwników były bardzo do siebie zbliżone i wyniosły: 20,33 mg/g dla DB 74, 19,27 mg/g dla DR 81 oraz 19,20 mg/g dla DY 142, co wskazuje że stopień ich usunięcia z roztworu wynosił odpowiednio 98,03%, 99,12% i 96,50%.

Stwierdzono, że izotermy sorpcji barwników bezpośrednich DY 142, DR 81 i DB 74 należą do typu H wg klasyfikacji Gilesa.

Węgiel brunatny również był bardzo skutecznym sorbentem w usuwaniu barwników bezpośrednich, jednak maksymalne pojemności sorpcyjne węgla w stosunku do barwników były niższe od tych uzyskanych przez torf.

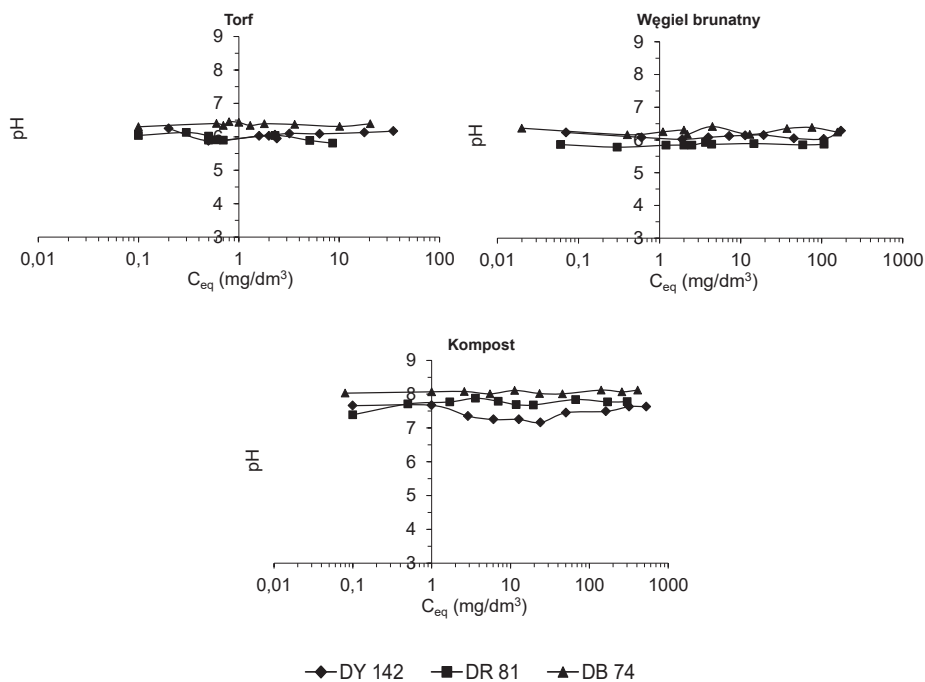
Węgiel przy maksymalnym stężeniu początkowym równym 1000 mg/dm<sup>3</sup> wiązał barwnik DB 74 w ilości 17,61 mg/g, barwnik DR 81 w ilości 17,3 mg/g oraz DY 142 w ilości 16,44 mg/g, a stopień ich usunięcia wyniósł odpowiednio 84,92%, 88,99% i 82,60%. Zgodnie z klasyfikacją Gilesa izotermy sorpcji dwóch barwników bezpośrednich DB 74 i DY 142, należały do typu L, natomiast barwnika DR 81 do typu H.

Pośród badanych materiałów kompost wiązał barwniki bezpośrednio w najmniejszych ilościach. Jednak jego zdolność wiązania barwników z tej grupy była znacznie większa niż badanych barwników reaktywnych. Pojemność sorpcyjna kompostu w stosunku do barwników zmieniała się w szeregu  $q_{DR\ 81} > q_{DB\ 74} > q_{DY\ 142}$ . Barwniki te były usuwane z roztworu przy stężeniu początkowym do 100 mg/dm<sup>3</sup> w zakresie 95–87%, a przy maksymalnym stężeniu początkowym jego pojemność sorpcyjna w stosunku do barwników DR 81, DB 74 i DY 142 wyniosła odpowiednio 13,4 mg/g, 12,52 mg/g oraz 9,3 mg/g, co odpowiadało 68,93%, 60,37% i 46,73% usunięcia z roztworu. Izotermy sorpcji wszystkich barwników bezpośrednich należały do typu L.

Proces wiązania barwników bezpośrednich na biolitach przebiegał przy praktycznie stałych wartościach pH, które mieściły się w granicach 5,81–6,45 dla sorpcji na torfie oraz 5,78–6,41 dla sorpcji na węglu brunatnym. Sorpcja na kompoście odbywała się przy pH w zakresie 7,16–8,12 (rys. 6.6).

Sorpcja wszystkich barwników bezpośrednich na torfie i węglu brunatnym, a także barwnika DB 74 na kompoście zachodziła przy pH wyższym niż  $pH_{PZC}$ . Natomiast proces sorpcji barwnika DY 142 i barwnika DR 81 w zakresie wyższych stężeń na kompoście przebiegał przy pH poniżej  $pH_{PZC}$ . Barwniki DR 81 i DB 74 należą do barwników anionowych i nie mogły być wiązane z ujemnie naładowaną powierzchnią sorbentów w wyniku oddziaływań elektrostatycznych.



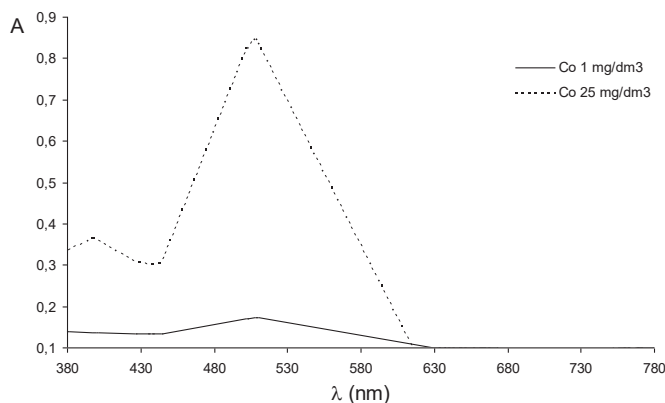


**Rys. 6.6.** Zależność wartości pH w roztworach równowagowych od stężenia barwników bezpośrednich

Obecne w strukturze barwników grupy protonodonorowe i protonoakceptorowe ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ) sugerują tworzenie się wiązań wodorowych z grupami powierzchniowymi ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ) badanych materiałów organogenicznych. Natomiast barwnik DY 142 jest barwnikiem kationowym i mógł być wiązany w wyniku oddziaływań elektrostatycznych tylko przez torf i węgiel. Dodatni ładunek powierzchni kompostu sprawił, że barwnik ten nie mógł być wiązany w wyniku oddziaływań elektrostatycznych, przez co był wiązany w nieco niższych ilościach.

Ponadto bardzo wysoki, praktycznie niezależny od stężenia początkowego barwników w roztworze, stopień ich usunięcia przez torf sugeruje, że barwniki bezpośrednie mogły ulec wytrąceniu, a wysokie stężenie zawiesiny proces taki intensyfikuje.

Poza tym barwniki ze względu na obecność grup funkcyjnych mogą przy wyższych stężeniach ulegać asocjacji. Przykładem jest barwnik DR 81, którego widmo adsorpcyjne zarejestrowane przy dwóch stężeniach wskazuje na zdolność do tworzenia przy wyższych stężeniach w roztworze dimerów (rys. 6.7).



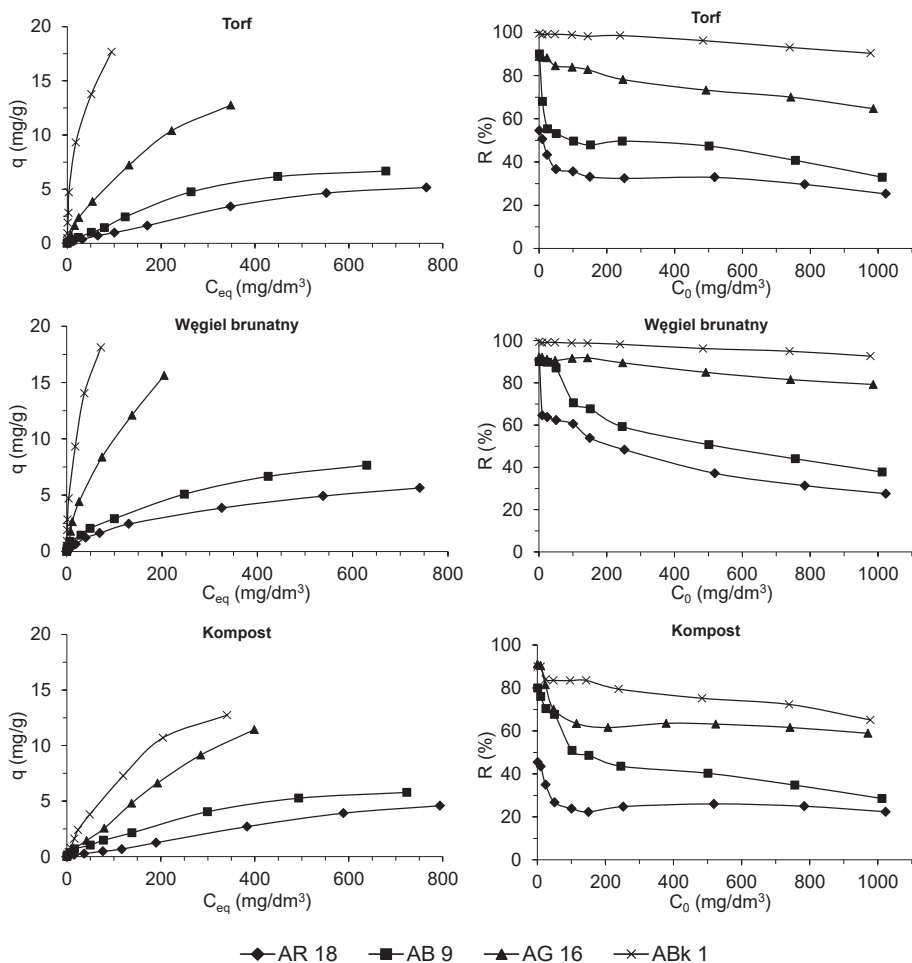
Rys. 6.7. Widmo w świetle widzialnym roztworu barwnika DR 81 (Kyzioł-Komosińska, Pająk 2012)

### 6.5.2.3. Sorpcja barwników kwasowych

Wyniki badania sorpcji barwników kwasowych (AR 18, AB 9, AG 16, ABk 1) w układzie  $q = f(C_{eq})$  oraz stopień ich usunięcia z roztworów w układzie  $R = f(C_0)$  przedstawiono na rysunku 6.8.

Spośród barwników kwasowych, w największej ilości przez torf wiązany był barwnik ABk 1. Pojemność sorpcyjna torfu wzrastała wraz ze wzrostem stężenia barwnika w roztworze w zakresie od 0,02 do 17,67 mg/g, przy stopniu usunięcia na praktycznie stałym poziomie 100–90%. Również w wysokich ilościach wiązany był barwnik AG 16 – w ilościach 0,016–12,75 mg/dm<sup>3</sup>, a stopień jego usunięcia z roztworu zmieniał się w zakresie 88,89–64,67%. Najmniejszą zdolność sorpcyjną torf wykazał w stosunku do pozostałych barwników kwasowych AB 9 i AR 18, które były wiązane przy maksymalnym stężeniu 1000 mg/dm<sup>3</sup> w ilościach odpowiednio 6,67 i 5,16 mg/g, co stanowiło 32,94 i 25,22% ilości barwników w roztworze początkowym.

Takie same zależności obserwowano dla sorpcji barwników kwasowych na węglu brunatnym, jednak charakteryzował się on wyższą pojemnością sorpcyjną niż torf (od 2,6% w stosunku do barwnika ABk 1 do 22,6% w stosunku do barwnika AG 16). Maksymalna pojemność sorpcyjna węgla w stosunku do barwnika ABk 1 wyniosła 18,12 mg/g, w stosunku do AG 16 – 15,63 mg/g, natomiast w stosunku do barwnika AB 9 i AR 18 odpowiednio – 7,66 i 5,64 mg/g. Stopień usunięcia barwników wyniósł odpowiednio 92,65%, 79,26%, 37,81% oraz 27,57%.

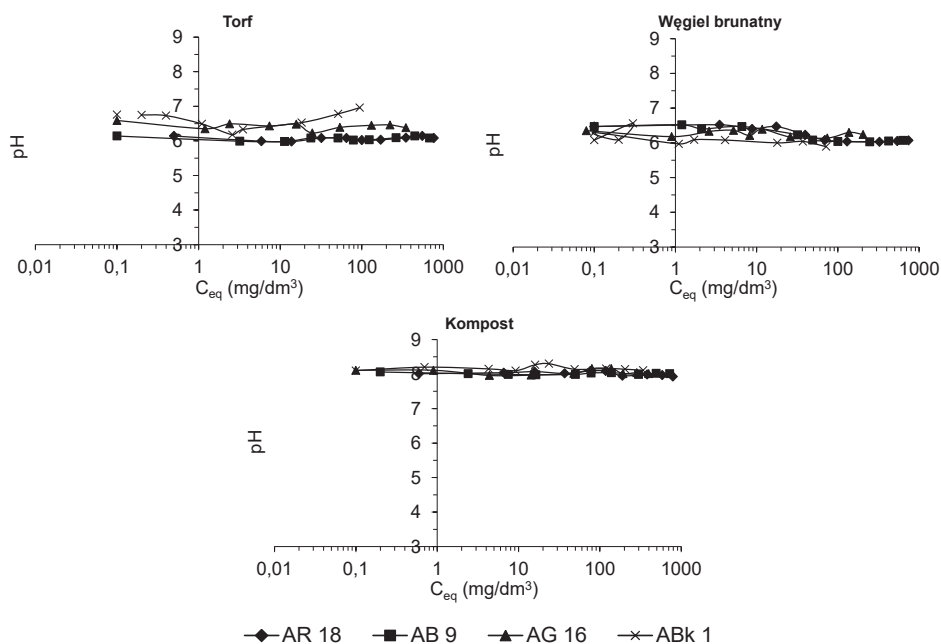


**Rys. 6.8.** Doświadczalne izotermi sorpcji barwników kwasowych na torfie, węglu brunatnym i kompoście oraz stopień ich usunięcia z roztworu

Kompost wykazał najmniejszą zdolność wiązania barwników kwasowych spośród wszystkich badanych sorbentów. W podobnych ilościach kompost wiązał barwniki ABk 1 i AG 16 oraz AB 9 i AR 18. Maksymalna zasorbowana ilość barwników ABk 1 i AG 16 wyniosła odpowiednio 12,74 mg/g ( $R = 65,13\%$ ) i 11,44 mg/g ( $R = 58,90\%$ ), natomiast pozostałych barwników była dwukrotnie niższa: AB 9 – 5,78 mg/g ( $R = 28,55\%$ ) i AR 18 – 4,58 mg/g ( $R = 22,39\%$ ).

Stosując klasyfikację izoterm według Gilesa stwierdzono, że sorpcja barwników AR 18 i AB 9 na wszystkich badanych sorbentach przebiegała według typu S. Sorpcja barwnika AG 16 na torfie i kompoście zachodziła według typu L, a na węglu brunatnym zgodnie z typem H. Izotermy sorpcji barwnika ABk 1 na torfie i węglu brunatnym należały do typu H, a na kompoście do typu L.

Wartości pH w roztworach równowagowych (rys. 6.9) wskazały, że proces sorpcji barwników kwasowych na węglu i kompoście przebiegał przy praktycznie stałych wartościach pH zbliżonych do pH sorbentów, które mieściły się w zakresie odpowiednio 5,89–6,56 i 7,93–8,27. Sorpcja na torfie przebiegała przy wartościach pH w roztworach równowagowych niższych, mieszczących się w granicach 5,98–6,96.



**Rys. 6.9.** Zależność wartości pH w roztworach równowagowych od stężenia barwników kwasowych

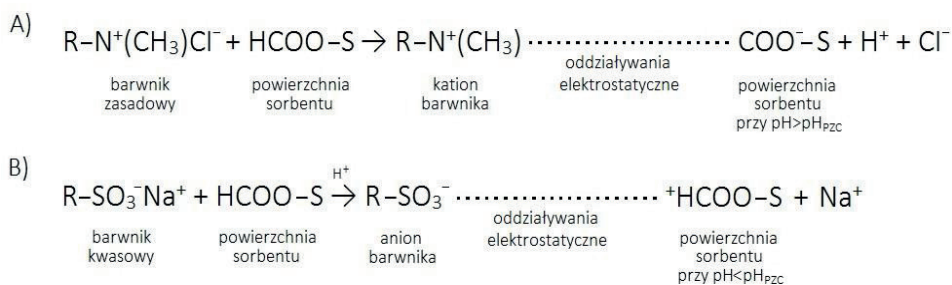
Sorpcja barwników kwasowych zachodziła przy pH wyższym niż wartość punktu ładunku zerowego badanych sorbentów (tabela 6.7), co wskazuje na ich ujemny powierzchniowy ładunek powierzchni w czasie sorpcji.

W zależności od struktury i charakteru barwników mogły one być wiązane na powierzchni kompostu w wyniku różnych oddziaływań. Barwniki ABk 1 i AR 18 o charakterze anionowym mogły wiązać się z sorbentami poprzez wiązania wodorowe pomiędzy grupami funkcyjnymi ( $-OH$ ,  $-NH_2$ ) obecnymi w ich strukturze a powierzchniowymi grupami funkcyjnymi ( $-OH$ ,  $-COOH$ ) cząstek materii organicznej sorbentów. Wysoka pojemność sorpcyjna w stosunku do barwnika ABk 1 wynika najprawdopodobniej z obecności w jego strukturze największej ilości grup donorowych. Badania nad wpływem ilości grup donorowych i akceptorowych występujących w strukturze barwników (ABk 1, AR 18, RB 81, RR 198, RBk 5 i RB 19) na zdolność torfu niskiego olesowego do ich wiązania wykazały, że pojemność sorpcyjna torfu zależała od stosunku ilości grup donorowych do akceptorowych. Najwyższy współczynnik korelacji Pearsona przy  $p < 0,05$  uzyskano, gdy pojemność sorpcyjna torfu w stosunku do barwników była wyrażona w  $mmol/g$  (Kyzioł-Komosinska i in. 2018). Barwnik AG 16, ze względu na charakter kationowy, mógł być wiązany przez ujemnie naładowaną powierzchnię sorbentów w wyniku oddziaływań elektrostatycznych lub w wyniku wymiany jonowej (tabela 6.7, rys. 6.10.A). Te oddziaływania przyczyniły się do tego, że barwnik AG 16 wiązany był w dużych ilościach. Natomiast barwnik AB 9 jest solą wewnętrzną i jego ładunek jest kompensowany, co skutkowało niskim powinowactwem do sorbentów.

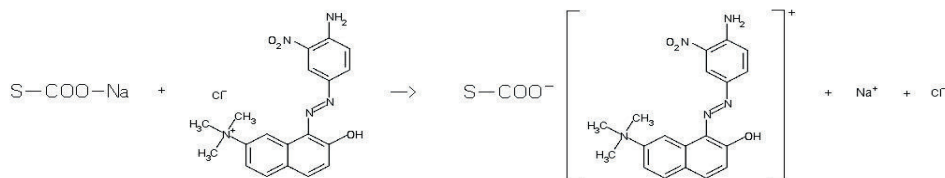
Podsumowując, stwierdzono że przedstawione wyniki badań wskazują na wysoką zdolność usuwania wszystkich barwników w zakresie niskich ich stężeń w roztworach (do  $50 mg/dm^3$ ) oraz barwników (DY 142, DR 81, DB 74, ABk 1, AG 16, RB 19) w całym zakresie stężeń. Ich zdolności sorpcyjne zależały zarówno od budowy barwnika (charakter kationowy/anionowy, obecność donorowych i akceptorowych grup funkcyjnych), jak i właściwości fizykochemicznych sorbentów (powierzchniowe grupy funkcyjne, porowatość, powierzchnia właściwa, pojemność wymiany kationów). Kompost o najwyższej zawartości popiołu i najniższej powierzchni właściwej wiązał badane barwniki (z wyjątkiem RBk 5) w znacznie niższych ilościach niż biolity.

Dużą rolę w wiązaniu barwników ma pH roztworu. Według Cotton i in. (1995) oraz Robertson i Leckie (1999) przy niższym pH roztworu główną rolę w wiązaniu zanieczyszczeń odgrywają grupy karboksylowe substancji humusowych, natomiast udział grup hydroksylowych fenoli w ich wiązaniu zwiększa się przy wzrastającym pH. Ponadto pH ma wpływ na dysocjacje/protonowanie grup funkcyjnych i związany z tym ładunek powierzchni sorbentów.

Badane materiały charakteryzowały się głównie ujemnym ładunkiem powierzchni w roztworach i wysoką pojemnością sorpcyjną w stosunku do barwników o charakterze kationowym (DY 142, AG 16), które mogły być wiązane w wyniku oddziaływań elektrostatycznych (rys. 6.10.A) lub w wyniku wymiany jonowej (rys. 6.11). Wysoka porowatość i dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa sugerują, że taka reakcja jonowymienna może zachodzić.



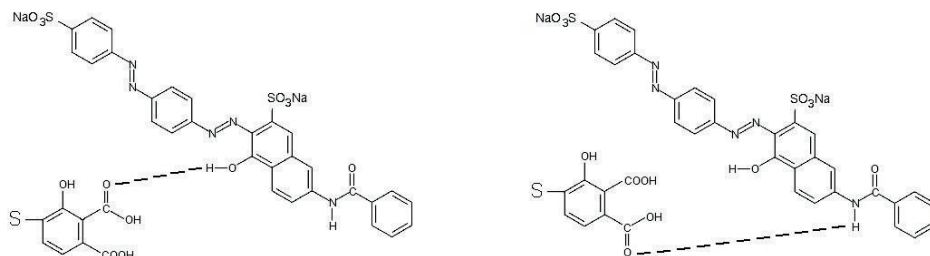
Rys. 6.10. Wiązanie barwników w wyniku oddziaływań elektrostatycznych



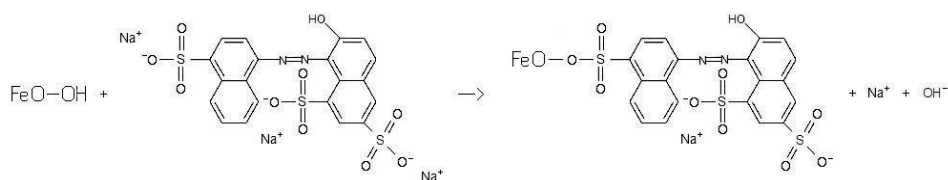
Rys. 6.11. Wiązanie barwników w wyniku wymiany jonowej

Barwniki o charakterze anionowym były prawdopodobnie wiązane głównie w wyniku wiązań wodorowych (rys. 6.12) i sił van der Waalsa. Dla układów torf i barwniki anionowe (RB 19) oraz węgiel brunatny i barwniki anionowe (RB 19 i częściowo RB 81 – w zakresie stężeń 150–1000 mg/dm<sup>3</sup>) stwierdzono  $\text{pH}_{\text{PZC}} > \text{pH}$ , co sugerowało możliwość wiązania tych barwników również poprzez wiązania elektrostatyczne (rys. 6.10.B).

Jednocześnie, jak wcześniej wspomniano, obecność amorficznych tlenków żelaza może powodować lokalne podwyższenie  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$  dla uwodnionych tlenków żelaza wynosi 7,5–8,5) i wiązanie barwników anionowych poprzez oddziaływania elektrostatyczne. Obecność grup –OH w tlenowodorotlenkach żelaza może sugerować wiązanie barwników w wyniku reakcji przedstawionej na rysunku 6.13.



**Rys. 6.12.** Wiązanie barwników w wyniku wiązań wodorowych



**Rys. 6.13.** Wiązanie barwników przez tlenowodorotlenki żelaza

Ponadto badane sorbenty charakteryzowały się wysoką pojemnością buforową, wskazującą na możliwość wykorzystania ich w usuwaniu barwników ze ścieków kwaśnych.

Jednocześnie stwierdzono, że sorpcja wszystkich barwników na kompoście przebiegała przy wyższym pH (> 7) niż sorpcja biolitów. Należy wziąć pod uwagę, że wraz ze wzrostem pH następuje powolne rozpuszczanie kwasów huminowych, co może powodować zniszczenie struktury kompostu (Janos i in. 2005), a jednocześnie wzrost ChZT w roztworach po sorpcji.

### 6.5.3. Wpływ stężenia zawiesiny na proces sorpcji

Zdolność usuwania zanieczyszczeń ze ścieków metodami sorpcji opisują dwa parametry: pojemność sorpcyjna materiału i stopień ich usunięcia z roztworu. Pojemność sorpcyjna materiałów zależy, zgodnie z równaniem 14, od masy sorbentu ( $m$ ) i objętości roztworu ( $V$ ) użytych w badaniach, tj. stężenia zawiesiny sorbentu (określanego również w literaturze jako dawka sorbentu) wyrażonej w  $\text{g}/\text{dm}^3$ . Wzrost stężenia zawiesiny sorbentu w roztworze powoduje zmniejszenie pojemności sorpcyjnej materiału. Wraz ze zwiększeniem masy sorbentu rośnie dostępna powierzchnia, w związku z tym ilość sorbowanego barwnika na jednostkę powierzchni sorbentu maleje.

Jednocześnie następuje wzrost stopnia usunięcia zanieczyszczeń z roztworów. Wraz ze zmniejszeniem stosunku  $V/m$  następuje wzrost powierzchni z aktywnymi centrami sorpcyjnymi, ułatwiający wiązanie zanieczyszczeń (Ijagbemi i in. 2009). Trend ten wskazuje, że stopień usunięcia zanieczyszczeń z roztworów jest proporcjonalny do masy sorbentu i odwrotnie proporcjonalny do objętości roztworu i jest zgodny z równaniem:

$$R = \frac{q \cdot m}{C_0 \cdot V} \cdot 100\% \quad (16)$$

otrzymanym poprzez przekształcenie równania 14 i podstawienie go do równania 15.

Dlatego przeprowadzono również badania sorpcji barwników reaktywnych, bezpośrednich i kwasowych przy dawce trzech sorbentów równej  $20 \text{ g/dm}^3$  i takim samym zakresie stężeń początkowych barwników w roztworze i porównano ze zdolnościami sorpcyjnymi sorbentów oznaczonymi przy stężeniu zawiesiny równym  $50 \text{ g/dm}^3$  i opisanymi w rozdziale 6.5.2.

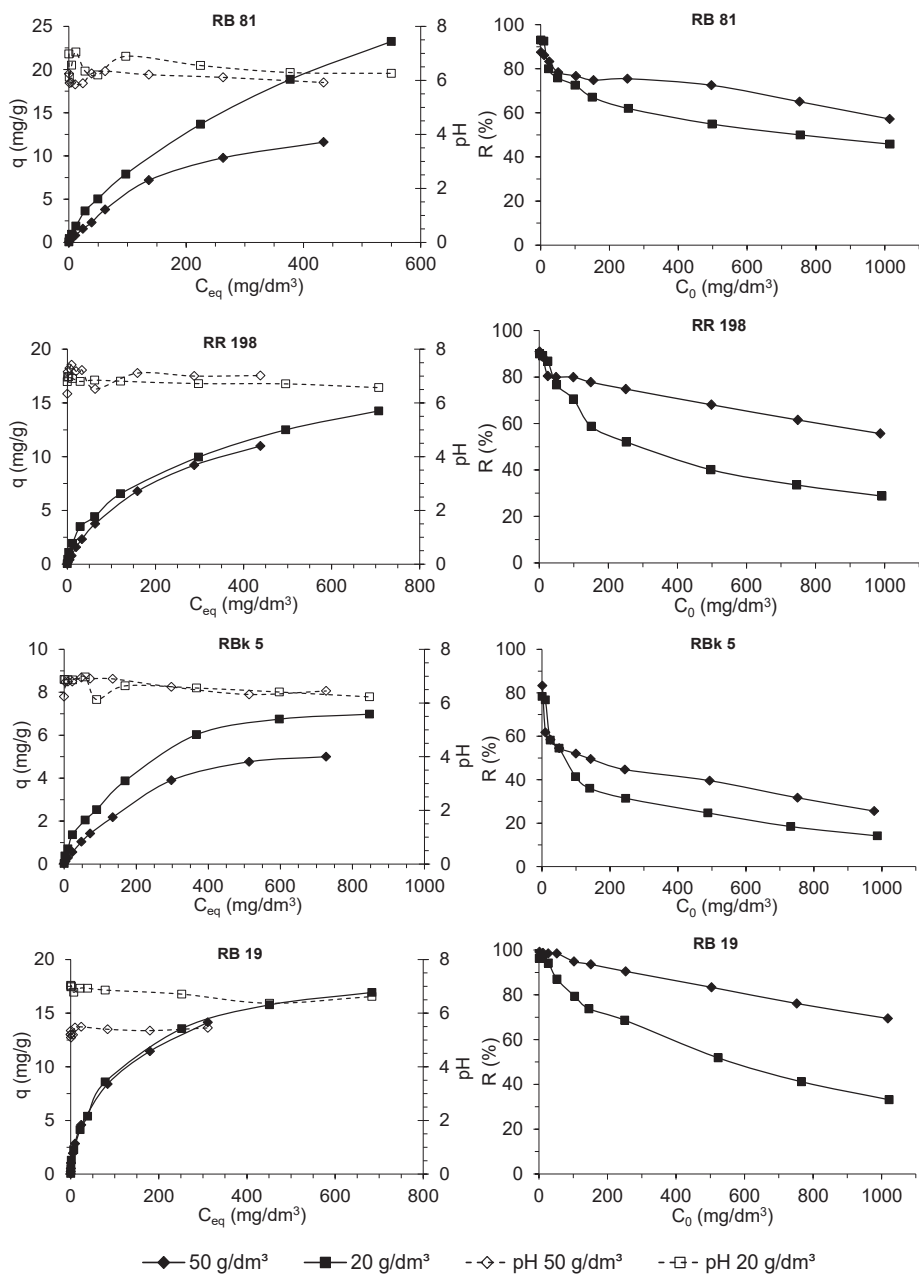
#### **6.5.3.1. Wpływ stężenia zawiesiny na proces sorpcji barwników reaktywnych**

Krzywe sorpcji barwników reaktywnych: RB 81, RR 198, RBk 5 i RB 19 na torfie wraz z wartościami pH w roztworach równowagowych oraz stopień ich usunięcia z roztworów przy stężeniu zawiesiny  $50 \text{ g/dm}^3$  i  $20 \text{ g/dm}^3$  przedstawiono na rysunku 6.14.

Dwu i pół-krotne zmniejszenie dawki sorbentu z  $50 \text{ g/dm}^3$  do  $20 \text{ g/dm}^3$  spowodowało wzrost pojemności sorpcyjnej biolitów i kompostu w stosunku do badanych barwników w całym zakresie stężeń początkowych. Towarzyszyło temu obniżenie stopnia usunięcia barwników z roztworu. Podobne zależności stwierdzono w badaniach sorpcji barwników zasadowych Basic Green 4 i Basic Blue 9 na torfie (Chieng i in. 2014; Hemmati i in. 2016), a także barwnika Reactive Red 234 na kompoście (McKay i in. 2011).

Największy wpływ stężenia zawiesiny sorbentu na ilość wiązanych barwników reaktywnych na torfie obserwowano dla barwnika RB 81. Przy dawce torfu  $20 \text{ g/dm}^3$  barwnik ten był wiązany w ilości o 100–66,1% wyższej niż przy dawce  $50 \text{ g/dm}^3$ . Maksymalna pojemność sorpcyjna torfu w stosunku do barwnika RB 81 wynosiła  $23,2 \text{ mg/g}$ , a stopień jego usunięcia – 45,81%.





**Rys. 6.14.** Wpływ stężenia zawiesiny na pojemność sorpcyjną torfu w stosunku do barwników reaktywnych, pH w roztworach równowagowych oraz stopień usunięcia barwników z roztworów

Wpływ stężenia zawiesiny torfu na ilość wiązanych pozostałych trzech barwników reaktywnych zmieniał się w szeregu  $q_{RBk\ 5} > q_{RR\ 198} > q_{RB\ 19}$ , a pojemność sorpcyjna torfu wzrosła, odpowiednio o 175–39,6%, 125–29,75% i 105,4–19,68%. Maksymalna ilość zasorbowanych przez torf barwników wynosiła odpowiednio 6,98 mg/g, 14,26 mg/g i 16,93 mg/g. Stopień usunięcia z roztworu tych barwników był niższy niż dla dawki 50 g/dm<sup>3</sup>, szczególnie dla wyższych stężeń barwników w roztworze i zmieniał się, wraz ze wzrostem ich stężenia początkowego, w zakresie 78,33–14,14%, 90–28,75% i 96,33–33,13%.

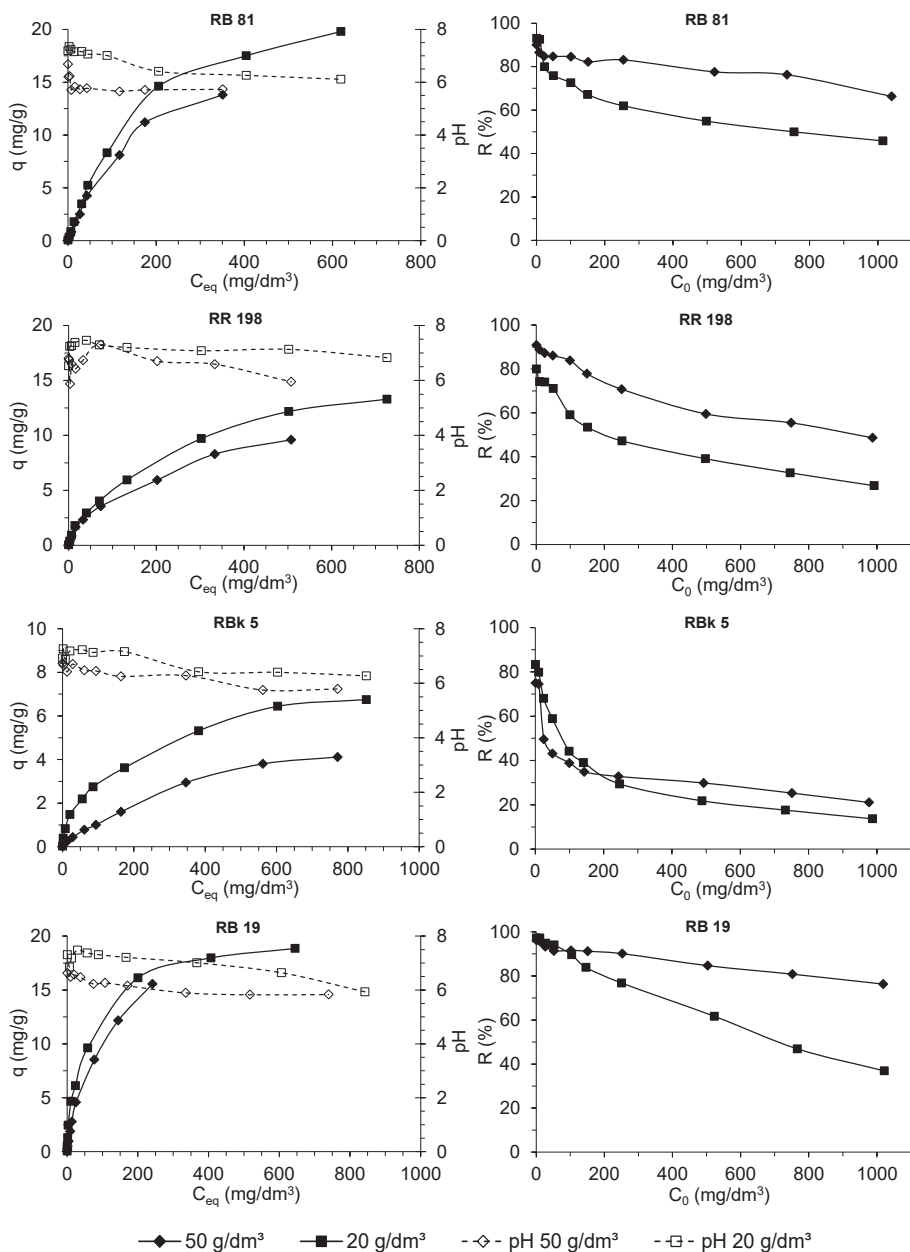
Zmniejszenie dawki torfu nie wpłynęło na wartości pH w roztworach równowagowych za wyjątkiem sorpcji barwnika RB 19, gdzie stwierdzono wzrost pH do wartości 6,37–7,04 w stosunku do pH zmierzonego przy dawce torfu 50 g/dm<sup>3</sup> (5,09–5,49).

W przypadku sorpcji barwników reaktywnych przez węgiel brunatny najwyższy wpływ dawki (rys. 6.15) stwierdzono dla jonów barwnika RBk 5, mimo niewielkiego jego powinowactwa do centrów sorpcyjnych węgla. Pojemność sorpcyjna węgla w stosunku do tego barwnika wzrosła o 150–64%, maksymalnie do 6,75 mg/g.

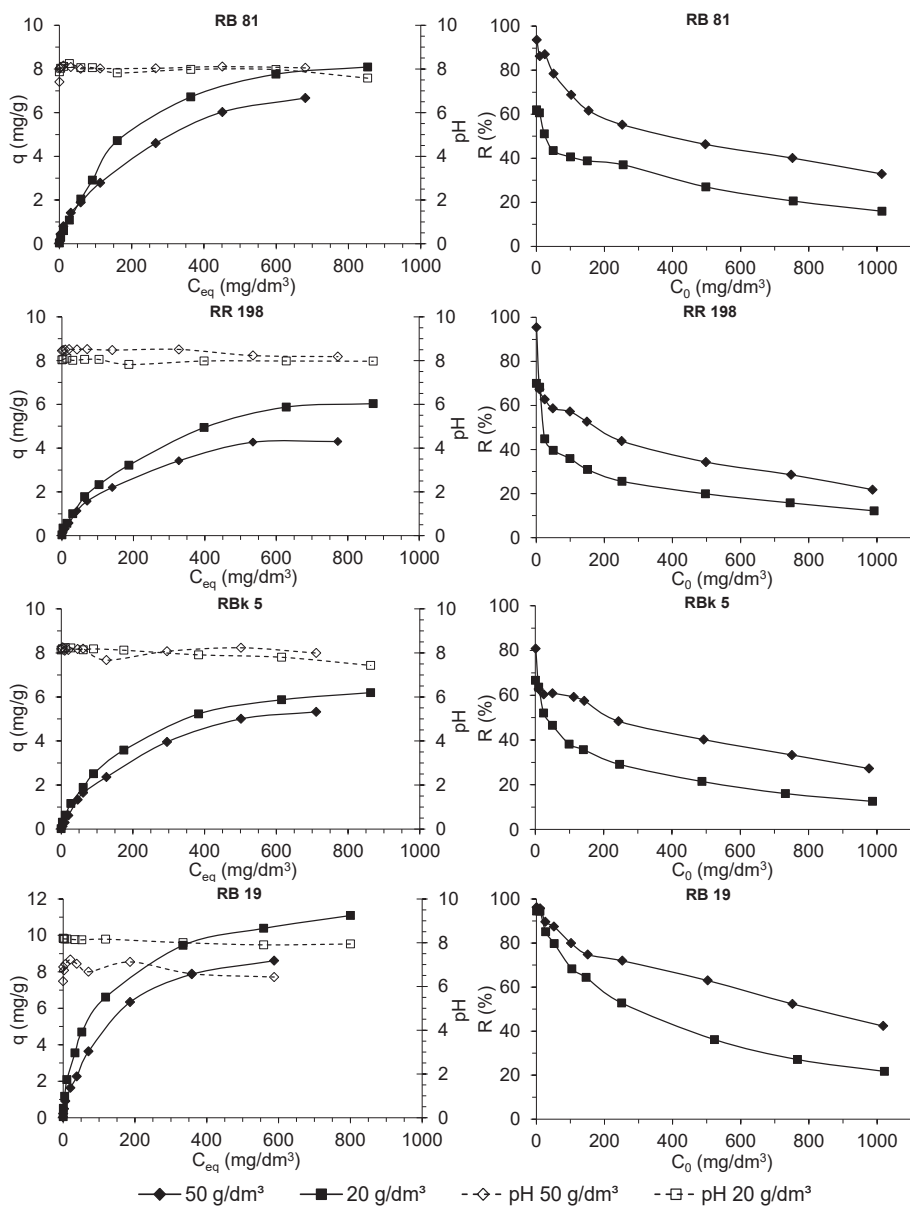
Barwniki RB 81, RR 198 i RB 19 były wiązane w ilości wyższej odpowiednio o 122,22–43,48%, o 100–38,4% i o 114–21,25% niż przy dawce węgla równej 50 g/dm<sup>3</sup>, a maksymalna pojemność sorpcyjna badanego węgla brunatnego w stosunku do nich wynosiła odpowiednio 19,80 mg/g, 13,29 mg/g i 18,85 mg/g. Barwniki reaktywne były usuwane z roztworu w granicach 80–39,01% (RB 81), 80–26,79% (RR 198), 83,33–13,68% (RBk 5) i 97,27–36,89% (RB 19).

Sorpcja przy tej dawce sorbentu przebiegała przy nieco wyższym pH niż przy dawce 50 g/dm<sup>3</sup>. Podobnie jak dla torfu zmiana pH była najbardziej widoczna dla barwnika RB 19, a wartości pH mieściły się w zakresie 6,84–7,38. Dla pozostałych barwników pH w roztworach równowagowych po sorpcji zmieniało się od 6,11 do 7,46.

Zmniejszenie dawki kompostu do 20 g/dm<sup>3</sup> przyczyniło się również do wzrostu ilości wiązanych przez niego barwników reaktywnych, mimo to pojemność sorpcyjna kompostu w stosunku do tych barwników była znacznie niższa niż biolitów. Ilość zasorbowanego przez kompost barwnika RB 81 wzrosła o 145–21,29%, barwnika RR 198 o 172–40,2%, RBk 5 o 146–16,4% i RB 19 o 108–28,80%. Maksymalna pojemność sorpcyjna kompostu w stosunku do badanych barwników reaktywnych wynosiła 8,09 mg/g, 6,03 mg/g, 6,19 mg/g i 11,09 mg/g (rys. 6.16).



**Rys. 6.15.** Wpływ stężenia zawiesiny na pojemność sorpcyjną węgla brunatnego w stosunku do barwników reaktywnych, pH w roztworach równowagowych oraz stopień usunięcia barwników z roztworów



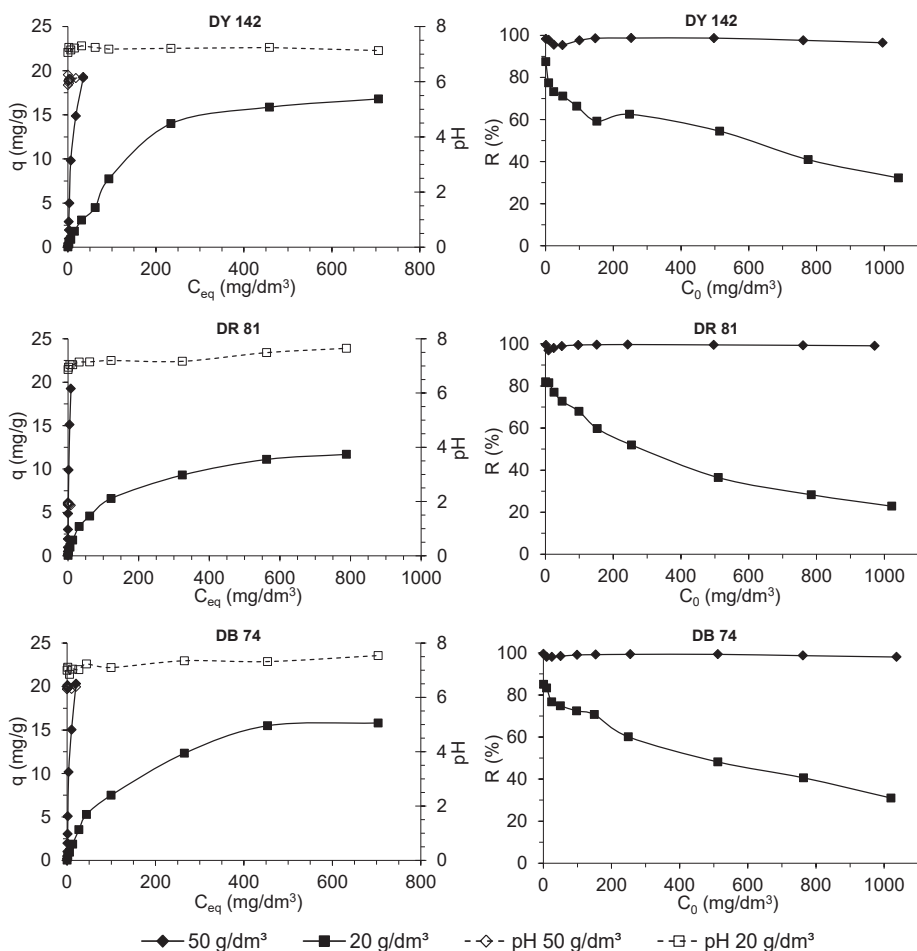
**Rys. 6.16.** Wpływ stężenia zawiesiny na pojemność sorpcyjną kompostu w stosunku do barwników reaktywnych, pH w roztworach równowagowych oraz stopień usunięcia barwników z roztworów

Stopień usunięcia przy maksymalnym stężeniu początkowym wyniósł 15,94% dla RB 81, 12,16% dla RR 198, 12,55% dla RBk 5 i 21,70% dla RB 19.

Proces sorpcji jedynie barwnika RB 19 przy dawce  $20 \text{ g/dm}^3$  zachodził przy wyższych wartościach pH, w zakresie 7,90–8,20.

### 6.5.3.2. Wpływ stężenia zawiesiny na proces sorpcji barwników bezpośrednich

Wpływ stężenia zawiesiny na proces sorpcji barwników bezpośrednich na torfie, a także stopień ich usunięcia z roztworów przedstawiono na rysunku 6.17.



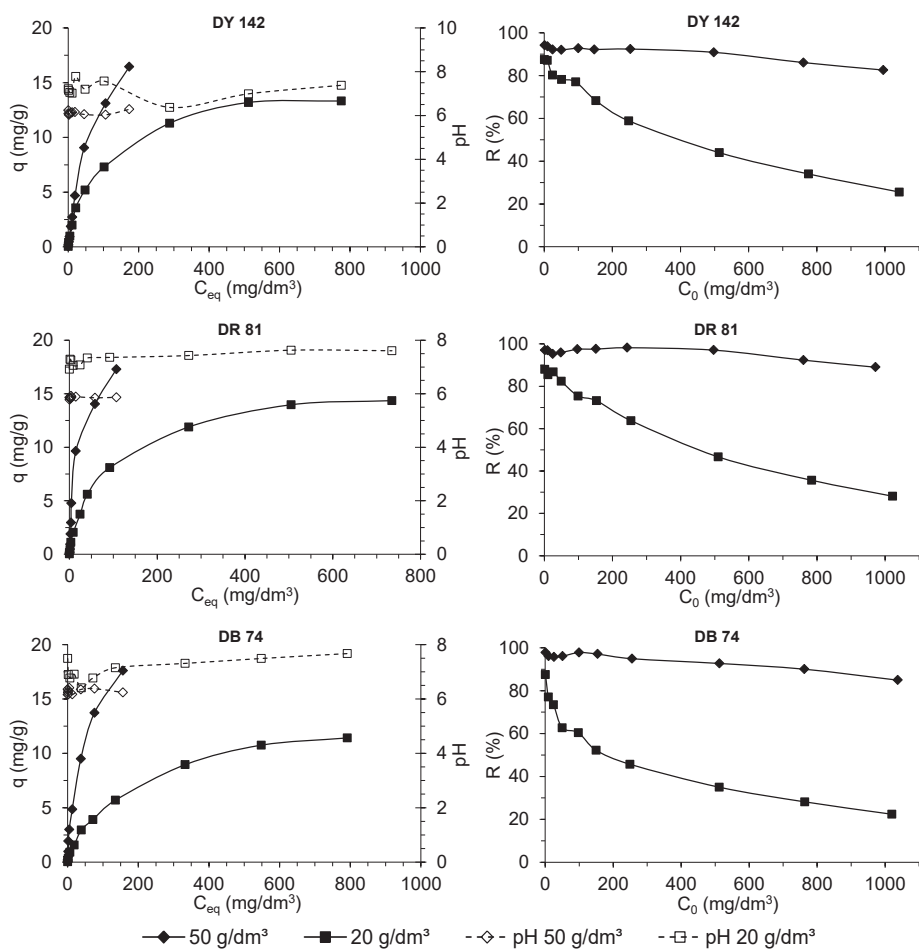
**Rys. 6.17.** Wpływ stężenia zawiesiny na pojemność sorpcyjną torfu w stosunku do barwników bezpośrednich, pH w roztworach równowagowych oraz stopień usunięcia barwników z roztworów

Zmniejszenie stężenia zawiesiny do  $20 \text{ g/dm}^3$  spowodowało wzrost pojemności sorpcyjnej torfu w stosunku do barwników bezpośrednich DY 142 i DB 74 w zakresie stężeń początkowych  $1\text{--}750 \text{ mg/dm}^3$ , a barwnika DR 81 jedynie w zakresie stężeń  $1\text{--}250 \text{ mg/dm}^3$ , a następnie wraz ze wzrostem stężenia początkowego barwników w roztworze – jej spadek w porównaniu do jego pojemności sorpcyjnej wyznaczonej dla dawki  $50 \text{ g/dm}^3$ . Przy maksymalnym stężeniu początkowym pojemność sorpcyjna torfu była niższa o 12,52% w stosunku do barwnika DY 142, o 39,38% w stosunku do barwnika DR 81 i o 22,24% w stosunku do barwnika DB 74 i wynosiła odpowiednio 16,80 mg/g, 11,68 mg/g i 15,81 mg/g.

Jednocześnie stopień usunięcia barwników bezpośrednich przez torf przy dawce sorbentu równej  $20 \text{ g/dm}^3$  był znacznie niższy niż przy dawce torfu równej  $50 \text{ g/dm}^3$  i malał w zakresie 87,50–32,25% dla barwnika DY 142, w zakresie 90–22,86% dla barwnika DR 81 i w zakresie 87,5–31% dla barwnika DB 74, podczas gdy przy dawce torfu równej  $50 \text{ g/dm}^3$  stopień usunięcia barwników praktycznie nie zależał od stężenia i był na poziomie 99,5–96,5%. Bardzo wysoki stopień usunięcia barwników z roztworów, niezależny od ich stężenia początkowego, może wskazywać na wytrącanie barwników przy wysokich ich stężeniach, a wysokie stężenie zawiesiny proces ten intensyfikuje.

Stwierdzono również, że wraz ze zmniejszeniem dawki torfu nastąpiła zmiana typu izotermy sorpcji z H na L. Zmiana dawki torfu wpłynęła również na wartości pH w roztworach równowagowych. Przy niższym stężeniu zawiesiny proces przebiegał przy wyższych wartościach pH dla wszystkich barwników bezpośrednich.

Przy dawce węgla brunatnego równej  $20 \text{ g/dm}^3$  barwniki bezpośrednie były wiązane w podobny sposób jak na torfie. Stwierdzono wzrost pojemności sorpcyjnej węgla brunatnego w stosunku do barwników bezpośrednich: DY 142 w zakresie stężeń początkowych  $1\text{--}750 \text{ mg/dm}^3$ , DR 81 w zakresie stężeń  $1\text{--}500 \text{ mg/dm}^3$  i DB 74 w zakresie stężeń  $1\text{--}250 \text{ mg/dm}^3$  w porównaniu do jego pojemności sorpcyjnej wyznaczonej przy dawce  $50 \text{ g/dm}^3$  (rys. 6.18). Następnie wraz ze wzrostem stężenia początkowego do  $1000 \text{ mg/dm}^3$  obserwowano spadek pojemności sorpcyjnej węgla w stosunku do badanych barwników w porównaniu do jego pojemności wyznaczonej dla dawki  $50 \text{ g/dm}^3$ . Przy maksymalnym stężeniu początkowym barwników pojemność sorpcyjna węgla brunatnego była niższa o 18,94% w stosunku do barwnika DY 142, o 16,99% w stosunku do barwnika DR 81 i o 35,16% w stosunku do barwnika DB 74 i wynosiła odpowiednio 13,32 mg/g, 14,36 mg/g i 11,42 mg/g.



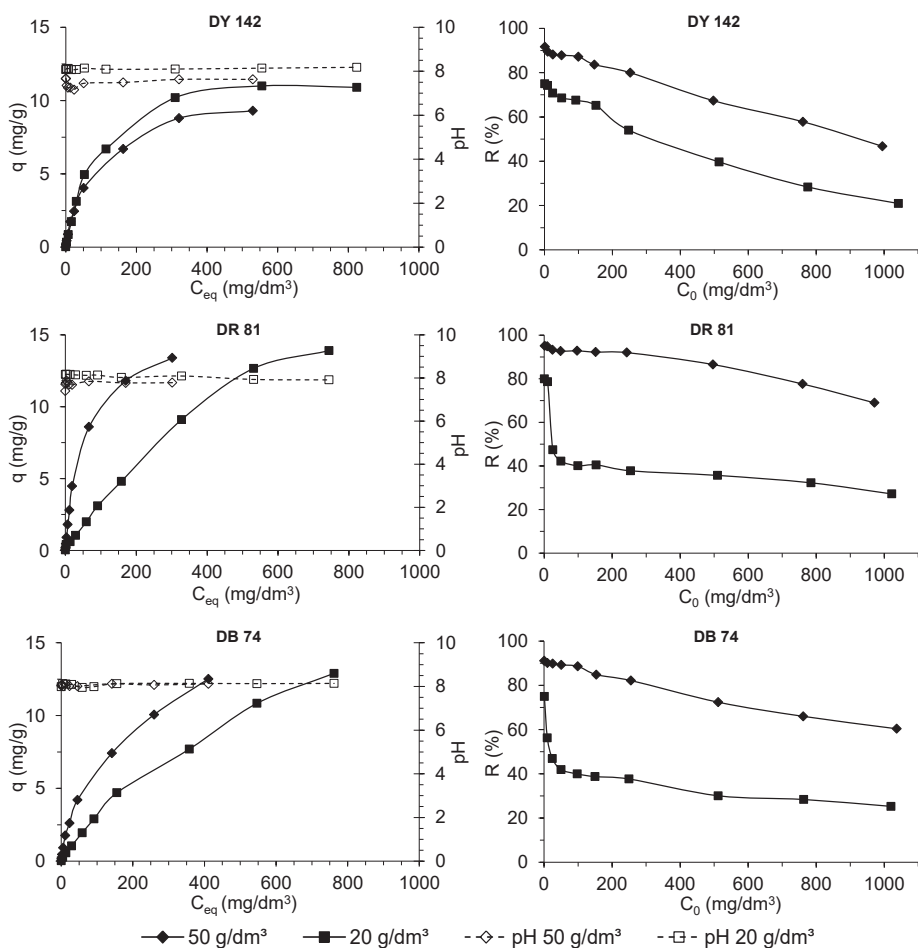
**Rys. 6.18.** Wpływ stężenia zawiesiny na pojemność sorpcyjną węgla brunatnego w stosunku do barwników bezpośrednich, pH w roztworach równowagowych oraz stopień usunięcia barwników z roztworów

Stopień usunięcia tych barwników z roztworu uległ zmniejszeniu i mieścił się w zakresie 87,5–25,58% dla barwnika DY 142, 88–28,1% dla barwnika DR 81 i 87,5–22,39% dla barwnika DB 74 w porównaniu do stopnia usunięcia tych barwników przy dawce 50 g/dm<sup>3</sup>, mieszczącego się odpowiednio w zakresie 94,17–82,60%, 97–88,99% i 97,78–84,92%.

Przy mniejszej dawce węgla brunatnego nastąpił wzrost wartości pH w roztworach równowagowych i proces wiązania barwników przebiegał przy wartościach pH mieszczących się w zakresie 6,37–7,78.

Krzywe sorpcji barwników bezpośrednich na komposcie przy dwóch różnych jego dawkach oraz towarzyszący im stopień usunięcia barwników z roztworu przedstawiono na rysunku 6.19.

Zmniejszenie dawki kompostu do 20 g/dm<sup>3</sup> spowodowało niewielki wzrost jego pojemności sorpcyjnej w stosunku do barwników DR 81 i DB 74 w całym zakresie stężeń początkowych – o 18,44–3,73% i 32,52–3,03%. Jedynie barwnik DY 142 był wiązany w większych ilościach o 99–17,2%. Maksymalna pojemność sorpcyjna kompostu wynosiła 10,90 mg/g w stosunku do barwnika DY 142, 13,90 mg/g w stosunku do barwnika DR 81 i 12,90 mg/g w stosunku do barwnika DB 74.



**Rys. 6.19.** Wpływ stężenia zawiesiny na pojemność sorpcyjną kompostu w stosunku do barwników bezpośrednich, pH w roztworach równowagowych oraz stopień usunięcia barwników z roztworów



Stopień usunięcia barwników bezpośrednich z roztworów był na podobnym poziomie, niezależnie od rodzaju barwnika. Dla barwnika DY 142 zmieniał się w zakresie 75–20,92%, dla DR 81 w zakresie 80–27,20%, a dla DB 74 w zakresie 75–25,29%, co wskazuje na około 70–40% spadek skuteczności usuwania barwników w zależności od stężenia początkowego przy dwu i półkrotnym zmniejszeniu dawki kompostu.

Nie zaobserwowano zmian wartości pH w roztworach równowagowych przy sorpcji barwnika DB 74 i DR 81. Wartości pH natomiast wzrosły przy sorpcji barwnika DY 142 i mieściły się w zakresie 8,07–8,18.

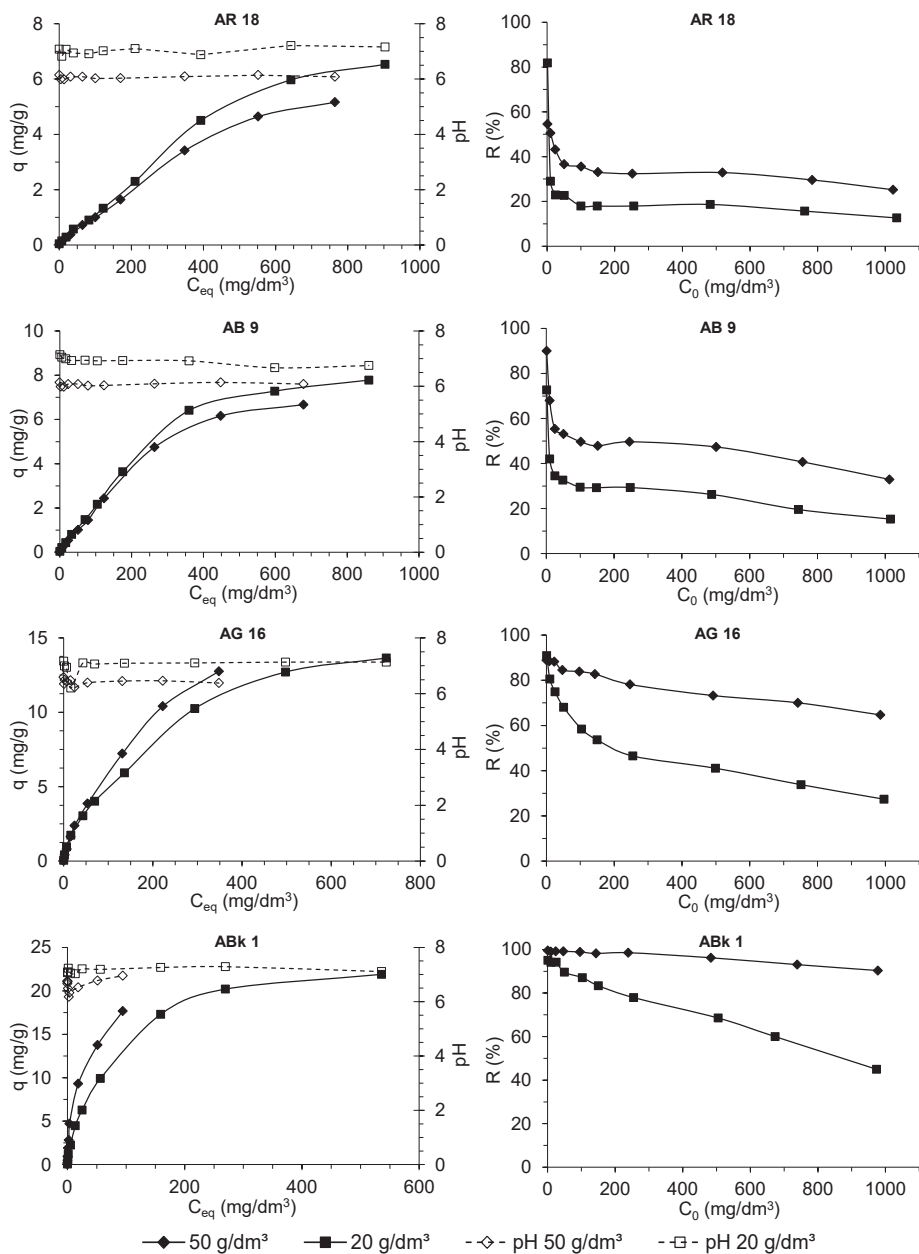
### 6.5.3.3. Wpływ stężenia zawiesiny na proces sorpcji barwników kwasowych

Krzywe sorpcji barwników kwasowych na torfie przy dwóch stężeniach zawiesiny sorbentu w roztworze wodnym równych 50 g/dm<sup>3</sup> i 20 g/dm<sup>3</sup> oraz stopień ich usunięcia z roztworu przedstawiono na rysunku 6.20.

Zmniejszenie stężenia zawiesiny torfu do 20 g/dm<sup>3</sup> spowodowało niewielki wzrost pojemności sorpcyjnej w stosunku do dwóch barwników kwasowych, tj. AR 18 i AB 9 w całym zakresie stężeń początkowych. Pojemności sorpcyjne torfu w stosunku do barwników zmieniały się odpowiednio w granicach: 0,045–6,53 mg/g i 0,04–7,78 mg/g. Porównanie tych wartości z wartościami uzyskanymi przy dawce sorbentu 50 g/dm<sup>3</sup> wskazuje na wzrost ilości wiązanych barwników o 275–26,55% i 122–16,64%, który najbardziej zauważalny był przy niskich ich stężeniach początkowych w roztworze. Natomiast stopień usunięcia z roztworu tych barwników kształtował się na poziomie 81,82–12,63% i 72,73–15,31% i był dwukrotnie niższy niż przy dawce torfu równej 50 g/dm<sup>3</sup>.

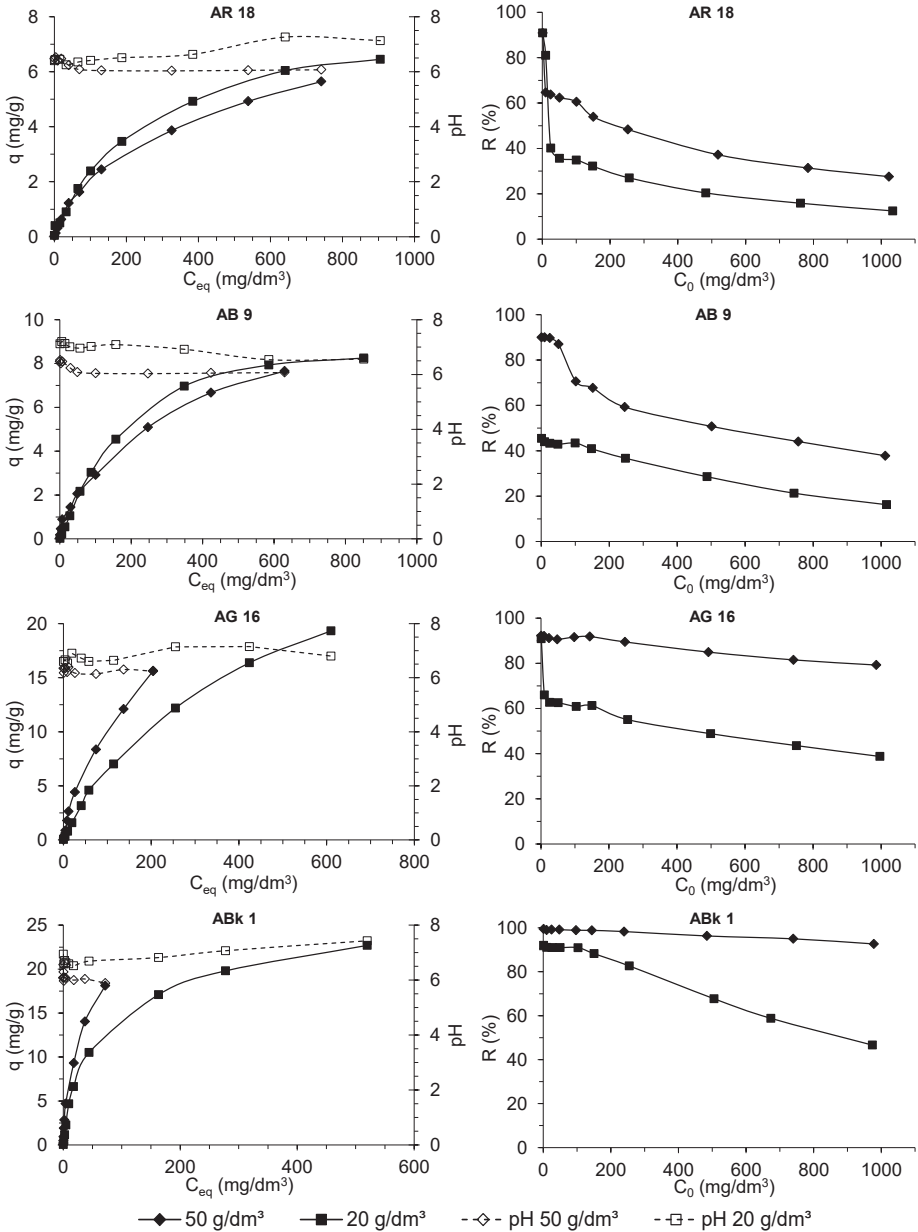
Barwniki AG 16 i ABk 1 były związane z zawiesiny o stężeniu równym 20 g/dm<sup>3</sup> w ilości wyższej niż przy stężeniu zawiesiny 50 g/dm<sup>3</sup> o 212,5–6,96% i 138,7–23,94%. Silniejszy wpływ dawki torfu był obserwowany również przy niższych stężeniach początkowych barwników w roztworze. Maksymalna pojemność sorpcyjna torfu w stosunku do barwników AG 16 i ABk 1 wynosiła odpowiednio 13,64 i 21,90 mg/g. Stopień ich usunięcia kształtował się na poziomie 90,91–27,38% i 94,06–44,97% i był niższy szczególnie dla barwnika ABk 1, który przy dawce torfu 50 g/dm<sup>3</sup> był usuwany w bardzo wysokim stopniu (99,50–90,34%).

Sorpcja na torfie przy dawce sorbentu 20 g/dm<sup>3</sup> (pH w granicach 6,20–7,29) przebiegała przy wyższych wartościach pH w roztworach równowagowych niż przy dawce 50 g/dm<sup>3</sup> (pH w granicach 5,98–6,96). Należy jednocześnie zaznaczyć, że dla barwników AG 16 i ABk 1 przy dawce torfu równej 50 g/dm<sup>3</sup> nie została wyczerpana pojemność sorpcyjna torfu, nawet przy najwyższych ich stężeniach początkowych, o czym świadczy brak plateau na krzywych sorpcji (rys. 6.20).



Rys. 6.20. Wpływ stężenia zawiesiny na pojemność sorpcyjną torfu w stosunku do barwników kwasowych, pH w roztworach równowagowych oraz stopień usunięcia barwników z roztworów

Wpływ stężenia zawiesiny na proces wiązania barwników kwasowych przez węgiel brunatny oraz stopień ich usunięcia z roztworu przedstawia rysunek 6.21.



Rys. 6.21. Wpływ stężenia zawiesiny na pojemność sorpcyjną węgla brunatnego w stosunku do barwników kwasowych, pH w roztworach równowagowych oraz stopień usunięcia barwników z roztworów

Zmniejszenie dawki węgla brunatnego spowodowało, podobnie jak w przypadku torfu, wzrost jego pojemności sorpcyjnej w stosunku do barwników AR 18 i AB 9 w całym zakresie stężeń początkowych. Pojemność sorpcyjna węgla brunatnego wzrosła o 150–14,36% w stosunku do barwnika AR 18 i o 145–7,76% dla barwnika AB 9. Największy wpływ stężenia zawiesiny był obserwowany w zakresie niskich stężeń początkowych barwników w roztworze. Maksymalna pojemność sorpcyjna węgla brunatnego w stosunku do obu barwników wynosiła odpowiednio 6,45 i 8,25 mg/g, a stopień ich usunięcia – 12,48 i 16,24%.

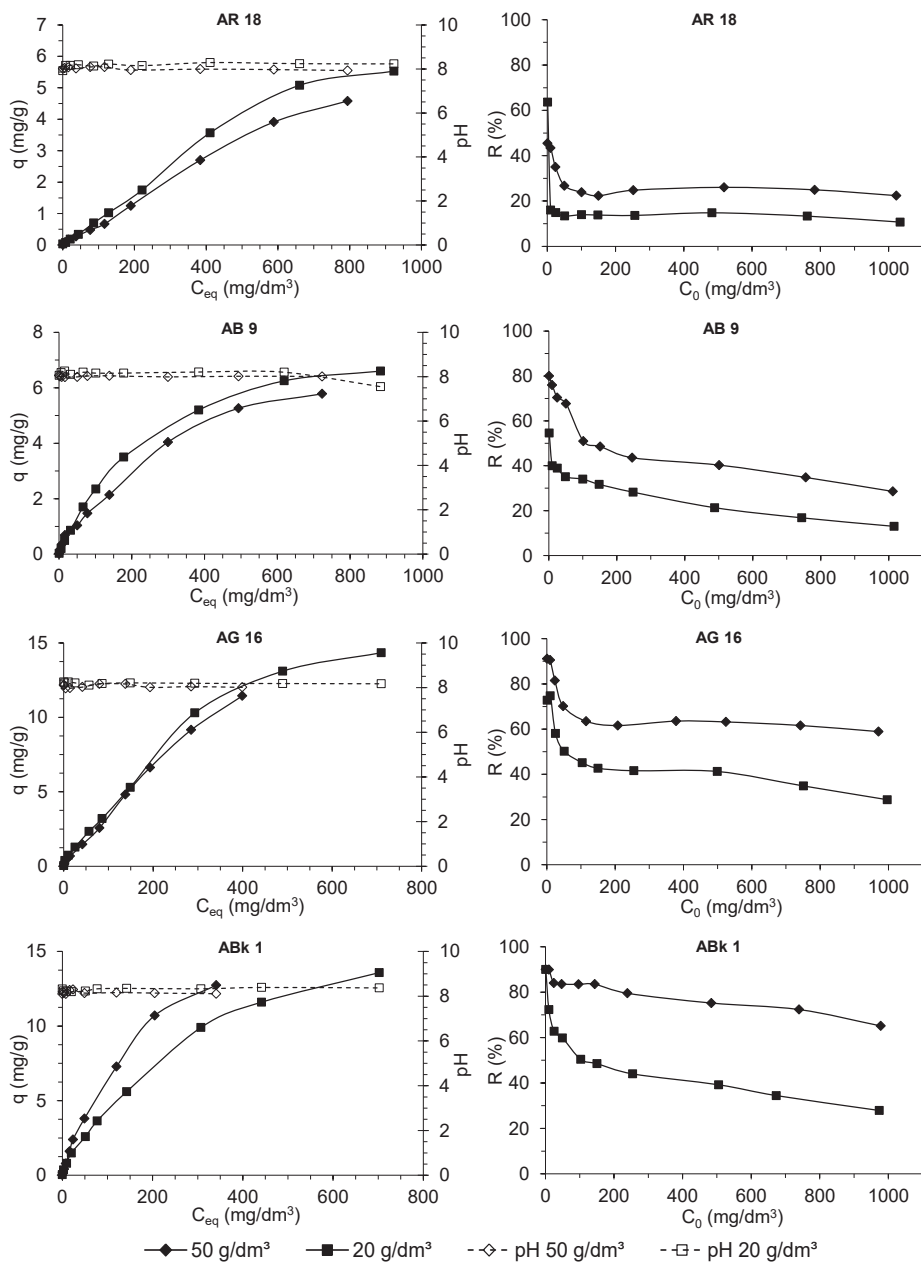
Wraz ze wzrostem stężenia zawiesiny obserwowano wzrost pojemności sorpcyjnej węgla brunatnego w stosunku do barwników AG 16 i ABk 1 o 257,14–23,64% oraz 139,58–25,26% i przy stężeniu początkowym równym 1000 mg/dm<sup>3</sup> były one wiązane w ilości, odpowiednio 19,32 i 22,70 mg/g. Natomiast stopień usunięcia tych barwników zmniejszył się maksymalnie do 38,79 i 46,61%, podczas gdy przy wyższej dawce węgla barwniki te były usuwane na poziomie 92–80% i 99–93%. Podobnie jak w przypadku torfu również przy dawce 50 g/dm<sup>3</sup> nie nastąpiło wysycenie kompleksu sorpcyjnego węgla.

Wraz ze zmniejszeniem stężenia zawiesiny nastąpił wzrost pH w roztworach równowagowych wszystkich barwników kwasowych.

Podobny wpływ stężenia zawiesiny na ilość wiązanych barwników kwasowych był obserwowany również dla układów kompost-barwnik (rys. 6.22). Przy dawce kompostu równej 20 g/dm<sup>3</sup> ilość wiązanych barwników kwasowych AR 18, AB 9, AG 16 i ABk 1 wzrosła odpowiednio o 250–20,74%, 87,5–14,19%, 143,9–25,35% i 150–6,5% w porównaniu z dawką 50 g/dm<sup>3</sup>. Maksymalna pojemność sorpcyjna kompostu w stosunku do barwników wynosiła odpowiednio 5,53 mg/g, 6,60 mg/g, 14,34 mg/g i 13,58 mg/g, co odpowiadało 10,70%, 12,99%, 28,78% i 27,89% usunięcia z roztworu.

Sorpcja barwników kwasowych na kompoście przebiegała bez zmian wartości pH w roztworach równowagowych.

Obniżenie stopnia usunięcia wraz ze zmniejszeniem się dawki sorbentu potwierdzają także badania przeprowadzone dla barwnika kwasowego Acid Red 111 na kompoście (Toptas i in. 2014).



**Rys. 6.22.** Wpływ stężenia zawiesiny na pojemność sorpcyjną kompostu w stosunku do barwników kwasowych, pH w roztworach równowagowych oraz stopień usunięcia barwników z roztworów

#### **6.5.4. Wpływ substancji pomocniczych na proces sorpcji wybranych barwników reaktywnych i kwasowych na torfie**

Substancje pomocnicze (roztwory NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i CH<sub>3</sub>COOH) mają zasadniczy wpływ na jakość i wydajność procesu barwienia tkanin i włókien w zakładach przemysłowych. Stosowane są one w znacznych ilościach by ułatwić wiązanie barwników przez tkaniny i przedostają się do ścieków w ilościach użytych do barwienia, znacznie modyfikując skład ścieków. Ponieważ zwiększają one skuteczność i trwałość wiązania barwników z włóknami tkanin wydaje się, że ich obecność w roztworze powinna również wpływać na zdolności sorpcyjne sorbentów.

Dlatego postanowiono zbadać ich wpływ na pojemność sorpcyjną badanego torfu olesowego w stosunku do wybranych barwników. Badania przeprowadzono dla trzech barwników reaktywnych – RB 19, RB 81, RBk 5 i dwóch barwników kwasowych – AB 9 i ABk 1.

Izotermi doświadczalne sorpcji samych barwników reaktywnych oraz barwników w obecności substancji pomocniczych na torfie, a także zmiany pH w roztworach równowagowych przedstawiono na rysunku 6.23.

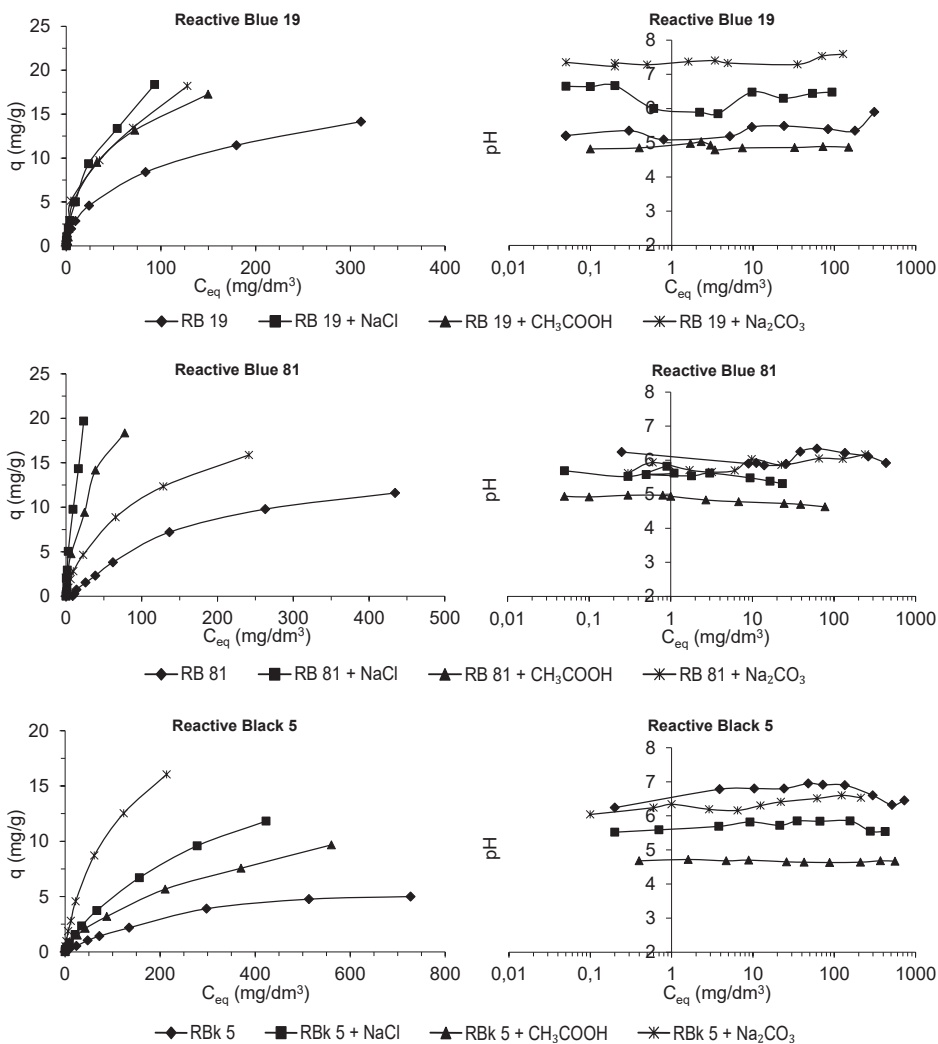
Przebieg krzywych sorpcji wskazuje, że rodzaj substancji pomocniczych miał znaczny wpływ na proces sorpcji, zarówno w zakresie niskich, jak i wysokich stężeń barwników w roztworach. Zarówno dodatek obu soli, jak i kwasu octowego spowodował wzrost pojemności sorpcyjnej torfu w stosunku do wszystkich badanych barwników reaktywnych. Najmniejsze zmiany stwierdzono dla barwnika RB 19, natomiast w największym stopniu zmieniła się pojemność sorpcyjna torfu w stosunku do barwnika RBk 5.

Pojemność sorpcyjna torfu w stosunku do barwnika RB 19 wyniosła 0,025–14,15 mg/g przy stężeniu początkowym wzrastającym w zakresie 1–1000 mg/dm<sup>3</sup>. W obecności roztworu kwasu octowego stwierdzono wzrost jego pojemności sorpcyjnej o 0,5–21,98%, maksymalnie do 17,26 mg/g, po dodaniu roztworu soli Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> stwierdzono wzrost pojemności sorpcyjnej torfu o 1,87–28,62%, maksymalnie do 18,2 mg/g, a w obecności roztworu NaCl – o 3,03–29,82%, maksymalnie do 18,37 mg/g.

Sorpcja przebiegała przy wartościach pH w zakresie 5,09–5,9 dla roztworu barwnika bez substancji pomocniczych i w zakresie 5,85–6,67 po dodaniu NaCl, w zakresie 4,79–5,03 po dodaniu CH<sub>3</sub>COOH oraz w zakresie 7,23–7,59 po dodaniu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

W przypadku wiązania przez torf barwnika RB 81 ( $q = 11,60$  mg/g), wpływ substancji pomocniczych zmieniał się w szeregu NaCl > CH<sub>3</sub>COOH > Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Ilość zasorbowanego barwnika wzrosła odpowiednio o 33,33–69,74% do wartości 19,69 mg/g, o 32,00–58,19%, maksymalnie do 18,35 mg/g i o 24,69–36,81% do 15,87 mg/g.



**Rys. 6.23.** Doświadczalne izotermy sorpcji barwników reaktywnych w obecności substancji pomocniczych NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i CH<sub>3</sub>COOH na torfie oraz ich wpływ na pH w roztworach równowagowych

Sorpcja barwnika z dodatkiem obu soli przebiegała przy pH w zakresie 5,31–6,17, czyli zbliżonym do pH sorbentu, niezależnie od pH roztworów początkowych. W roztworach równowagowych z dodatkiem kwasu octowego wartość pH mieściła się w granicach 4,63–4,97.

Stwierdzono, że dodatek substancji pomocniczych w największym stopniu wpłynął na sorpcję barwnika RBk 5 ( $q = 5,00$  mg/g). Dodatek roztworu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  spowodował wzrost pojemności sorpcyjnej torfu o 50,79–220,96%, maksymalnie do 16,05 mg/g. W obecności NaCl nastąpił wzrost ilości związanego barwnika o 57,14–136,4% do 11,82 mg/g, a w obecności kwasu octowego – o 39,68–93,44% do 9,67 mg/g.

Sorpcja przebiegała przy praktycznie stałych wartościach pH. W roztworach równowagowych w obecności roztworów obu soli, tj. NaCl i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , było ono zbliżone do pH sorbentu i mieściło się odpowiednio w zakresie 5,52–5,85 i 6,04–6,60, natomiast w roztworach z dodatkiem kwasu pH wyniosło 4,63–4,72.

Pięć i pół-krotny wzrost pojemności sorpcyjnej torfu w stosunku do barwnika Reactive Black 5 (przy  $C_0 = 1000$  mg/dm<sup>3</sup>) w obecności soli NaCl zanotowali także Ip i in. (2009) oraz wzrost o ok. 9% zanotowali Gurses i in. (2014) przy sorpcji barwnika Basic Blue 9 na węglu brunatnym.

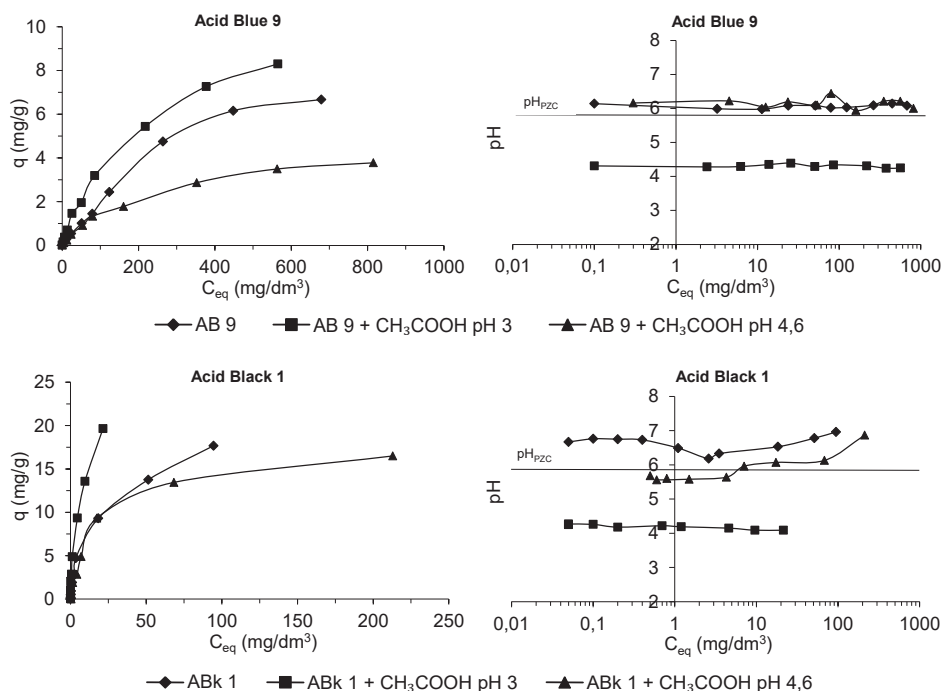
Sorpcję barwników kwasowych, AB 9 i ABk 1, prowadzono z roztworów zawierających kwas octowy o pH ustalonym na 3,0 i 4,6. Krzywe sorpcji barwników kwasowych oraz zmiany pH w roztworach równowagowych przedstawiono na rysunku 6.24.

Z przedstawionych wykresów wynika, że pH roztworu początkowego ma zasadniczy wpływ na proces sorpcji barwników. Stwierdzono, że w obecności roztworu kwasu octowego o pH 3,0 nastąpił wzrost ilości wiązanych przez torf barwników AB 9 i ABk 1, zaś przy pH 4,6 torf wiązał mniejsze, niż bez dodatku roztworu kwasu, ilości obu barwników kwasowych w całym zakresie stężeń początkowych.

Z roztworu kwasu octowego o pH 3,0 barwnik AB 9 był wiązany w ilości większej o 16,18–24,4%, maksymalnie do 8,30 mg/g, a ABk 1 – o 10,38–11,2%, maksymalnie do 19,65 mg/g w porównaniu do roztworu bez dodatku kwasu octowego. Natomiast przy pH 4,6 pojemność sorpcyjna torfu zmniejszyła się o 5,92–43,32%, do 3,78 mg/g dla barwnika AB 9, a w stosunku do barwnika ABk 1 o 12,24–6,62% – do 16,5 mg/g.



Sorpcja z roztworów barwników o pH 3,0 przebiegała przy praktycznie stałych wartościach pH w zakresie 4,09–4,39, a z roztworów o pH 4,6 zachodziła przy pH zbliżonym do pH torfu w granicach 5,94–6,44 dla AB 9 i 5,56–6,87 dla ABk 1.



**Rys. 6.24.** Doświadczalne izotermy sorpcji barwników kwasowych wraz z dodatkiem kwasu octowego na torfie oraz wartości pH w roztworach równowagowych

Oznacza to, że sorpcja obu barwników kwasowych z roztworu o pH 3,0 przebiegała przy  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ , co sugeruje, że powierzchnia torfu posiadała ładunek dodatni i oba barwniki o charakterze anionowym mogły być wiązane w wyniku oddziaływań elektrostatycznych. Obecność wiązań elektrostatycznych, oprócz sugerowanych wcześniej wiązań wodorowych, powoduje wzrost zdolności sorpcyjnych badanego torfu. Generalnie barwniki anionowe są wiązane w większych ilościach przez sorbenty pochodzenia organicznego w kwasowych warunkach. Stwierdzono, że na przykład barwnik Reactive Red 198 był wiązany w najwyższej ilości przez biomasę rdestnicy kędzierzawej (*Potamogeton crispus L.*) przy  $\text{pH} = 2$  w wyniku oddziaływania między dodatnim ładunkiem na powierzchni materii organicznej, powstałym poprzez protonowanie grup funkcyjnych przy niskim pH i ujemnym ładunkiem barwnika (Gulnaz i in. 2011).

Przedstawione wyniki badań wskazują, że pojemność sorpcyjna różnych materiałów, oprócz ich właściwości i właściwości barwników, w znacznym stopniu zależy od laboratoryjnych warunków prowadzenia eksperymentu, w tym przede wszystkim od dawki sorbentu, stężenia początkowego barwnika w roztworze i jego pH, pH w roztworze równowagowym i temperatury. Dlatego porównywanie zdolności sorpcyjnych różnych sorbentów uzyskane przez różnych naukowców napotykają wiele trudności.

Niemniej podjęto próbę porównania pojemności sorpcyjnej różnych sorbentów pochodzenia organicznego z pojemnością sorpcyjną materiałów będących przedmiotem badań przedstawionych w niniejszej monografii w stosunku do 4 barwników (RB 19, RR 198, DR 81 i ABk 1) i wyniki przedstawiono w tabeli 6.8. W tabeli tej podano również warunki w jakich prowadzono badania.

Mimo prowadzenia badań przy wyższej dawce sorbentu i wyższym naturalnym pH roztworów barwników badane sorbenty charakteryzowały się dobrymi zdolnościami sorpcyjnymi i mogą z powodzeniem konkurować z materiałami powszechnie występującymi w innych częściach świata, w tym biomasą z odpadów cytrusowych lub rdestnicy kędzierzawej, skórkami z grejpfruta i pomarańczy.

**Tabela 6.8.** Porównanie pojemności sorpcyjnych różnych sorbentów w stosunku do wybranych barwników

Barwnik	Sorbent	Warunki	q (mg/g)	Literatura
RB 19	Węgiel aktywny sproszkowany	$C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$ , dawka = $0,2 \text{ g/dm}^3$ , pH = 2, T = $25^\circ\text{C}$	22,31	Bhatt i in. (2013)
RB 19	Węgiel aktywny z łupin z kokosa	$C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$ , dawka = $10 \text{ g/dm}^3$ , pH = 6,2, T = $28^\circ\text{C}$	3,726	Isah i in. (2015)
RB 19	Biomasa z odpadów cytrusowych ( <i>Citrus sinensis</i> )	dawka $20 \text{ g/dm}^3$	14,80	Asgher, Bhatti (2012)
RB 19	Skórka z grejpfruta	$C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$ , dawka = $3,3 \text{ g/dm}^3$ , pH = 2, T = $25^\circ\text{C}$	12,53	Abassi, Asl (2009)
RB 19	Proszek z łodygi głożyny pospolitej ( <i>Ziziphus jujuba</i> )	$C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$ , dawka = $6 \text{ g/dm}^3$ , pH = 10	0,90*	Ghaneian i in. (2014)

Barwnik	Sorbent	Warunki	q (mg/g)	Literatura
RB 19	Proszek z nasion granatu ( <i>Punica granatum</i> )	$C_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$ , dawka = $5 \text{ g/dm}^3$ , pH = 3, T = $25^\circ\text{C}$	17,57	Dehvari i in. (2016)
RB 19	Skórka z pomarańczy ( <i>Citrus sinensis</i> )	$C_0 = 250 \text{ mg/dm}^3$ , dawka = $10 \text{ g/dm}^3$ , T = $20^\circ\text{C}$	8,70	Mafra i in. (2013)
RB 19	Przemysłowe odpady z kawy	$C_0 = 1000 \text{ mg/dm}^3$ , dawka = $1 \text{ g/dm}^3$ , pH = 2, T = $25^\circ\text{C}$	175*	Kyzas i in.(2012)
RB 19	Torf niski olesowy	$C_0 = 1000 \text{ mg/dm}^3$ , dawka = $20 \text{ g/dm}^3$ , pH = 6,6, T = $25^\circ\text{C}$	17,76*	Badania własne
RB 19	Węgiel brunatny z KWB Bełchatów	$C_0 = 1000 \text{ mg/dm}^3$ , dawka = $20 \text{ g/dm}^3$ , pH = 7,0, T = $25^\circ\text{C}$	19,65*	Badania własne
RB 19	Kompost z MPGK Zabrze	$C_0 = 1000 \text{ mg/dm}^3$ , dawka = $20 \text{ g/dm}^3$ , pH = 7,9, T = $25^\circ\text{C}$	11,59*	Badania własne
DR 81	Węgiel aktywny sproszkowany	$C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$ , dawka = $0,3 \text{ g/dm}^3$ , pH = 7, T = $25^\circ\text{C}$	15,89	Bhatt i in. (2013)
DR 81	Łuski z ziaren soi	$C_0 = 150 \text{ mg/dm}^3$ , dawka = $0,6 \text{ g/dm}^3$ , pH = 2, T = $20^\circ\text{C}$	120,48*	Arami i in. (2006)
DR 81	Nasiona argemona meksykańskiego ( <i>Argemone mexicana</i> )	$C_0 = 10 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , dawka = $4 \text{ g/dm}^3$ , pH = 7, T = $30^\circ\text{C}$	8,78	Khamparia, Jaspal (2016)
DR 81	Węgiel aktywny z ketmii szczawiowej ( <i>Hibiscus sabdariffa</i> )	$C_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$ , dawka = 1,5 g, T = $25^\circ\text{C}$	18,66	Sohrabi i in. (2016)
DR 81	Torf niski olesowy	$C_0 = 1000 \text{ mg/dm}^3$ , dawka = $20 \text{ g/dm}^3$ , pH = 7,6, T = $25^\circ\text{C}$	12,66*	Badania własne
DR 81	Węgiel brunatny z KWB Bełchatów	$C_0 = 1000 \text{ mg/dm}^3$ , dawka = $20 \text{ g/dm}^3$ , pH = 7,9, T = $25^\circ\text{C}$	15,46*	Badania własne
DR 81	Kompost z MPGK Zabrze	$C_0 = 1000 \text{ mg/dm}^3$ , dawka = $20 \text{ g/dm}^3$ , pH = 7,9, T = $25^\circ\text{C}$	20,49*	Badania własne
ABk 1	Torf sfagnowy <i>Sphagnum magallanicum</i>	$C_0 = 900 \text{ mg/dm}^3$ , dawka $8 \text{ g/dm}^3$ , T = $22^\circ\text{C}$	25,0*	Sepulveda-Cuevas (2008)

Barwnik	Sorbent	Warunki	q (mg/g)	Literatura
ABk 1	Skórka z pomarańczy	$C_0 = 500 \text{ mg/dm}^3$ , dawka $2 \text{ g/dm}^3$ , $\text{pH} = 4,9$ , $T = 25^\circ\text{C}$	45,3*	Contreras i in. (2012)
ABk 1	Węgiel aktywny z otrębów ryżowych	$C_0 = 60 \text{ mg/dm}^3$ , dawka $20 \text{ g/dm}^3$ , $\text{pH} = 3,5$ , $T = 30^\circ\text{C}$	2,4699	Sankar i in. (1999)
ABk1	Torf niski olesowy	$C_0 = 1000 \text{ mg/dm}^3$ , dawka $= 20 \text{ g/dm}^3$ , $\text{pH} = 7,1$ , $T = 25^\circ\text{C}$	23,87*	Badania własne
ABk 1	Węgiel brunatny z KWB Bełchatów	$C_0 = 1000 \text{ mg/dm}^3$ , dawka $= 20 \text{ g/dm}^3$ , $\text{pH} = 7,9$ , $T = 25^\circ\text{C}$	24,16*	Badania własne
ABk 1	Kompost z MPGK Zabrze	$C_0 = 1000 \text{ mg/dm}^3$ , dawka $= 20 \text{ g/dm}^3$ , $\text{pH} = 7,4$ , $T = 25^\circ\text{C}$	16,64*	Badania własne
RR 198	Proszek z nasion granatu ( <i>Punica granatum</i> )	$C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$ , dawka $= 2 \text{ g/dm}^3$ , $\text{pH} = 3$ , $T = 25^\circ\text{C}$	17,75	Ghaneian i in. (2015)
RR 198	Biomasa z wyłoczyn z oliwek	$C_0 = 500 \text{ mg/dm}^3$ , dawka $3 \text{ g/dm}^3$ , $\text{pH} = 2$ , $T = 20^\circ\text{C}$	60,49	Akar i in. (2009)
RR 198	Węgiel aktywny z łupin orzecha	$C_0 = 500 \text{ mg/dm}^3$ , dawka $2 \text{ g/dm}^3$ , $\text{pH} = 3$ , $T = 25^\circ\text{C}$	79,15*	Alimohammadi i in. (2016)
RR 198	Biomasa z rdestnicy kędzierzawej ( <i>Potamogeton crispus</i> )	$C_0 = 200 \text{ mg/dm}^3$ , dawka $= 1 \text{ g/dm}^3$ , $\text{pH} = 2$ , $T = 20^\circ\text{C}$	14,6	Gulnaz i in. (2011)
RR 198	Torf niski olesowy	$C_0 = 1000 \text{ mg/dm}^3$ , dawka $= 20 \text{ g/dm}^3$ , $\text{pH} = 6,6$ , $T = 25^\circ\text{C}$	14,99*	Badania własne
RR 198	Węgiel brunatny z KWB Bełchatów	$C_0 = 1000 \text{ mg/dm}^3$ , dawka $= 20 \text{ g/dm}^3$ , $\text{pH} = 6,8$ , $T = 25^\circ\text{C}$	15,11*	Badania własne
RR 198	Kompost z MPGK Zabrze	$C_0 = 1000 \text{ mg/dm}^3$ , dawka $= 20 \text{ g/dm}^3$ , $\text{pH} = 7,9$ , $T = 25^\circ\text{C}$	6,98*	Badania własne

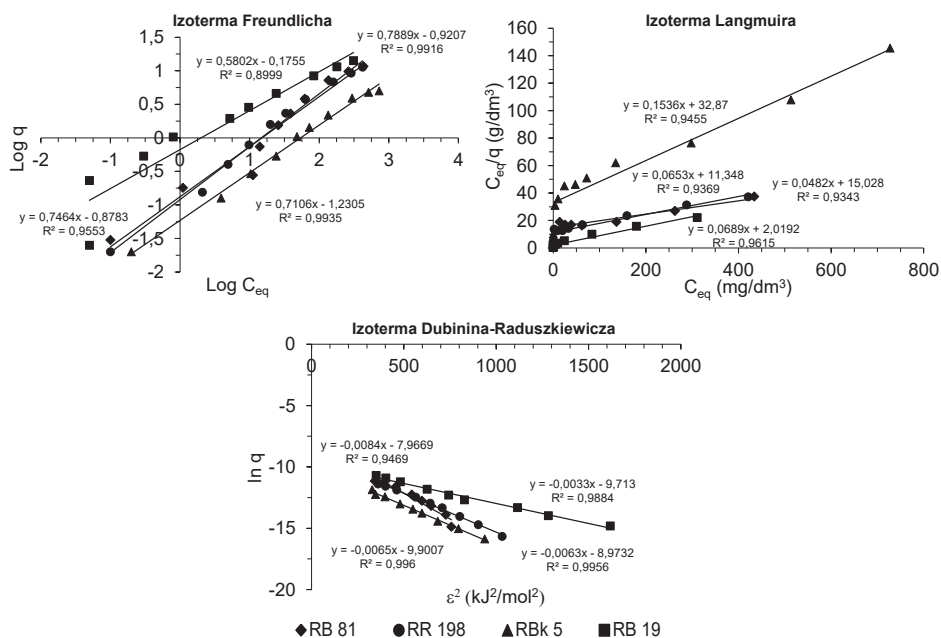
\* maksymalna pojemność sorpcyjna  $q_{\text{max}}$

## 6.5.5. Wyznaczenie parametrów w równaniach izoterm sorpcji

### 6.5.5.1. Izotermy sorpcji barwników reaktywnych

Na podstawie uzyskanych wyników badań ilości wiązanych barwników przez sorbenty, w zależności od ich stężenia początkowego w roztworach przy dawce sorbentu  $50 \text{ g/dm}^3$ , oszacowano metodą regresji liniowej wartości parametrów w równaniach izoterm sorpcji Freundlicha, Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza oraz wyznaczono wartości współczynników determinacji  $R^2$ , wskazujące na dopasowanie równań do danych doświadczalnych. Dopasowanie modelu jest tym lepsze, im wartość  $R^2$  jest bliższa jedności.

Wartości parametrów wyznaczone dla sorpcji barwników reaktywnych oraz odpowiadające im wartości współczynników  $R^2$  przedstawiono w tabeli 6.9. Przykładowe liniowe izotermy sorpcji barwników reaktywnych przedstawiono na rysunku 6.25.



Rys. 6.25. Liniowe izotermy sorpcji barwników reaktywnych na torfie

Analizując oszacowane wartości współczynników determinacji  $R^2$  stwierdzono, że proces sorpcji barwników reaktywnych na torfie bardzo dobrze opisują wszystkie trzy zastosowane izotermy, a wartości  $R^2$  mieściły się w zakresie 0,8999–0,9960.

**Tabela 6.9.** Stałe w równaniach izoterm sorpcji oraz współczynniki determinacji dla barwników reaktywnych

	Izoterma Freundlicha		Izoterma Langmuira				Izoterma Dubinina-Raduszkiewicza					
	1/n	$K_F$ , mg/g (dm <sup>3</sup> /mg) <sup>1/n</sup>	R <sup>2</sup>	q <sub>dośw</sub> , mg/g	q <sub>max</sub> , mg/g	K <sub>L</sub> , dm <sup>3</sup> /mg	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>	β, mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup>	q <sub>D</sub> , mmol/g	R <sup>2</sup>	E, kJ/mol
<b>TORF NISKI OLESOWY</b>												
RB 81	0,7464	0,1323	0,9553	11,60	20,75	0,00321	0,9343	0,2351	0,0084	0,000340	0,9469	7,71
RR 198	0,7889	0,1200	0,9916	11,33	15,31	0,00575	0,9369	0,1496	0,0063	0,000130	0,9956	8,91
RBk 5	0,7106	0,0588	0,9935	5,000	6,510	0,00467	0,9455	0,1796	0,0065	0,000050	0,9960	8,77
RB 19	0,5802	0,6676	0,8999	14,15	14,51	0,03412	0,9615	0,0279	0,0033	0,000060	0,9884	12,31
<b>WĘGIEL BRUNATNY</b>												
RB 81	0,7007	0,0508	0,9946	4,654	6,042	0,00385	0,9097	0,2041	0,0077	0,002470	0,9160	8,05
RR 198	0,8687	0,0954	0,9776	13,50	44,25	0,00152	0,1865	0,3998	0,0062	0,000110	0,9605	8,98
RBk 5	1,0381	0,0057	0,9356	4,116	14,45	0,00060	0,3980	0,6286	0,0107	0,000180	0,9521	6,84
RB 19	0,8180	0,2109	0,9555	15,55	28,09	0,00534	0,4348	0,1552	0,0079	0,000730	0,9433	7,95
<b>KOMPOST</b>												
RB 81	0,6688	0,1168	0,9657	6,462	7,380	0,00897	0,9692	0,0989	0,0052	0,000049	0,9748	9,81
RR 198	0,5973	0,0961	0,9750	4,300	5,141	0,00687	0,9547	0,1284	0,0041	0,000013	0,9414	11,04
RBk 5	0,7327	0,0582	0,9849	5,088	6,527	0,00531	0,9636	0,1616	0,0054	0,000031	0,9822	9,62
RB 19	0,5184	0,2745	0,9445	5,618	5,886	0,02532	0,9921	0,0373	0,0038	0,000029	0,9691	11,47

Wartości parametru  $1/n$  ( $1/n < 1$ ) oszacowane z równania izotermy Freundlicha wskazały, że proces wiązania barwników reaktywnych przez torf miał charakter fizyczny. Niska wartość parametru  $K_F$  ( $0,0588 \text{ mg/g}(\text{dm}^3/\text{mg})^{1/n}$ ) dla układu torf-barwnik RBk 5 wskazuje na niską intensywność sorpcji tego barwnika w przeciwieństwie do sorpcji barwnika RB 19, dla którego wartość  $K_F$  była najwyższa, wskazując na najlepszą sorpcję. Zbliżone wartości  $K_F$  dla sorpcji barwników RR 198 i RBk 5 sugerują podobne ich powinowactwo do powierzchni badanego torfu. Podobne wyniki dla sorpcji barwnika Reactive Black 5 na torfie otrzymali Ip i in. (2009), gdzie wartość parametru  $1/n$  wyniosła 0,614 i również wskazała na charakter fizyczny procesu.

Oszacowane wartości parametru  $q_{\max}$  z równania Langmuira były wyższe niż wartości doświadczalne pojemności sorpcyjnej torfu w stosunku do barwników reaktywnych, co oznacza, że izoterma ta może być brana pod uwagę przy opisie procesu sorpcji. Jednocześnie wartość  $q_{\max}$  dla barwnika RB 81 była blisko dwukrotnie wyższa niż wartość doświadczalna, co sugeruje, że w przeprowadzonych badaniach nie nastąpiło wysycenie monowarstwy. Wartość parametru  $K_L$  dla sorpcji barwnika RB 19 była około 10-krotnie wyższa niż dla pozostałych barwników, co wskazuje na silne jego powinowactwo do powierzchni torfu i wysoką energię jego wiązania przez torf. Ponadto wartość parametru  $R_L$  wskazała na korzystne warunki sorpcji dla wszystkich barwników reaktywnych.

Natomiast wartości parametru  $E$  wyznaczonego z równania izotermy Dubinina-Raduszkiewicza sugerują, że sorpcja barwnika RB 81 na torfie miała charakter fizyczny ( $E < 8 \text{ kJ/mol}$ ), a barwników RR 198, RBk 5 i RB 19 – charakter jonowymienny ( $E > 8 \text{ kJ/mol}$ ).

Sorpcję barwników reaktywnych na węglu brunatnym najlepiej opisywały równania Freundlicha i Dubinina-Raduszkiewicza. Za pomocą izotermy Langmuira można było opisać jedynie sorpcję barwnika RB 81. Ze względu na bardzo niskie wartości  $R^2$  (0,1865–0,4348) równaniem tym nie można opisać sorpcji barwników RR 198, RBk 5 i RB 19.

Oszacowane z równania Freundlicha wartości parametru  $1/n$  wskazują, że sorpcja barwnika RBk 5 miała charakter chemiczny, a pozostałych barwników charakter fizyczny. Na podstawie wartości parametru  $K_F$  stwierdzono najwyższą intensywność sorpcji barwnika RB 19. Porównując wartości tego współczynnika, wyznaczonego dla sorpcji barwników na węglu brunatnym, ze współczynnikami sorpcji na torfie stwierdzono wyższą intensywność sorpcji barwników na torfie.

Oszacowana z równania Langmuira wartość  $q_{\max}$  dla sorpcji barwnika RB 81 była wyższa niż wartość doświadczalna. Wartość współczynnika  $K_L$  była porównywalna z wartością  $K_L$  wyznaczoną dla sorpcji tego barwnika na torfie, wskazując na zbliżone powinowactwo barwnika do powierzchni obu sorbentów.

Wartości parametru  $E$  oszacowane z równania Dubinina-Raduszkiewicza wskazują, że sorpcja barwników RB 81 i RR 198 miała charakter jonowymienny ( $E > 8$  kJ/mol), a sorpcja barwników RBk 5 i RB 19 – charakter fizyczny. Wartości parametru  $E < 8$  kJ/mol wskazujące na sorpcję fizyczną otrzymali także Celekli i in. (2012) podczas badań sorpcji barwnika Reactive Red 120 na biomacie glonu ramienicy przeciwstawnej (*Chara contraria*).

Sorpcję barwników reaktywnych na kompoście bardzo dobrze opisywały wszystkie trzy izotermy, przy  $R^2$  zmieniającym się w zakresie 0,9414–0,9921.

Oszacowane z równania Freundlicha wartości parametru  $1/n$  wskazały, że sorpcja barwników miała charakter fizyczny. Wartości te były niższe niż wartości wyznaczone dla sorpcji barwników reaktywnych na torfie (z wyjątkiem RBk 5) i węgla brunatnym, sugerując większą niejednorodność energetyczną układu kompost-barwniki, ponieważ im wartość  $1/n$  jest mniejsza, tym większa jest niejednorodność energetyczna układu adsorpcyjnego. Wartości parametrów otrzymane z izotermy Freundlicha przez Józwiaka i in. (2013) w badaniach sorpcji dwóch barwników reaktywnych – Reactive Black 5 i Reactive Yellow 84 na kompoście potwierdziły dobre dopasowanie izotermy do danych doświadczalnych, a wartości  $1/n$  równe 0,23 również wskazały na proces fizyczny.

Oszacowane z równania Langmuira wartości parametru  $q_{\max}$  były wyższe niż wartości doświadczalne pojemności sorpcyjnej kompostu w stosunku do barwników reaktywnych wskazując, że izoterma ta może być wykorzystana przy opisie sorpcji badanych układów. Wartości parametru  $K_L$  dla sorpcji barwników reaktywnych na kompoście były wyższe niż przy ich sorpcji na torfie (z wyjątkiem RB 19) i węgla brunatnym, i wskazały na silne powinowactwo barwników do powierzchni kompostu i wysoką energię ich wiązania przez ten sorbent. Ponadto wartość parametru  $R_L$  wskazała na korzystne warunki sorpcji dla wszystkich barwników reaktywnych. Bardzo dobre dopasowanie izotermy Langmuira do danych doświadczalnych otrzymali Toptas i in. (2014) podczas wiązania barwnika reaktywnego Levafix Braun E-RN na kompoście.

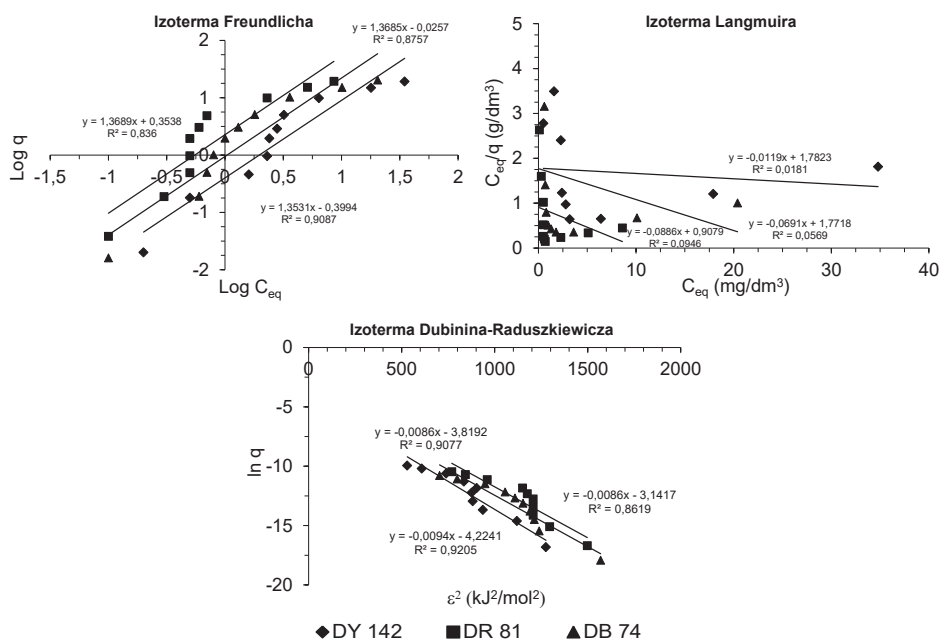
Na podstawie wartości parametru  $E$  oszacowanego z równania Dubinina-Raduszkiewicza stwierdzono, że barwniki reaktywne były wiązane przez kompost w wyniku wymiany jonowej ( $E > 8$  kJ/mol). Wartości współczynnika  $E$  dla sorpcji barwników na kompoście były wyższe niż dla biolitów.



Dobre dopasowanie danych doświadczalnych do izoterm Freundlicha, Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza uzyskali także Akar i in. (2009), którzy przeprowadzili badania sorpcji barwnika reaktywnego Reactive Blue 49 na sorbencie mieszanym (pieczarka dwuzarodnikowa *Agaricus bisporus* i szyszki żywotnika wschodniego *Thuja orientalis*). Otrzymane wartości parametru  $1/n$  wskazały także na sorpcję fizyczną, parametru  $R_L$  na korzystne warunki procesu, a wartości parametru  $E$  na sorpcję jonowymienną.

### 6.5.5.2. Izoterm sorpcji barwników bezpośrednich

Wartości parametrów w izotermach Freundlicha, Langmuira oraz Dubinina-Raduszkiewicza oszacowane metodą regresji liniowej oraz wartości współczynników determinacji  $R^2$  dla barwników bezpośrednich przedstawiono w tabeli 6.10, a przykładowe izoterm sorpcji barwników bezpośrednich – na rysunku 6.26.



Rys. 6.26. Izoterm sorpcji barwników bezpośrednich na torfie

Proces sorpcji barwników bezpośrednich na torfie dobrze opisują jedynie izoterm Freundlicha i Dubinina-Raduszkiewicza. Ze względu na niskie wartości współczynnika determinacji  $R^2$  i ujemne wartości parametrów  $q_{max}$  i  $K_L$  procesu tego nie można opisać za pomocą izoterm Langmuira.

**Tabela 6.10.** Stałe w równaniach izoterm sorpcji oraz współczynniki determinacji dla barwników bezpośrednich

	Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira					Izoterma Dubinina-Raduszkiewicza			
	1/n	$K_f$ , mg/g (dm <sup>3</sup> /mg) <sup>1/n</sup>	R <sup>2</sup>	q <sub>dośw</sub> , mg/g	q <sub>max</sub> , mg/g	K <sub>L</sub> , dm <sup>3</sup> /mg	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>	β, mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup>	q <sub>D</sub> , mmol/g	R <sup>2</sup>	E, kJ/mol
<b>TORF NISKI OLESOWY</b>												
DY 142	1,3531	0,3986	0,9087	19,20	-84,03	-0,00668	0,0181	-0,1772	0,0094	0,01460	0,9205	7,29
DR 81	1,3689	2,2580	0,8360	19,27	-11,29	-0,09759	0,0946	-0,0106	0,0086	0,04312	0,8619	7,62
DB 74	1,3685	0,9425	0,8757	20,33	-14,47	-0,03900	0,0569	-0,0253	0,0086	0,02189	0,9077	7,63
<b>WĘGIEL BRUNATNY</b>												
DY 142	1,0236	0,1529	0,9628	16,44	47,62	0,00355	0,1936	0,2208	0,0086	0,00094	0,9829	7,62
DR 81	0,9372	0,4293	0,8626	17,30	35,84	0,01009	0,1407	0,0925	0,0187	0,00079	0,9112	5,15
DB 74	0,9125	0,3562	0,9171	17,61	26,52	0,01356	0,6162	0,0663	0,0077	0,00053	0,9547	8,05
<b>KOMPOST</b>												
DY 142	0,7699	0,1411	0,9438	9,300	10,87	0,01155	0,9907	0,0800	0,0086	0,00018	0,9822	7,62
DR 81	0,7244	0,2188	0,9330	12,50	15,77	0,00861	0,7518	0,1067	0,0073	0,00020	0,8968	8,27
DB 74	0,8089	0,1481	0,9705	12,52	15,46	0,00837	0,9625	0,1033	0,0057	0,00012	0,9873	9,37

Oszacowane wartości parametru  $1/n$  były wyższe od 1 wskazując na chemisorpcję. Jednoczesny brak możliwości opisu wyników za pomocą izotermy Langmuira sugeruje, że powstaje kilka warstw adsorpcyjnych, co wskazuje na wytrącanie badanych barwników na powierzchni torfu. Uzyskane wyniki potwierdzają wcześniejsze rozważania na temat bardzo wysokiej sorpcji barwników bezpośrednich na torfie i stopnia ich usuwania z roztworu na poziomie 99–96%, praktycznie niezależnego od początkowego stężenia barwników w roztworze. Również wysokie wartości oszacowanego parametru  $K_F$ , znacznie wyższe niż uzyskane dla sorpcji barwników reaktywnych, wskazują na bardzo wysoką intensywność procesu sorpcji.

Według wyznaczonych z równania Dubinina-Raduszkiewicza wartości parametru  $E$  ( $E < 8$  kJ/mol) sorpcja barwników bezpośrednich na torfie miała charakter fizyczny. Wartości parametru  $E$  w badaniach sorpcji barwników bezpośrednich Direct Red 31 i Direct Orange 26 na łuskach ryżu również wskazały na proces fizyczny (Safa, Bhatti 2011).

Podobne wyniki otrzymano dla sorpcji barwników na węglu brunatnym. Sorpcję barwników bezpośrednich można było opisać jedynie za pomocą równania Freundlicha i Dubinina-Raduszkiewicza.

Dla sorpcji barwnika DY 142 oszacowana wartość parametru  $1/n$  wynosiła  $> 1$ , a dla pozostałych dwóch barwników DR 81 i DB 74 – 0,9, co oznacza wysoką siłę ich wiązania. Oszacowane wartości parametru  $K_F$  były niższe niż te uzyskane dla torfu, ale znacznie wyższe niż oszacowane dla układu węgiel brunatny-barwniki reaktywne, co wskazuje na wysoką intensywność procesu sorpcji.

Natomiast wyznaczone z równania Dubinina-Raduszkiewicza wartości parametru  $E$  mieściły się w zakresie 7,62–8,05 kJ/mol i sugerowały sorpcję fizyczną jako podstawowy mechanizm procesu.

Uzyskane wyniki wskazują, że izotermy sorpcji typu H (wg klasyfikacji Gilesa) nie można opisać za pomocą równania Langmuira.

Sorpcję barwników bezpośrednich na kompoście dobrze lub bardzo dobrze opisywały wszystkie trzy zastosowane izotermy, przy  $R^2$  zmieniającym się w zakresie 0,7518–0,9907.

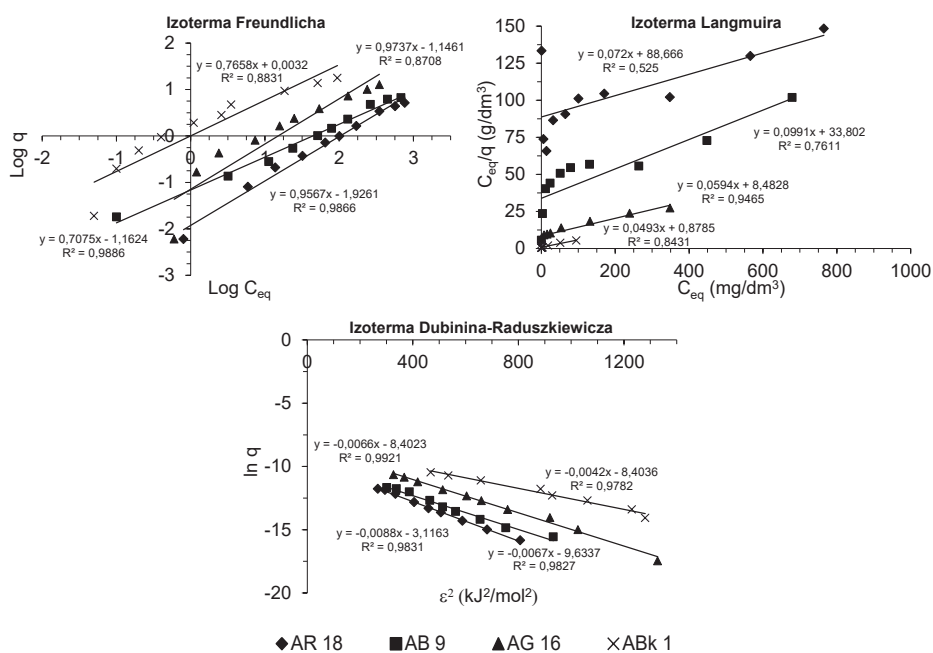
Oszacowane z równania Freundlicha wartości parametru  $1/n$  ( $< 1$ ) wskazały, że sorpcja miała charakter fizyczny. Natomiast wartości parametru  $K_F$  zmieniały się w zakresie 0,1411–0,2188  $\text{mg/g}(\text{dm}^3/\text{mg})^{1/n}$  i były niższe niż dla układów torf-barwniki i węgiel brunatny-barwniki, co oznaczało, że intensywność sorpcji barwników bezpośrednich była również najniższa na kompoście.

Wyznaczone z równania Langmuira wartości parametru  $q_{\max}$  były wyższe niż wartości doświadczalne, co z jednej strony świadczy o niecałkowitym wypełnieniu monowarstwy, a z drugiej strony wskazuje, że izoterma ta dobrze opisuje przebieg sorpcji barwników bezpośrednich na kompoście. Wartości oszacowanego parametru  $R_L$  wskazały na korzystne warunki procesu ( $0 < R_L < 1$ ).

Według oszacowanych z równania Dubinina-Raduszkiewicza wartości parametru  $E$  sorpcja barwnika DY 142 miała charakter fizyczny, a barwników DR 81 i DB 74 – charakter wymiany jonowej.

### 6.5.5.3. Izotermy sorpcji barwników kwasowych

Wartości parametrów wyznaczonych na podstawie liniowych form izoterm sorpcji Freundlicha, Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza wraz z odpowiadającymi im wartościami współczynników determinacji  $R^2$  dla barwników kwasowych zasorbowanych na biolitach i kompoście przedstawiono w tabeli 6.11, a przykładowe izotermy sorpcji barwników kwasowych – na rysunku 6.27.



Rys. 6.27. Izotermy sorpcji barwników kwasowych na torfie

**Tabela 6.11.** Stale w równaniach izoterm sorpcji oraz współczynniki determinacji dla barwników kwasowych

Izoterma Freundlich		Izoterma Langmuira				Izoterma Dubinina-Raduszkiewicza					
$1/n$	$K_F$ , mg/g (dm <sup>3</sup> /mg) <sup>1/n</sup>	$R^2$	$q_{\text{obs}}$ , mg/g	$q_{\text{max}}$ , mg/g	$K_L$ , dm <sup>3</sup> /mg	$R^2$	$R_L$	$\beta$ , mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup>	$q_D$ , mmol/g	$R^2$	$E$ , kJ/mol
<b>TORF NISKI OLESOWY</b>											
AR 18	0,9567	0,0118	5,160	13,89	0,00081	0,5250	0,5462	0,0088	0,000044	0,9831	7,54
AB 9	0,7075	0,0688	6,670	10,09	0,00293	0,7611	0,2520	0,0067	0,000065	0,9827	8,64
AG 16	0,9737	0,0714	12,75	16,83	0,00700	0,9465	0,1265	0,0066	0,000220	0,9921	8,70
ABk 1	0,7658	1,0074	17,67	20,28	0,05612	0,8431	0,0178	0,0042	0,000220	0,9782	10,91
<b>WĘGIEL BRUNATNY</b>											
AR 18	0,6689	0,0538	5,640	8,929	0,00188	0,6167	0,3416	0,0081	0,000063	0,9755	7,85
AB 9	0,6791	0,1321	7,656	8,503	0,00896	0,9401	0,0993	0,0079	0,000990	0,9654	7,95
AG 16	1,2691	0,0454	15,63	30,67	0,00511	0,5802	0,1657	0,0102	0,000340	0,8414	7,00
ABk 1	0,7684	1,0420	18,12	28,33	0,02619	0,4241	0,0375	0,0079	0,000480	0,9774	7,94
<b>KOMPOST</b>											
AR 18	0,8611	0,0137	4,580	13,44	0,00062	0,4715	0,6102	0,0079	0,000033	0,9700	7,95
AB 9	0,7576	0,0504	5,780	7,710	0,00368	0,8206	0,2115	0,0081	0,000043	0,9785	7,85
AG 16	0,7525	0,1129	11,57	17,95	0,00328	0,4242	0,2387	0,0080	0,000082	0,9711	7,95
ABk 1	0,7983	0,1543	12,74	18,18	0,00648	0,8758	0,1363	0,0080	0,000130	0,9851	7,90

Sorpcję barwników kwasowych na torfie dobrze opisywały wszystkie zastosowane modele izoterm, z wyjątkiem sorpcji barwnika AR 18, dla którego współczynnik determinacji  $R^2$  wyznaczony na podstawie równania Langmuira wynosił 0,5250.

Według izotermi Freundlicha wartości współczynnika  $1/n$  dla barwników AR 18 i AG 16 były bliskie jedności, co sugeruje liniowy charakter sorpcji. Podobną wartość parametru  $1/n$  zanotowano również przy sorpcji barwnika Acid Violet 54 na odpadach bananowych (Vijaya Kumar i in. 2010). Dla pozostałych dwóch barwników AB 9 i ABk 1 wartości współczynnika  $1/n$  wynosiły odpowiednio 0,7075 i 0,7658 i wskazały na sorpcję fizyczną. Biorąc pod uwagę oszacowane wartości współczynnika  $K_F$  stwierdzono najwyższą intensywność sorpcji dla barwnika ABk 1, a najniższą dla AR 18. Fizyczny charakter procesu potwierdzają także badania sorpcji barwnika Acid Blue 25 (Ho, McKay 1999) oraz sorpcji barwnika Acid Blue 29 (Ramakrishna, Viraraghavan 1997) na torfie.

Oszacowane z równania Langmuira wartości maksymalnej pojemności sorpcyjnej dla torfu w stosunku do barwników AB 9, AG 16 i ABk 1 były wyższe niż wartości doświadczalne o od 14,77% (ABk 1) do 51,27% (AB 9), co świadczy o niecałkowitym zapełnieniu monowarstwy i dużych potencjalnych zdolnościach sorpcyjnych torfu w stosunku do tych barwników. Na podstawie wartości parametru  $K_L$  stwierdzono silne powinowactwo barwnika ABk 1 do powierzchni torfu i wysoką energię jego wiązania. Natomiast powinowactwo barwników AB 9 i AG 16 było o blisko rząd wielkości niższe niż barwnika ABk 1. Położenie linii trendu sugeruje, że izoterma ta opisuje dobrze sorpcję barwników ABk 1 i AG 16 w całym zakresie stężeń, a AR 18 i AB 9 tylko przy wysokich ich stężeniach początkowych w roztworze (rys. 6.27). Wartości oszacowanego parametru  $R_L$  wskazują na korzystne warunki procesu sorpcji ( $0 < R_L < 1$ ), przy czym najkorzystniejsze warunki stwierdzono dla sorpcji barwnika ABk 1 ze względu na najniższą wartość  $R_L$ . Otrzymana wartość  $R_L$  dla sorpcji barwnika Acid Violet 54 na odpadkach bananowych (Vijaya Kumar i in. 2010) również wskazała na korzystne warunki procesu.

Na podstawie wartości współczynnika  $E$  oszacowanego z równania Dubinina-Raduszkiewicza sorpcja barwnika AR 18 miała charakter fizyczny, a pozostałych barwników – jonowymienny ( $E = 8,64\text{--}10,91$  kJ/mol).

Sorpcję barwników kwasowych na węglu brunatnym w całym zakresie stężeń początkowych dobrze opisują izotermy Freundlicha i Dubinina-Raduszkiewicza, a sorpcję barwnika AB 9 również izoterma Langmuira.

Oszacowane z równania Freundlicha wartości parametru  $1/n$  wskazały na sorpcję fizyczną barwników AR 18, AB 9 i ABk 1 ( $1/n < 1$ ) i chemisorpcję barwnika AG 16 ( $1/n > 1$ ). Ponadto stwierdzono najwyższą, spośród wszystkich badanych barwników kwasowych na węglu, intensywność sorpcji barwnika ABk 1. Podobną intensywność procesu sorpcji obserwowano dla tego barwnika na cząstkach torfu.

Izoterma Langmuira dobrze opisywała jedynie sorpcję barwnika AB 9 w całym zakresie stężeń początkowych. Według wartości parametru  $E$  sorpcja barwników kwasowych na węglu brunatnym miała charakter fizyczny ( $7,00 < E < 7,95$  kJ/mol).

Podobnie jak sorpcję barwników kwasowych na torfie i węglu brunatnym, również ich sorpcję na kompoście dobrze opisywały równania Freundlicha i Dubinina-Raduszkiewicza. Do opisu sorpcji dwóch barwników AB 9 i ABk 1 można również zastosować izotermę Langmuira.

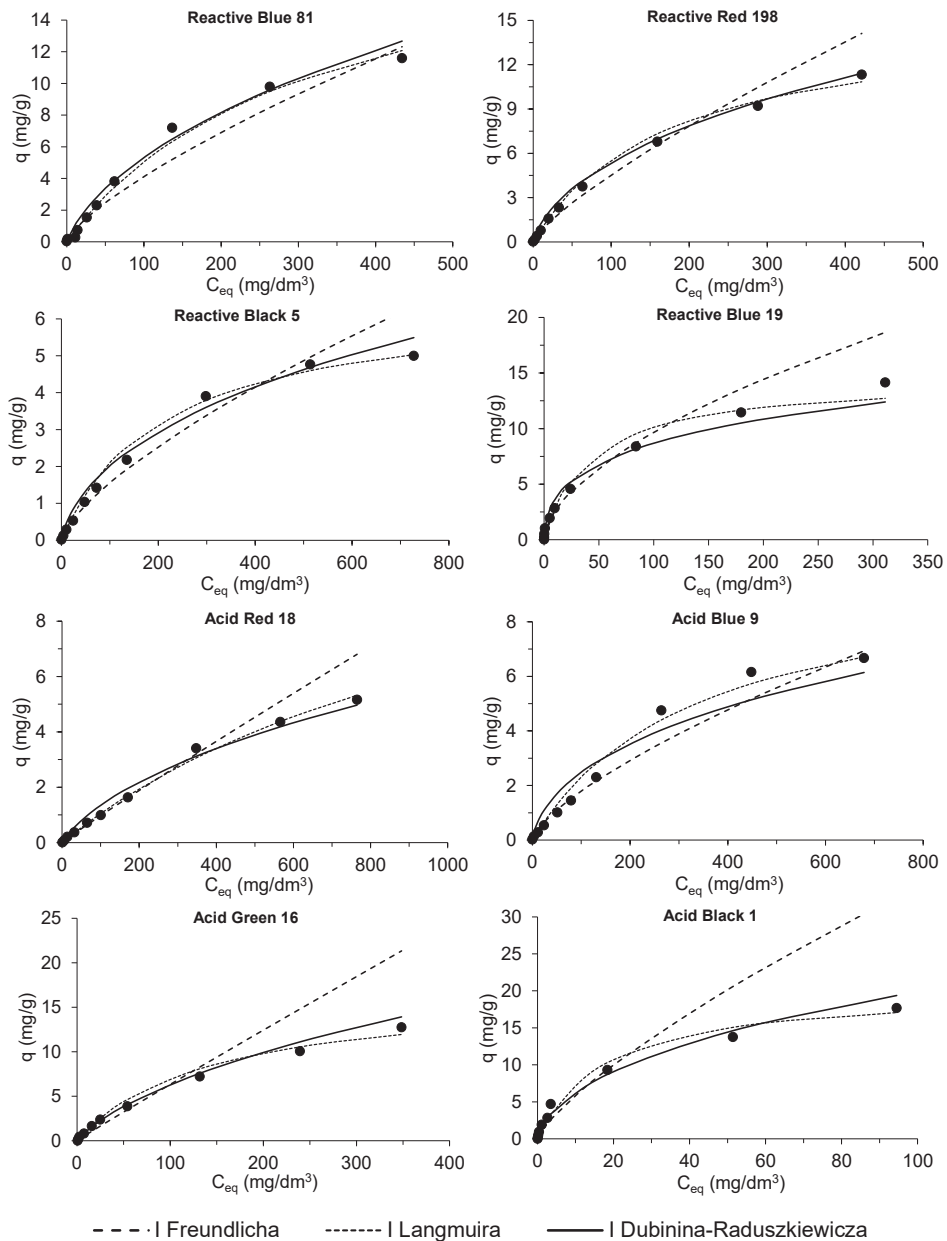
Według parametrów oszacowanych z równania Freundlicha sorpcja barwników kwasowych na kompoście miała charakter fizyczny ( $1/n = 0,7525-0,8611$ ) o intensywności ( $K_F$ ) w zakresie  $0,0137-0,1543$  mg/g(dm<sup>3</sup>/mg)<sup>1/n</sup>. Podobnie jak w przypadku biolitów również kompost wykazywał największą intensywność sorpcji w stosunku do barwnika ABk 1.

Wyższe oszacowane wartości maksymalnej pojemności sorpcyjnej kompostu w stosunku do barwników AB 9 i ABk 1 niż wartości doświadczalne wskazują na dużą zdolność sorpcyjną sorbentu w stosunku do tych barwników. Natomiast wartości  $K_L$  dla układów kompost-barwniki były niższe niż dla układów zawierających torf i węgiel brunatny, co wskazuje na niższe powinowactwo barwników do powierzchni kompostu niż biolitów. Wartości parametru  $R_L$  mieściły się w zakresie  $0,1363-0,6102$  ( $0 < R_L < 1$ ), co świadczy o korzystnych warunkach sorpcji. Wartości te były najwyższe spośród wszystkich badanych sorbentów.

Dobre dopasowanie uzyskanych wyników do izotermy Freundlicha i Langmuira dla sorpcji barwnika Acid Red 111 na kompoście stwierdzili również Toptas i in. (2014). Parametr  $1/n$  również wskazał na sorpcję fizyczną, a wartość parametru  $R_L$  na korzystne warunki procesu.

Wartości parametru  $E$  ( $7,85-7,95$  kJ/mol) oszacowane z równania Dubinina-Raduszkiewicza wskazały na sorpcję fizyczną.

Parametry oszacowane z równań Freundlicha, Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza pozwoliły na wykreślenie izoterm teoretycznych, które wraz z doświadczalnymi danymi sorpcji barwników reaktywnych i kwasowych na torfie przedstawiono na rysunku 6.28.



Rys. 6.28. Porównanie danych doświadczalnych z izotermami sorpcji barwników reaktywnych i kwasowych na torfie przy dawce 50 g/dm<sup>3</sup>



Przedstawione izotermie sorpcji w stosunku do położenia punktów doświadczalnych wskazują, że sorpcję barwników RB 81, RR 198 i RBk 5 na torfie w całym zakresie stężeń dobrze opisują izotermie Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza, natomiast izoterma Freundlicha – jedynie w zakresie niższych stężeń do 150 mg/dm<sup>3</sup>. Proces sorpcji barwnika RB 19 w całym zakresie badanych stężeń dobrze opisywała jedynie izoterma Langmuira, zaś izotermie Freundlicha i Dubinina-Raduszkiewicza – jedynie w zakresie stężeń 1–500 mg/dm<sup>3</sup>.

Sorpcję barwników kwasowych AR 18 i AB 9 w całym zakresie dobrze opisywała izoterma Langmuira, izoterma Dubinina-Raduszkiewicza dobrze opisywała dane doświadczalne z zakresu stężeń początkowych 250–1000 mg/dm<sup>3</sup>, a izoterma Freundlicha w zakresie stężeń do 250 mg/dm<sup>3</sup>. Sorpcja barwnika AG 16 w całym zakresie badanych stężeń była dobrze opisywana przez izotermie Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza, natomiast według izotermie Freundlicha sorpcja była zgodna w zakresie stężeń początkowych do 500 mg/dm<sup>3</sup>. Proces wiązania barwnika ABk 1 w całym zakresie stężeń przebiegał zgodnie z równaniem Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza, a w zakresie niższych stężeń, do 150 mg/dm<sup>3</sup>, sorpcję ABk 1 dobrze opisywała również izoterma Freundlicha. Wyniki te wskazują, że sorpcji zanieczyszczeń przez sorbenty nie można opisać izotermą Freundlicha w przypadku badań prowadzonych w szerokim zakresie stężeń, gdy zostaje osiągnięta ich maksymalna pojemność sorpcyjna, co objawia się osiągnięciem plateau na krzywych sorpcji (Limousin i in. 2007).

#### 6.5.5.4. Wpływ dawki sorbentu na izotermie sorpcji

Wraz ze zmniejszeniem dawki sorbentów do 20 g/dm<sup>3</sup> nastąpiła zmiana kształtu izoterm i wraz z nią zmiana wartości parametrów w opisujących je równaniach. W związku z tym oszacowano wartości parametrów w izotermach Freundlicha, Langmuira oraz Dubinina-Raduszkiewicza metodą regresji liniowej i wraz z wartościami współczynników determinacji R<sup>2</sup> dla sorpcji barwników reaktywnych, bezpośrednich i kwasowych przedstawiono w tabelach 6.12–6.14.

Na podstawie oszacowanych wartości współczynników determinacji R<sup>2</sup> stwierdzono, że proces sorpcji barwników reaktywnych na torfie dobrze opisują wszystkie trzy zastosowane izotermie (tabela 6.12).

**Tabela 6.12.** Stałe w równaniach izoterm sorpcji oraz współczynniki determinacji dla barwników reaktywnych przy dawce sorbentów równej 20 g/dm<sup>3</sup>

Izoterma Freundlicha		Izoterma Langmuira				Izoterma Dubinina-Raduszkiewicza					
1/n	K <sub>F</sub> , mg/g (dm <sup>3</sup> /mg) <sup>1/n</sup>	R <sup>2</sup>	q <sub>dośw</sub> , mg/g	q <sub>max</sub> , mg/g	K <sub>L</sub> , dm <sup>3</sup> /mg	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>	β, mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup>	q <sub>D</sub> , mmol/g	R <sup>2</sup>	E, kJ/mol
<b>TORF NISKIOLESOWY</b>											
RB 81	0,7466	0,9395	23,25	28,90	0,00535	0,8853	0,1554	0,0055	0,000160	0,9431	9,53
RR 198	0,6118	0,9700	14,26	14,99	0,01140	0,9603	0,0812	0,0045	0,000062	0,9944	10,54
RBk 5	0,6631	0,9548	6,980	7,918	0,00831	0,9771	0,1086	0,0050	0,000038	0,9851	10,00
RB 19	0,5770	0,9252	16,93	17,76	0,01911	0,9868	0,0487	0,0043	0,000110	0,9570	10,78
<b>WĘGIEL BRUNATNY</b>											
RB 81	0,8314	0,9654	19,80	25,84	0,00540	0,9798	0,1542	0,0064	0,000230	0,9900	8,84
RR 198	0,6818	0,9687	13,29	15,11	0,00768	0,9618	0,1160	0,0051	0,000073	0,9906	9,90
RBk 5	0,6348	0,9312	6,750	7,315	0,01004	0,9775	0,0916	0,0048	0,000036	0,9729	10,21
RB 19	0,5929	0,9034	18,85	19,65	0,02881	0,9953	0,0328	0,0045	0,000150	0,9503	10,54
<b>KOMPOST</b>											
RB 81	0,7566	0,9779	8,09	10,04	0,00518	0,9859	0,1599	0,0061	0,000069	0,9843	9,05
RR 198	0,6278	0,9767	6,03	6,983	0,00672	0,9659	0,1304	0,0048	0,000027	0,9885	10,21
RBk 5	0,6742	0,9989	6,195	7,008	0,00796	0,9872	0,1128	0,0051	0,000034	0,9971	9,90
RB 19	0,5781	0,9072	11,09	11,59	0,01768	0,9931	0,0524	0,0045	0,000076	0,9476	10,54

Wartości parametru  $1/n$  oszacowanego z izotermy Freundlicha były zbliżone do wartości wyznaczonych dla dawki torfu równej  $50 \text{ g/dm}^3$  i wskazywały na fizyczny charakter procesu wiązania barwników reaktywnych przez torf. Stwierdzono również wzrost wartości parametru  $K_F$  dla trzech barwników reaktywnych, tj. RB 81, RR 198 i RBk 5. Natomiast dla barwnika RB 19 wartość  $K_F$  była niższa i wyniosła  $0,5864 \text{ mg/(dm}^3/\text{mg)}^{1/n}$ , a mimo to była najwyższa w tej grupie barwników i wskazywała na najwyższą intensywność jego wiązania. Wartości parametru  $q_{\max}$  oszacowanego z równania Langmuira były wyższe niż pojemności sorpcyjne otrzymane doświadczalnie, a wartości parametru  $R_L$  wskazały na korzystne warunki sorpcji dla wszystkich barwników reaktywnych. Stwierdzono również wzrost wartości parametrów  $K_L$  wskazujący na wyższą energię wiązania barwników przy niższej dawce sorbentu. Wyjątkiem był barwnik RB 19, dla którego wartość  $K_L$  była niższa. Wraz ze zmniejszeniem dawki torfu nastąpił wzrost wartości parametru  $E > 8 \text{ kJ/mol}$  dla sorpcji barwnika RB 81, sugerując zmianę charakteru procesu na wymianę jonową. Dla pozostałych barwników wartości  $E > 8 \text{ kJ/mol}$  wskazały na proces jonowymienny, podobnie jak przy dawce sorbentu równej  $50 \text{ g/dm}^3$ .

Przy dawce węgla brunatnego równej  $20 \text{ g/dm}^3$  sorpcję barwników reaktywnych opisywały wszystkie trzy zastosowane izotermy, a wartości współczynników determinacji  $R^2$  mieściły się w zakresie  $0,9034\text{--}0,9953$ .

Przy tej dawce węgla brunatnego wartości parametru  $1/n$  wskazywały na fizyczny charakter sorpcji wszystkich barwników reaktywnych. Nastąpił jednocześnie wzrost wartości parametru  $K_F$  sugerując wzrost intensywności sorpcji. Również izoterma Langmuira bardzo dobrze opisywała proces sorpcji wszystkich barwników reaktywnych, podczas gdy przy dawce węgla równej  $50 \text{ g/dm}^3$  izoterma ta dobrze opisywała proces sorpcji jedynie barwnika RB 81. Wartości parametru  $R_L$  wskazały na korzystne warunki sorpcji. Wartości parametru  $E$  oszacowanego z modelu Dubinina-Raduszkiewicza były wyższe niż dla dawki węgla równej  $50 \text{ g/dm}^3$  i mieściły się w granicach  $8,84\text{--}10,54 \text{ kJ/mol}$  sugerując, że głównym mechanizmem jest wymiana jonowa.

Również sorpcję barwników reaktywnych na kompoście przy dawce  $20 \text{ g/dm}^3$  dobrze opisywały wszystkie trzy użyte modele.

W wyniku zmniejszenia dawki kompostu nastąpił wzrost wartości parametru  $K_F$  dla barwników reaktywnych z wyjątkiem barwnika RB 81, natomiast wartości parametru  $1/n$  były mniejsze od jedności, wskazując na proces sorpcji fizycznej.

Wartości parametru  $q_{\max}$  wyznaczone z izotermy Langmuira były większe od wartości pojemności sorpcyjnej otrzymanej doświadczalnie, co wskazuje na możliwość wykorzystania tej izotermy w opisie sorpcji, a wartości parametru  $R_L$  świadczyły o korzystnych warunkach sorpcji barwników reaktywnych na kompoście. Stwierdzono niższe wartości parametru  $K_L$  (z wyjątkiem barwnika RB 81), co sugeruje niższe powinowactwo do powierzchni kompostu przy niższej jego dawce. Wartości parametru  $E$  były na podobnym poziomie niezależnie od wielkości dawki kompostu, sugerując, że sorpcja barwników reaktywnych ma charakter jonowymienny.

Stałe w równaniach izoterm sorpcji oraz współczynniki determinacji dla barwników bezpośrednich przy dawce sorbentów  $20 \text{ g/dm}^3$  przedstawiono w tabeli 6.13.

Zmniejszenie dawki sorbentów spowodowało, że proces sorpcji był bardzo dobrze opisany przez wszystkie trzy izotermy, również Langmuira.

Stwierdzono zmniejszenie wartości parametru  $1/n$  oszacowanego z izotermy Freundlicha do wartości  $< 1$  (0,6531–0,7232), co wskazało na fizyczny charakter sorpcji barwników bezpośrednich na torfie. Wartości  $q_{\max}$  oszacowane z izotermy Langmuira były wyższe od wartości doświadczalnych, co świadczy o możliwości jej wykorzystania do opisu sorpcji, a wartości parametru  $R_L$  wskazały na korzystne warunki sorpcji dla wszystkich barwników bezpośrednich. Przy dawce torfu równej  $20 \text{ g/dm}^3$  wartości oszacowanego parametru  $E$  były wyższe od  $8 \text{ kJ/mol}$ , wskazując, że barwniki te wiązane były na torfie w wyniku sorpcji jonowymiennej, w odróżnieniu od procesu prowadzonego przy dawce  $50 \text{ mg/dm}^3$ , gdzie wartości  $E < 8 \text{ kJ/mol}$  wskazały na proces fizyczny.

Sorpcję barwników bezpośrednich na węglu brunatnym przy jego dawce równej  $20 \text{ g/dm}^3$  również można było opisać za pomocą wszystkich trzech izoterm sorpcji.

Stwierdzono zmniejszenie wartości parametru  $1/n$  w izotermie Freundlicha, co wskazało na sorpcję fizyczną. Wartości  $q_{\max}$  oszacowane z izotermy Langmuira były wyższe od wartości doświadczalnych, co świadczy o możliwości jej wykorzystania do opisu sorpcji, a wartości parametru  $R_L$  wskazały na korzystne warunki sorpcji dla wszystkich barwników bezpośrednich. Na podstawie wartości parametru  $E$  stwierdzono, że barwniki bezpośrednio wiązane były na węglu brunatnym przy jego dawce równej  $20 \text{ g/dm}^3$  w wyniku sorpcji jonowymiennej, w odróżnieniu od procesu przy dawce  $50 \text{ mg/dm}^3$ , gdzie wartości  $E < 8 \text{ kJ/mol}$  wskazały na proces fizyczny.

**Tabela 6.13.** Stałe w równaniach izoterm sorpcji oraz współczynniki determinacji dla barwników bezpośrednich przy dawce sorbentów równej 20 g/dm<sup>3</sup>

	Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira					Izoterma Dubinina-Raduszkiewicza				
	1/n	K <sub>F</sub> , mg/g (dm <sup>3</sup> /mg) <sup>1/n</sup>	R <sup>2</sup>	q <sub>dosw</sub> , mg/g	q <sub>max</sub> , mg/g	K <sub>L</sub> , dm <sup>3</sup> /mg	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>	β, mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup>	q <sub>D</sub> , mmol/g	R <sup>2</sup>	E, kJ/mol	
<b>TORF NISKI OLESOWY</b>													
DY 142	0,7232	0,2222	0,9886	16,8	20,28	0,00720	0,9696	0,1176	0,0062	0,000220	0,9916	8,98	
DR 81	0,6531	0,2398	0,9591	11,68	12,66	0,01202	0,9933	0,0753	0,0051	0,000088	0,9932	9,90	
DB 74	0,7085	0,2506	0,9744	15,81	18,08	0,00994	0,9901	0,0898	0,0052	0,000100	0,9966	9,81	
<b>WĘGIEL BRUNATNY</b>													
DY 142	0,6521	0,3031	0,9586	13,32	14,47	0,01496	0,9950	0,0603	0,0049	0,000130	0,9892	10,10	
DR 81	0,6475	0,3455	0,9521	14,36	15,46	0,01618	0,9964	0,0570	0,0050	0,000110	0,9898	10,00	
DB 74	0,6476	0,2140	0,9863	11,42	12,75	0,00892	0,9779	0,0990	0,0047	0,000052	0,9982	10,31	
<b>KOMPOST</b>													
DY 142	0,7098	0,1796	0,9496	10,90	12,30	0,01173	0,9978	0,0756	0,0056	0,000130	0,9742	9,45	
DR 81	0,7002	0,1347	0,9810	13,90	20,49	0,00259	0,7080	0,2739	0,0053	0,000066	0,9600	9,71	
DB 74	0,7492	0,0936	0,9984	12,90	18,25	0,00258	0,8305	0,2756	0,0055	0,000055	0,9802	9,53	

Wiązanie barwników bezpośrednich przez kompost przy dawce równej  $20 \text{ g/dm}^3$  dobrze lub bardzo dobrze opisywały wszystkie trzy izotermy, przy współczynniku determinacji  $R^2$  zmieniającym się w zakresie 0,7080–0,9984.

Zmiana dawki nie wpłynęła znacząco na wartości parametru  $1/n$ , które wskazały na sorpcję fizyczną. Stwierdzono niższe wartości parametru  $K_F$ , z wyjątkiem barwnika DY 142. Wartości parametru  $q_{\max}$  wyliczone z równania Langmuira były wyższe niż wartości doświadczalne, a wartości parametru  $R_L$  wskazały na korzystne warunki sorpcji barwników bezpośrednich na kompoście. Podobnie jak w przypadku sorpcji barwników na biolitech zmniejszenie dawki sorbentu spowodowało zwiększenie wartości parametru  $E$ , które wskazały na sorpcję jonowymienną dla wszystkich barwników bezpośrednich, w odróżnieniu od sorpcji przy dawce  $50 \text{ g/dm}^3$ , gdzie według wartości parametru  $E$  dla barwnika DY 142 sorpcja miała charakter fizyczny.

Parametry w równaniach izoterm sorpcji barwników kwasowych oraz odpowiadające im współczynniki determinacji przy dawce sorbentów równej  $20 \text{ g/dm}^3$  zostały przedstawione w tabeli 6.14.

Sorpcję barwników kwasowych na torfie, niezależnie od dawki sorbentu, dobrze opisywały wszystkie trzy izotermy.

Zmiana dawki torfu wpłynęła na obniżenie wartości współczynnika  $1/n$  dla trzech barwników kwasowych AR 18, AG 16 i ABk 1, a dla barwnika AB 9 wartości te były zbliżone przy obu dawkach sorbentu, wskazując na fizyczny charakter sorpcji we wszystkich przypadkach. Wartości parametru  $K_F$  były wyższe, z wyjątkiem barwnika ABk 1. Wartości parametrów  $K_L$  i  $R_L$  oszacowane z równania Langmuira dla sorpcji barwnika AB 9 były podobne przy obu dawkach torfu, natomiast w przypadku barwnika ABk 1 wartość parametru  $K_L$  była niższa, a dla barwników AG 16 i AR 18 – wyższa niż dla dawki równej  $20 \text{ g/dm}^3$ . Wartości parametru  $R_L$  wskazały na korzystne warunki sorpcji. Zmniejszenie dawki torfu spowodowało zwiększenie wartości parametru  $E$  dla trzech barwników kwasowych AR 18, AB 9 i AG 16 do  $> 8 \text{ kJ/mol}$ , wskazując na jonowymienny charakter procesu sorpcji. Barwnik ABk 1 również był wiązany w wyniku reakcji jonowymiennej mimo niższej, niż przy dawce  $50 \text{ g/dm}^3$ , wartości parametru  $E$  ( $E = 9,90 \text{ kJ/mol}$ ).

Sorpcję barwników kwasowych na węglu brunatnym przy dawce sorbentu równej  $20 \text{ g/dm}^3$  dobrze opisywały izotermy Freundlicha i Dubinina-Raduszkieвича, a sorpcję barwników AR 18, AB 9 i ABk 1 również izoterma Langmuira.

Zmniejszenie dawki węgla brunatnego spowodowało obniżenie wartości parametru  $1/n$  dla barwnika AG 16 z 1,2691 do 0,7897. Natomiast wartości  $1/n$  dla pozostałych barwników kwasowych były mniejsze od jedności, podobnie jak przy dawce  $50 \text{ g/dm}^3$ , wskazując na fizyczny charakter sorpcji. Przy niższej dawce węgla izoterma Langmuira dobrze opisywała nie tylko sorpcję barwnika AB 9, ale również barwnika AR 18 i ABk 1. Wyliczone wartości  $q_{\max}$  były wyższe od wartości doświadczalnych, a wartości parametru  $R_L$  wskazały na korzystne warunki sorpcji obu barwników. Stwierdzono wzrost wartości parametru  $E$  dla barwników AR 18, AB 9 i ABk 1 do wartości  $> 8 \text{ kJ/mol}$ , co sugeruje jonowymienny charakter sorpcji. Natomiast dla barwnika AG 16 wartość  $E$  nie przekroczyła granicznej wartości  $8 \text{ kJ/mol}$ , co oznacza sorpcję fizyczną (tabela 6.14).

Wiązanie barwników kwasowych na kompoście dobrze opisywały wszystkie trzy zastosowane izotermy, z wyjątkiem sorpcji barwnika AR 18, której nie można opisać przy pomocy izotermy Langmuira.

Wartości parametru  $1/n$ , podobnie jak przy dawce kompostu równej  $50 \text{ g/dm}^3$ , wskazały na sorpcję fizyczną. Zmiana dawki spowodowała natomiast wzrost wartości parametru  $K_F$ , sugerując wzrost intensywności sorpcji. Dla sorpcji trzech barwników kwasowych wyznaczone z izotermy Langmuira wartości parametru  $q_{\max}$  były wyższe od wartości doświadczalnych, a wartości parametru  $R_L$  wskazały na korzystne warunki sorpcji. Zmniejszenie dawki kompostu spowodowało wzrost wartości parametru  $E$  dla trzech barwników kwasowych AB 9, AG 16 i ABk 1, wskazując tym samym na sorpcję jonowymienną. W przypadku sorpcji barwnika AR 18 nastąpiło obniżenie wartości parametru  $E$ , który nadal wskazywał na proces fizyczny.

**Tabela 6.14.** Stałe w równaniach izoterm sorpcji oraz współczynniki determinacji dla barwników kwasowych przy dawce sorbentów równej 20 g/dm<sup>3</sup>

Izoterma Freundlicha		Izoterma Langmuira				Izoterma Dubinina-Raduszkiewicza					
1/n	$K_F, \text{mg/g} (\text{dm}^3/\text{mg})^{1/n}$	R <sup>2</sup>	q <sub>dośw</sub> , mg/g	q <sub>max</sub> , mg/g	K <sub>L</sub> , dm <sup>3</sup> /mg	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>	β, mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup>	q <sub>D</sub> , mmol/g	R <sup>2</sup>	E, kJ/mol
<b>TORF NISKI OLESOWY</b>											
AR 18	0,6433	0,9498	6,530	7,017	0,00218	0,9650	0,3072	0,0048	0,000022	0,8820	10,21
AB 9	0,7117	0,9883	7,780	11,05	0,00296	0,8781	0,2498	0,0054	0,000039	0,9615	9,62
AG 16	0,6362	0,9954	13,64	15,65	0,00760	0,9468	0,1166	0,0059	0,000130	0,9963	9,21
ABk 1	0,6827	0,9471	21,90	23,87	0,01900	0,9919	0,0513	0,0051	0,000230	0,9829	9,90
<b>WĘGIEL BRUNATNY</b>											
AR 18	0,5341	0,9752	6,450	7,391	0,00630	0,9416	0,1331	0,0040	0,000024	0,9553	11,18
AB 9	0,8187	0,9729	8,250	11,04	0,00402	0,9908	0,1967	0,0066	0,000089	0,9935	8,70
AG 16	0,7897	0,7867	19,32	-20,83	-0,00103	0,0207	-38,164	0,0079	0,000340	0,9536	7,96
ABk 1	0,7947	0,7757	22,70	24,16	0,02110	0,9948	0,0958	0,0065	0,000490	0,8271	8,77
<b>KOMPOST</b>											
AR 18	0,7281	0,9410	5,530	14,22	0,00072	0,3140	0,5719	0,0088	0,000087	0,9915	7,54
AB 9	0,7479	0,9872	6,600	8,446	0,00417	0,9842	0,1910	0,0064	0,000060	0,9932	8,84
AG 16	0,7458	0,9900	14,34	20,41	0,00319	0,8212	0,2395	0,0059	0,000110	0,9844	9,21
ABk 1	0,6644	0,9983	13,58	16,64	0,00514	0,9063	0,1664	0,0049	0,000069	0,9796	10,10



### 6.5.5.5. Wpływ substancji pomocniczych na izotermy sorpcji

Przeprowadzone badania wpływu substancji pomocniczych opisane w rozdziale 6.5.4 wskazały również na zasadność określenia możliwości opisu danych doświadczalnych za pomocą izoterm Freundlicha, Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza. Parametry oszacowane w równaniach izoterm sorpcji samych barwników reaktywnych RB 19, RB 81 i RBk 5 oraz barwników z dodatkiem substancji pomocniczych na torfie przedstawiono w tabeli 6.15, a dla barwników kwasowych AB 9 i ABk 1 w tabeli 6.16.

Na podstawie otrzymanych wartości współczynników determinacji  $R^2$  w granicach 0,8441–0,9523 stwierdzono, że sorpcję barwnika RB 19 z dodatkiem substancji pomocniczych bardzo dobrze opisują wszystkie trzy izotermy.

Dodatek substancji pomocniczych spowodował wzrost wartości parametru  $1/n$  w stosunku do wartości oszacowanych dla sorpcji samego barwnika, jednak nie przekroczył on wartości 1, wskazując tym samym na fizyczny charakter procesu. Wartości parametru  $K_F$  były wyższe w przypadku dodatku obu soli i niższe w przypadku obecności kwasu octowego. Wartości parametru  $q_{\max}$  wyliczonego z izoterm Langmuira dla sorpcji barwnika z dodatkiem substancji pomocniczych były wyższe od wartości doświadczalnych, a wartości  $R_L$  wskazały na korzystne warunki procesu. Wzrost wartości parametru  $K_L$  w obecności obu soli wskazał na wzrost powinowactwa barwnika w stosunku do powierzchni torfu. Natomiast w obecności kwasu octowego stwierdzono zmniejszenie wartości parametru  $K_L$ . Wartości parametru  $E$ , wyznaczonego z izoterm Dubinina-Raduszkiewicza, wskazały dla wszystkich układów na sorpcję jonowymienną.

Sorpcję barwnika RB 81 z dodatkiem substancji pomocniczych na torfie można opisać za pomocą izoterm Freundlicha i Dubinina-Raduszkiewicza ( $R^2 = 0,9111$ – $0,9526$ ), natomiast izoterma Langmuira dobrze opisuje proces sorpcji z dodatkiem kwasu octowego ( $R^2 = 0,8464$ ) i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $R^2 = 0,9884$ ). Ze względu na bardzo niską wartość  $R^2$  nie można opisać sorpcji barwnika w obecności  $\text{NaCl}$ .

W wyniku dodatku substancji pomocniczych wzrosły wartości parametru  $1/n$ . Dla sorpcji barwnika RB 81 z dodatkiem kwasu octowego i soli  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wartości te wyniosły odpowiednio 0,7839 i 0,8940, wskazując na proces fizyczny, natomiast wartość parametru  $1/n$  równa 1,0324 w obecności soli  $\text{NaCl}$  wskazała na chemisorpcję.

**Tabela 6.15.** Stałe w równaniach izoterm sorpcji oraz współczynniki determinacji dla barwników reaktywnych z dodatkiem substancji pomocniczych na torfie dla dawki sorbentu 50 g/dm<sup>3</sup>

	Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira					Izoterma Dubinina-Raduszkiewicza			
	1/n	K <sub>F</sub> , mg/g (dm <sup>3</sup> /mg) <sup>1/n</sup>	R <sup>2</sup>	q <sub>dosw</sub> , mg/g	q <sub>max</sub> , mg/g	K <sub>L</sub> , dm <sup>3</sup> /mg	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>	β, mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup>	q <sub>D</sub> , mmol/g	R <sup>2</sup>	E, kJ/mol
<b>RB 19</b>	0,5802	0,6676	0,8999	14,15	14,51	0,03412	0,9615	0,0280	0,0033	0,000060	0,9884	12,31
RB 19 + NaCl	0,7492	0,8788	0,9109	18,37	21,50	0,04218	0,8441	0,0229	0,0050	0,000350	0,936	10,00
RB 19 + CH <sub>3</sub> COOH	0,9106	0,3958	0,9109	17,26	21,64	0,02501	0,9253	0,0563	0,0065	0,000720	0,9528	8,77
RB 19 + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,6995	0,9478	0,9145	18,20	19,12	0,05730	0,9523	0,0165	0,0048	0,000300	0,9497	10,21
<b>RB 81</b>	0,7464	0,1323	0,9553	11,60	20,75	0,00321	0,9343	0,2351	0,0084	0,000340	0,9469	7,71
RB 81 + NaCl	1,0324	1,0382	0,9153	19,69	1428,6	0,00065	0,0001	0,6047	0,0064	0,001970	0,9297	8,84
RB 81 + CH <sub>3</sub> COOH	0,7839	0,9458	0,9244	18,35	22,17	0,04802	0,8464	0,0205	0,0051	0,000410	0,9526	9,90
RB 81 + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,8940	0,2198	0,9111	15,87	19,53	0,01536	0,9884	0,0154	0,0066	0,000410	0,9465	8,70
<b>RBk 5</b>	0,7106	0,0588	0,9935	5,000	6,510	0,00467	0,9455	0,1796	0,0065	0,000050	0,9960	8,77
RBk 5 + NaCl	0,7796	0,1332	0,9693	11,82	15,48	0,00614	0,9049	0,1384	0,0056	0,000089	0,9799	9,45
RBk 5 + CH <sub>3</sub> COOH	0,8260	0,0771	0,9398	9,672	12,63	0,00467	0,8199	0,1702	0,0063	0,000098	0,9719	8,91
RBk 5 + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,8307	0,2913	0,9654	16,05	20,79	0,01381	0,9458	0,0665	0,0057	0,000230	0,9893	9,37

Również wartości parametru  $K_F$  wzrosły, wskazując na wzrost intensywności procesu sorpcji barwnika. Wartości parametru  $q_{\max}$  były wyższe niż wartości sorpcji doświadczałnej, jak również wartości współczynnika  $K_L$ , wskazując na wzrost powinowactwa barwników do powierzchni torfu w obecności roztworów  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Jednocześnie wysoka wartość  $1/n$  powyżej 1 dla sorpcji barwnika RB 81 w obecności roztworu  $\text{NaCl}$  sugeruje jego wytrącanie na powierzchni sorbentu, tworzenie kilku warstw adsorpcyjnych i brak możliwości opisu sorpcji przy użyciu izotermy Langmuira. Natomiast wartości parametru  $E$ , wyznaczonego dla sorpcji barwnika RB 81 w obecności substancji pomocniczych, mieściły się w zakresie 8,84–9,90 kJ/mol wskazując na jonowymienny charakter procesu, jak również na jego zmianę, ponieważ wartość parametru  $E$  dla sorpcji samego barwnika wyniosła 7,71 wskazując na sorpcję fizyczną.

Sorpcję barwnika RBk 5 na torfie z dodatkiem obu soli i kwasu dobrze opisują wszystkie użyte izotermy. Otrzymane współczynniki determinacji mieściły się w zakresie 0,8199–0,9893.

Podobnie jak w poprzednich przypadkach dodatek substancji pomocniczych spowodował wzrost wartości parametru  $1/n$ , które wskazały na sorpcję fizyczną i parametru  $K_F$ , wskazując na wzrost intensywności procesu sorpcji. Nastąpił także wzrost wartości parametru  $K_L$ , a wartości parametru  $R_L$  świadczą o korzystnych warunkach sorpcji. W wyniku dodatku substancji pomocniczych do roztworu barwnika RBk 5 wzrosły wartości parametru  $E$  i nadal wskazywały na sorpcję jonowymienną.

Parametry oszacowane z równań izoterm dla sorpcji dwóch barwników kwasowych oraz tych barwników z dodatkiem kwasu octowego o różnym pH na torfie przedstawiono w tabeli 6.16.

Sorpcję samego barwnika AB 9 oraz barwnika z dodatkiem kwasu octowego dobrze opisują wszystkie trzy izotermy. Uzyskane wartości współczynników determinacji  $R^2$  dla sorpcji barwnika z dodatkiem kwasu octowego przy dwóch wartościach pH równych 3,0 i 4,6 mieściły się w granicach 0,9457–0,9939.

Dodatek kwasu octowego spowodował niewielki wzrost wartości parametru  $1/n$ , które wskazywały na fizyczny charakter sorpcji. Wartości parametru  $K_F$  były na poziomie wartości  $K_F$  bez dodatku roztworu  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

**Tabela 6.16.** Stałe w równaniach izoterm sorpcji oraz współczynniki determinacji dla barwników kwasowych z dodatkiem substancji pomocniczych na torfie dla dawki sorbentu 50 g/dm<sup>3</sup>

	Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira						Izoterma Dubinina-Raduszkiewicza			
	1/n	$K_F$ , mg/g (dm <sup>3</sup> /mg) <sup>1/n</sup>	R <sup>2</sup>	q <sub>dośw.</sub> , mg/g	q <sub>max</sub> , mg/g	K <sub>L</sub> , dm <sup>3</sup> /mg	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>	β, mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup>	q <sub>D</sub> , mmol/g	R <sup>2</sup>	E, kJ/mol	
<b>AB 9</b>	0,7075	0,0688	0,9886	6,670	10,09	0,00293	0,7611	0,2520	0,0067	0,000065	0,9827	8,64	
AB 9 + CH <sub>3</sub> COOH pH 3	0,7173	0,1093	0,9926	8,300	10,34	0,00621	0,9457	0,1411	0,0052	0,000048	0,9809	9,81	
AB 9 + CH <sub>3</sub> COOH pH 4,6	0,7244	0,0414	0,9867	3,778	4,604	0,00520	0,9781	0,1607	0,0056	0,000025	0,9939	9,45	
<b>ABk 1</b>	0,7658	1,0074	0,8831	17,67	20,28	0,05612	0,8431	0,00378	0,0042	0,000220	0,9782	10,91	
ABk 1 + CH <sub>3</sub> COOH pH 3	0,7959	2,7759	0,7907	19,65	21,83	0,26200	0,9474	0,01485	0,0049	0,001020	0,8110	10,10	
ABk 1 + CH <sub>3</sub> COOH pH 4,6	0,8468	0,4482	0,6859	16,50	17,57	0,06392	0,9874	0,1166	0,0019	0,000011	0,1178	16,22	

Wartości parametru  $q_{\max}$  oszacowanego z izotermy Langmuira były wyższe od wartości uzyskanych doświadczalnie, a wartości parametru  $R_L$  wskazywały na korzystne warunki sorpcji w obu przypadkach. Stwierdzono wzrost wartości parametru  $K_L$  sugerujący wzrost energii wiązania barwnika w środowisku kwaśnym. Wartości parametru  $E$  wyznaczone z izotermy Dubinina-Raduszkiewicza wzrosły po dodaniu kwasu octowego. Podobnie jak przy sorpcji samego barwnika wskazały na sorpcję jonowymienną.

Sorpcję barwnika ABk 1 w obecności kwasu octowego również dobrze opisywały wszystkie trzy izotermy.

Wartość parametru  $1/n$  wyznaczonego z izotermy Freundlicha dla sorpcji barwnika ABk 1 z roztworu o pH 3,0 i 4,6 była wyższa niż samego barwnika, na poziomie 0,7959 i 0,8468, wskazując na fizyczny charakter procesu. Dwukrotnie wyższa wartość parametru  $K_F$  przy pH 3,0 wskazała na wzrost intensywności sorpcji w przeciwieństwie do pH 4,6, gdy odnotowano znaczny spadek wartości tego parametru. Podobnie stwierdzono znaczny wzrost parametru  $K_L$ , wskazującego na wysoką energię wiązania barwnika ABk 1 przy pH 3,0. Natomiast wartość tego parametru nie uległa zmianie przy pH 4,6. Wartość oszacowanego parametru  $E$  dla sorpcji przy pH 3,0 miała podobną wartość jak dla sorpcji samego barwnika, zaś przy pH 4,6 wartość jego wzrosła do 16 kJ/mol.

## 6.5.6. Oszacowanie wartości współczynników w równaniach kinetycznych

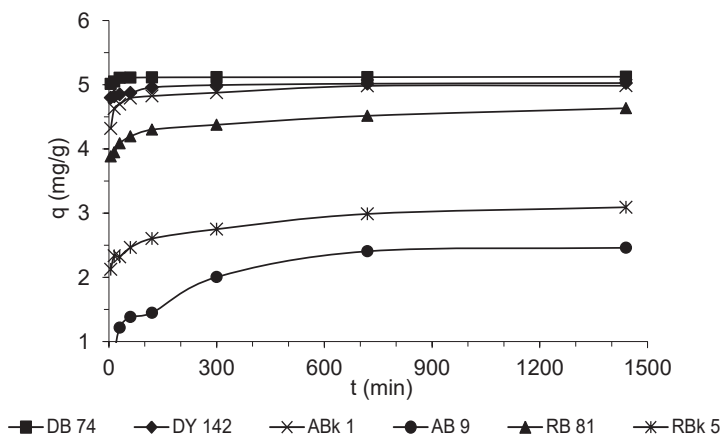
### 6.5.6.1. Kinetyka procesu sorpcji wybranych barwników na torfie

Zmianę ilości sorbowanych barwników DB 74, DY 142, AB 9, ABk 1, RB 81 i RBk 5 przez torf w czasie przedstawiono w układzie  $q = f(t)$  na rysunku 6.29.

Otrzymane wyniki wskazały, że ilość zasorbowanego barwnika szybko rośnie wraz z upływem czasu w pierwszej fazie sorpcji i znacznie wolniej pod koniec reakcji. Ponadto znaczna część, w stosunku do całkowitej ilości zasorbowanego barwnika, usuwana jest w pierwszej fazie sorpcji w bardzo krótkim okresie czasu.

Najszybciej i w największych ilościach związane przez torf były barwniki bezpośrednie. Barwniki DB 74 i DY 142, już po 5 minutach, były związane odpowiednio w 97,81 i 95,46% maksymalnej ilości zasorbowanej w warunkach równowagowych, która wyniosła odpowiednio 5,124 i 5,026 mg/g.

Również w krótkim czasie została zasorbowana znaczna ilość barwnika reaktywnego RB 81 i barwnika kwasowego ABk 1. Po 5 minutach związane one były odpowiednio w 83,77 i 86,64% maksymalnej zasorbowanej ilości wynoszącej 4,634 mg/g dla barwnika RB 81 i 4,984 mg/g dla barwnika ABk 1. Dwa pozostałe barwniki, RBk 5 i AB 9, wiązane były wolniej przez cały okres trwania procesu sorpcji. Barwnik RBk 5 został zasorbowany w 68,69% po pierwszych 5 minutach i w 84,22% po 120 minutach. Najwolniej wiązany przez torf był barwnik AB 9, który w początkowej fazie sorpcji został zasorbowany jedynie w 28,94%, a po 120 minutach – w 58,86%. Niższą szybkość sorpcji barwników RBk 5 i AB 9 można tłumaczyć wyższą ich masą cząsteczkową, a także objętością cząsteczki w porównaniu do pozostałych barwników, przez co potrzebują one dłuższego czasu do dyfuzji w porach sorbentu.



Rys. 6.29. Ilość zasorbowanych barwników DB 74, DY 142, AB 9, ABk 1, RB 81, RBk 5 na torfie w czasie

Czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi dla sorpcji barwników bezpośrednich DB 74 i DY 142 wynosił odpowiednio 30 minut i 120 minut, natomiast dla pozostałych barwników warunki równowagowe zostały osiągnięte po 720 minutach.

Do opisu kinetyki procesu sorpcji zastosowano trzy modele kinetyczne: pseudo-pierwszego rzędu, pseudo-drugiego rzędu oraz model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej. Parametry oszacowane na ich podstawie metodą regresji liniowej przedstawiono w tabeli 6.17.

Stwierdzono, że procesu sorpcji wybranych barwników na torfie nie można opisać za pomocą równania pseudo-pierwszego rzędu, o czym świadczą niskie wartości współczynników determinacji  $R^2$  (w granicach 0,2742–0,6114).

Jedynie dla barwnika ABk 1 współczynnik  $R^2$  był równy 0,8289. Równocześnie oszacowane wartości  $q_{e1}$  dla wszystkich barwników były znacznie niższe niż wartości pojemności sorpcyjnej otrzymane eksperymentalnie (tabela 6.17).

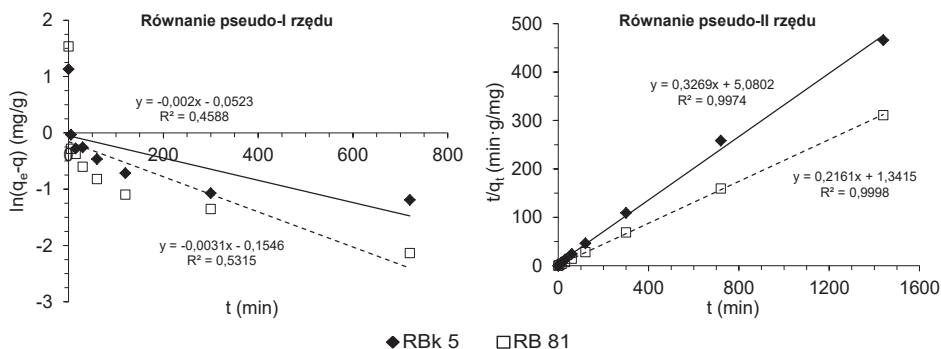
Wiązanie barwników na torfie bardzo dobrze opisywało, w całym przedziale czasu, równanie pseudo-drugiego rzędu. Współczynniki determinacji  $R^2$  oszacowane na podstawie tego modelu były bardzo wysokie i wynosiły powyżej 0,99. Jedynie dla barwnika AB 9 wartość współczynnika  $R^2$  była nieco niższa i wynosiła 0,9758. Jednocześnie oszacowane wartości  $q_{e2}$  były zbliżone lub niemal identyczne jak wartości uzyskane doświadczalnie.

**Tabela 6.17.** Parametry kinetyczne dla sorpcji wybranych barwników na torfie oszacowane na podstawie równań pseudo-pierwszego, pseudo-drugiego rzędu oraz modelu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej

Barwnik	q, mg/g	Równanie pseudo-pierwszego rzędu			Równanie pseudo-drugiego rzędu			Model dyfuzji wewnątrz- cząsteczkowej	
		$q_{e1}$ , mg/g	$k_1$ , l/min	$R^2$	$q_{e2}$ , mg/g	$k_2$ , g/mg·min	$R^2$	K, mg/g·min	$R^2$
RBk 5	3,092	0,9490	0,0020	0,4588	3,059	0,02103	0,9974	0,0504	0,9271
RB 81	4,634	0,8568	0,0031	0,5315	4,627	0,03481	0,9998	0,0498	0,9716
DY 142	5,026	0,3315	0,0056	0,5813	5,028	0,18170	0,9999	0,0179	0,9686
DB 74	5,124	0,0802	0,0047	0,2742	5,125	0,91160	0,9999	0,0296	0,9779
AB 9	2,460	1,497	0,0015	0,6114	2,483	0,00813	0,9758	0,0475	0,9781
ABk 1	4,984	0,6939	0,0081	0,8289	4,990	0,08913	0,9999	0,0279	0,9103

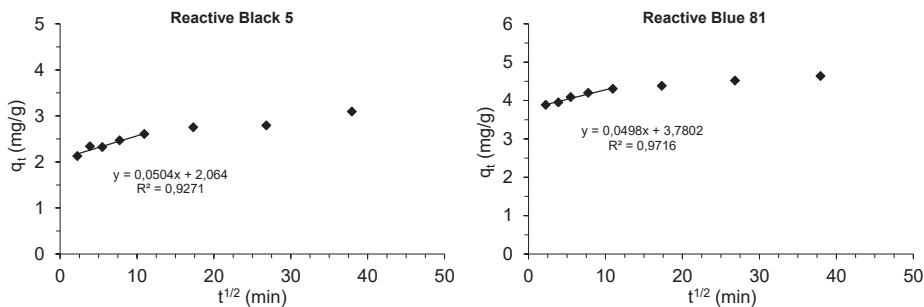
Wyznaczone z równania pseudo-drugiego rzędu wartości stałej szybkości  $k_2$  były o 1 lub 2 rzędy wielkości wyższe dla sorpcji barwników bezpośrednich niż stałe szybkości dla pozostałych barwników. Dla barwnika DB 74 wartość stałej  $k_2$  wyniosła 0,9116 g/mg·min, dla barwnika DY 142 – 0,1817 g/mg·min, a dla pozostałych barwników mieściła się w zakresie od 0,08913 g/mg·min (ABk 1) do 0,00813 g/mg·min (AB 9). Wartości stałej szybkości  $k_2$  dla wszystkich badanych barwników zmieniały się w następującym szeregu: DB 74 > DY 142 > ABk 1 > RB 81 > RBk 5 > AB 9.

Na rysunku 6.30 przedstawiono przykładowe linie trendu i możliwości opisu danych doświadczalnych przy pomocy liniowych postaci równań pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu, z których wyznaczono stałe kinetyczne dla sorpcji dwóch barwników reaktywnych.



Rys. 6.30. Kinetyka sorpcji barwników Reactive Black 5 i Reactive Blue 81 na torfie według równania pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu

Zależności  $q_t$  vs  $t^{0,5}$  modelu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej dla sorpcji dwóch barwników reaktywnych na torfie przedstawiono na rysunku 6.31. W przypadku wszystkich badanych barwników wykresy nie były prostoliniowe w całym zakresie, co znaczy iż szybkość procesu jest kontrolowana przez więcej niż jeden etap.



Rys. 6.31. Rola dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej w procesie wiązania wybranych barwników reaktywnych na torfie

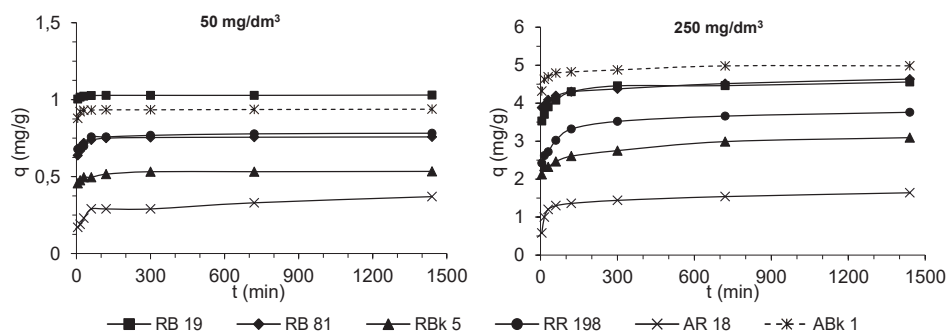
Wartości współczynnika determinacji  $R^2$  dla modelu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej mieściły się w zakresie 0,9103–0,9781 (tabela 6.17). Ich wartości sugerują, że mechanizm sorpcji obejmuje dyfuzję wewnątrzcząsteczkową, ale nie jest to jedyny proces wpływający na sorpcję i decydujący o jej szybkości. Wartości współczynników  $R^2$  były niższe niż te wyliczone dla równania pseudo-drugiego rzędu, co świadczy o nieco gorszym dopasowaniu do otrzymanych wyników.



### 6.5.6.2. Wpływ stężenia początkowego barwników i dawki sorbentu na szybkość procesu sorpcji

Badania wpływu stężenia początkowego barwników w roztworze (50 i 250 mg/dm<sup>3</sup>) i dawki sorbentu (50 i 20 g/dm<sup>3</sup>) na szybkość ich wiązania na torfie przeprowadzono dla czterech barwników reaktywnych: RB 81, RB 19, RBk 5, RR 198 oraz dwóch barwników kwasowych: AR 18 i ABk 1.

Na rysunku 6.32 przedstawiono zmianę pojemności sorpcyjnej torfu ( $q$ ) w stosunku do badanych barwników w czasie ( $t$ ) dla dwóch stężeń początkowych równych 50 i 250 mg/dm<sup>3</sup> i dawki 50 g/dm<sup>3</sup>, a oszacowane parametry w równaniach kinetycznych przedstawiono w tabeli 6.18.



**Rys. 6.32.** Ilość zasorbowanych barwników reaktywnych i kwasowych na torfie przy stężeniach 50 i 250 mg/dm<sup>3</sup> oraz dawce 50 g/dm<sup>3</sup> w funkcji czasu

Przy stężeniu początkowym równym 50 mg/dm<sup>3</sup> barwniki były wiązane bardzo szybko. Po 5 minutach barwniki zostały zasorbowane z roztworu w następujących ilościach: barwnik RB 81 w 84,17% ilości zasorbowanej w warunkach równowagowych ( $q = 0,638$  mg/g), barwnik RBk 5 – w 85,39% ( $q = 0,456$  mg/g), barwnik RR 198 – w 86,70% ( $q = 0,678$  mg/g), barwnik RB 19 – w 97,47% ( $q = 1,004$  mg/g), a ABk 1 – w 93,60% ( $q = 0,878$  mg/g). Natomiast barwnik AR 18 wiązany był przez torf słabiej, po 5 minutach zasorbowany był w 45,95% ( $q = 0,170$  mg/g).

Wraz ze wzrostem stężenia początkowego do 250 mg/dm<sup>3</sup> szybkość procesu uległa zmniejszeniu dla wszystkich badanych barwników, z wyjątkiem barwnika RB 81. Stwierdzono, że po 5 minutach barwnik RB 81 był związany na podobnym poziomie jak przy stężeniu początkowym wynoszącym 50 mg/dm<sup>3</sup>, tj. w ilości 83,77% w stosunku do ilości zasorbowanej w warunkach równowagowych ( $q = 3,882$  mg/g).

Pozostałe barwniki reaktywne związane były wolniej, barwnik RBk 5 – na poziomie 68,69% ( $q = 2,124$  mg/g), barwnik RR 198 – 64,36% ( $q = 2,420$  mg/g) i barwnik RB 19 – 77,40% ( $q = 3,528$  mg/g) maksymalnej ilości zasorbowanej w warunkach równowagowych. W przypadku sorpcji barwników kwasowych wzrost stężenia początkowego spowodował zmniejszenie związanych ilości po 5 minutach do 86,64% ( $q = 4,318$  mg/g) dla barwnika ABk 1 i 35,36% ( $q = 0,580$  mg/g) dla barwnika AR 18.

Czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi w procesie sorpcji przy stężeniu początkowym równym  $50$  mg/dm<sup>3</sup> wyniósł 120 minut dla barwników RB 19 i RB 81, a 300 minut dla barwników RBk 5 i RR 198. Dla barwników kwasowych czas ten był równy 30 minut dla barwnika ABk 1 i 60 minut dla AR 18. Wzrost stężenia początkowego spowodował wydłużenie czasu potrzebnego do uzyskania stanu równowagi do 300 minut dla barwników RB 19 i ABk 1 oraz do 720 minut dla pozostałych barwników (RB 81, RBk 5, RR 198 i AR 18).

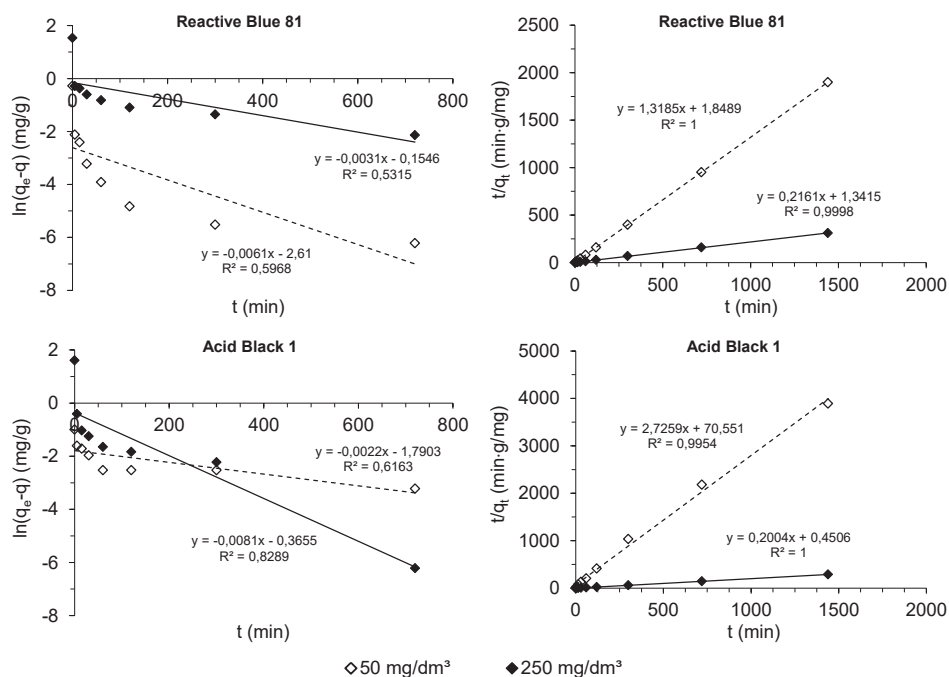
Na podstawie wartości współczynnika determinacji i oszacowanych wartości współczynnika  $q_{e1}$  stwierdzono, że procesu sorpcji zarówno barwników reaktywnych, jak i kwasowych przy obu stężeniach początkowych nie można opisać za pomocą równania pseudo-pierwszego rzędu. Współczynniki determinacji  $R^2$  mieściły się w zakresie 0,2624–0,6553 dla stężenia  $50$  mg/dm<sup>3</sup> oraz w granicach 0,4588–0,8289 dla stężenia  $250$  mg/dm<sup>3</sup>. Natomiast współczynniki determinacji  $R^2$  dla modelu kinetycznego pseudo-drugiego rzędu dla obu badanych stężeń były zdecydowanie wyższe, bliskie jedności. Ponadto oszacowane wartości pojemności sorpcyjnej  $q_{e2}$  były zbliżone do wartości  $q$  uzyskanych doświadczalnie, co potwierdza, że szybkość sorpcji można opisać modelem pseudo-drugiego rzędu.

Wraz ze wzrostem stężenia początkowego malały wartości stałych szybkości reakcji  $k_2$  wyznaczonych z równania pseudo-drugiego rzędu. Dla stężenia początkowego równego  $50$  mg/dm<sup>3</sup> wartości stałej  $k_2$  mieściły się w zakresie 0,10532–3,42727 g/mg·min i były one o 1 lub 2 rzędy wielkości wyższe niż dla stężenia równego  $250$  mg/dm<sup>3</sup> ( $k_2 = 0,02103$ – $0,08913$  g/mg·min).

Na rysunku 6.33 przedstawiono linie trendu i możliwości opisu danych doświadczalnych przy pomocy liniowych postaci równań pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu, dla sorpcji barwnika reaktywnego RB 81 i kwasowego ABk 1 przy dwóch stężeniach początkowych.

**Tabela 6.18.** Wpływ stężenia początkowego i dawki sorbentu na wartości parametrów kinetycznych dla sorpcji wybranych barwników reaktywnych i kwasowych na torfie

Barwnik	q, mg/g	Równanie pseudo-pierwszego rzędu			Równanie pseudo-drugiego rzędu			Model dyfuzji wewnętrz- cząsteczkowej	
		q <sub>e1</sub> , mg/g	k <sub>1</sub> , 1/min	R <sup>2</sup>	q <sub>e2</sub> , mg/g	k <sub>2</sub> , g/mg·min	R <sup>2</sup>	K, mg/g·min	R <sup>2</sup>
C <sub>0</sub> 50 mg/dm <sup>3</sup> , dawka sorbentu 50 g/dm <sup>3</sup>									
RB 19	1,030	0,0196	0,0043	0,2624	1,030	3,42727	0,9999	0,0390	0,9003
RR 81	0,758	0,0735	0,0061	0,5968	0,7584	0,94026	0,9999	0,0190	0,9486
RBk 5	0,534	0,0691	0,0061	0,6553	0,5346	0,81761	0,9999	0,0063	0,8958
RR 198	0,782	0,1025	0,0051	0,6320	0,7825	0,49528	0,9999	0,0062	1,000
AR 18	0,370	0,1669	0,0022	0,6163	0,3668	0,10532	0,9954	0,0233	0,9785
ABk 1	0,938	0,0284	0,0046	0,3251	0,9379	2,24749	1,000	0,0007	0,9903
C <sub>0</sub> 250 mg/dm <sup>3</sup> , dawka sorbentu 50 g/dm <sup>3</sup>									
RB 19	4,558	0,8998	0,0039	0,5807	4,556	0,04347	0,9999	0,0880	0,9840
RR 81	4,634	0,8568	0,0031	0,5315	4,627	0,03481	0,9998	0,0498	0,9716
RBk 5	3,092	0,9490	0,0020	0,4588	3,059	0,02103	0,9974	0,0504	0,9271
RR 198	3,760	1,2691	0,0040	0,7781	3,768	0,02460	0,9997	0,1033	0,9940
AR 18	1,640	0,6684	0,0030	0,6834	1,637	0,03575	0,9988	0,0285	0,9425
ABk 1	4,984	0,6939	0,0081	0,8289	4,990	0,08913	1,000	0,0279	0,9103
C <sub>0</sub> 250 mg/dm <sup>3</sup> , dawka sorbentu 20 g/dm <sup>3</sup>									
RB 19	7,920	3,553	0,0048	0,9054	7,974	0,00823	0,9996	0,2009	0,9267
RR 81	8,615	3,959	0,0045	0,8893	8,673	0,00699	0,9995	0,2271	0,9830
RBk 5	4,210	3,453	0,0024	0,9363	4,337	0,00239	0,9862	0,1665	0,9686
RR 198	6,140	2,798	0,0020	0,6332	6,168	0,00593	0,9943	0,4279	0,9392
AR 18	2,120	1,424	0,0024	0,8448	2,123	0,00916	0,9916	0,0413	0,9789
ABk 1	9,875	4,671	0,0036	0,8490	9,911	0,00516	0,9990	0,3871	0,9502

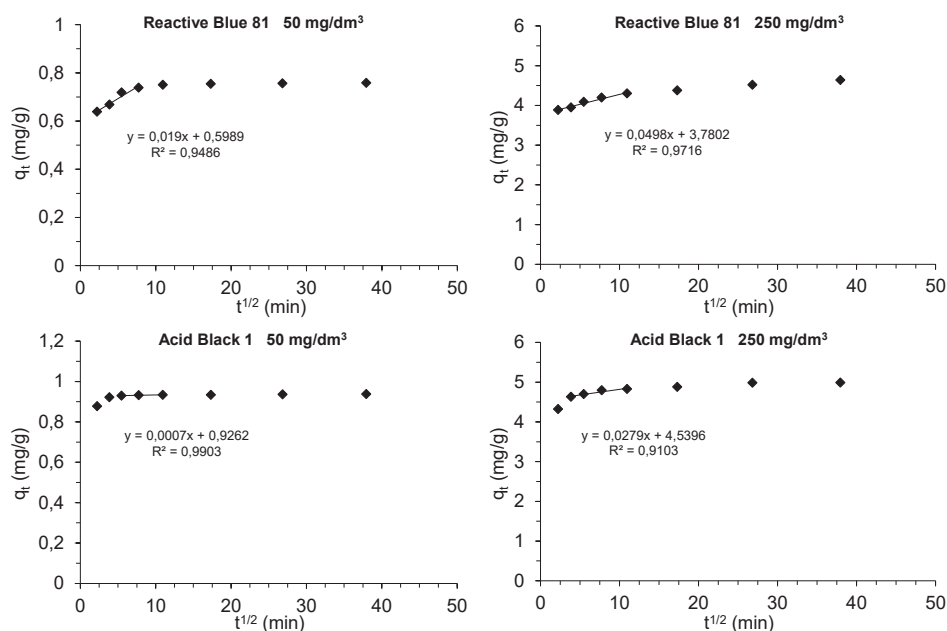


**Rys. 6.33.** Kinetyka sorpcji barwników Reactive Blue 81 i Acid Black 1 na torfie według równania pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu przy dwóch stężeniach początkowych 50 mg/dm<sup>3</sup> i 250 mg/dm<sup>3</sup> i dawce sorbentu 50 g/dm<sup>3</sup>

Wartości współczynników determinacji  $R^2$  dla modelu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej były podobne przy obu stężeniach początkowych i mieściły się w zakresach: 0,8958–1,000 dla stężenia początkowego barwnika w roztworze równego 50 mg/dm<sup>3</sup> i 0,9103–0,9940 dla stężenia równego 250 mg/dm<sup>3</sup>. Natomiast wartości stałych szybkości  $K$  były mniejsze dla niższego stężenia. Wysokie współczynniki  $R^2$  wskazują na istotną rolę dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej w procesie sorpcji, jednak nie była ona jedynym etapem kontrolującym szybkość (rys. 6.34).

Wpływ dawki sorbentu na szybkość procesu sorpcji barwników reaktywnych i kwasowych na torfie w układzie  $q = f(t)$  przedstawiono na rysunku 6.35.

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że wraz ze zmniejszeniem dawki sorbentu (z 50 g/dm<sup>3</sup> do 20 g/dm<sup>3</sup>) zmalała szybkość procesu wiązania wszystkich badanych barwników na torfie.

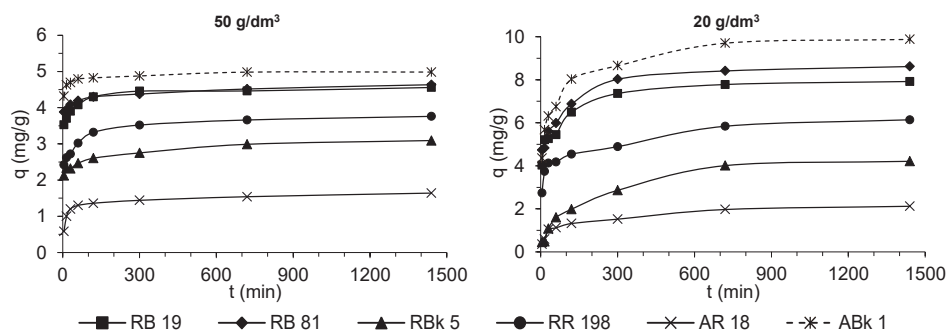


**Rys. 6.34.** Rola dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej w procesie wiązania barwnika Reactive Blue 81 i Acid Black 1 na torfie przy stężeniach barwnika 50 mg/dm<sup>3</sup> i 250 mg/dm<sup>3</sup>

Przy większej dawce sorbentu równej 50 g/dm<sup>3</sup> w ciągu pierwszych 5 minut trwania procesu barwniki były usuwane w: 77,4% – RB 19, 83,77% – RB 81, 68,69% – RBk 5 i 64,36% – RR 198 oraz 86,64% – ABk 1 i 35,36% – AR 18 ilości zasorbowanych w warunkach równowagowych.

Po zmniejszeniu dawki torfu do 20 g/dm<sup>3</sup> szybkość procesu była niższa. Zaobserwowano, że po 5 minutach barwniki reaktywne usuwane były w mniejszych ilościach: 50,95% ( $q = 4,035$  mg/g) – RB 19, 54,90% ( $q = 4,730$  mg/g) – RB 81, 10,69% ( $q = 0,450$  mg/g) – RBk 5 i 44,62% ( $q = 2,740$  mg/g) – RR 198 oraz 44,05% ( $q = 4,350$  mg/g) – ABk 1 i 16,51% ( $q = 0,350$  mg/g) – AR 18 ilości zasorbowanych w warunkach równowagowych.

Oszacowane wartości parametrów kinetycznych (tabela 6.18) i wartości współczynnika  $R^2$  wskazują, że opis procesu sorpcji przy wyższej dawce torfu równej 50 g/dm<sup>3</sup> nie jest możliwy przez model pseudo-pierwszego rzędu, ze względu na niskie wartości współczynnika determinacji ( $R^2 = 0,4588$ – $0,8289$ ). Natomiast przy mniejszej dawce sorbentu uzyskano stosunkowo wysokie wartości współczynnika  $R^2$  dla dwóch barwników reaktywnych, tj. RB 19 ( $R^2 = 0,9054$ ) i RBk 5 ( $R^2 = 0,9363$ ). Jednak oszacowane wartości  $q_{e1}$  dla sorpcji tych barwników były niższe niż wartości doświadczalne, co wskazuje, że równanie to nie może być użyte w opisie powyższych badań.



Rys. 6.35. Ilość zasorbowanych barwników reaktywnych i kwasowych na torfie przy dwóch dawkach sorbentu 50 g/dm<sup>3</sup> i 20 g/dm<sup>3</sup> w funkcji czasu

Dane doświadczalne natomiast bardzo dobrze opisuje równanie pseudo drugiego rzędu. Przy sorpcji barwników na torfie przy obu dawkach współczynniki determinacji  $R^2$  mieściły się w zakresie 0,9862–0,9999. Dodatkowo wartości  $q_{e2}$  były porównywalne z wynikami otrzymanymi eksperymentalnie. Zmniejszenie dawki sorbentu spowodowało obniżenie stałych szybkości reakcji  $k_2$  o 1 rząd dla wszystkich badanych barwników.

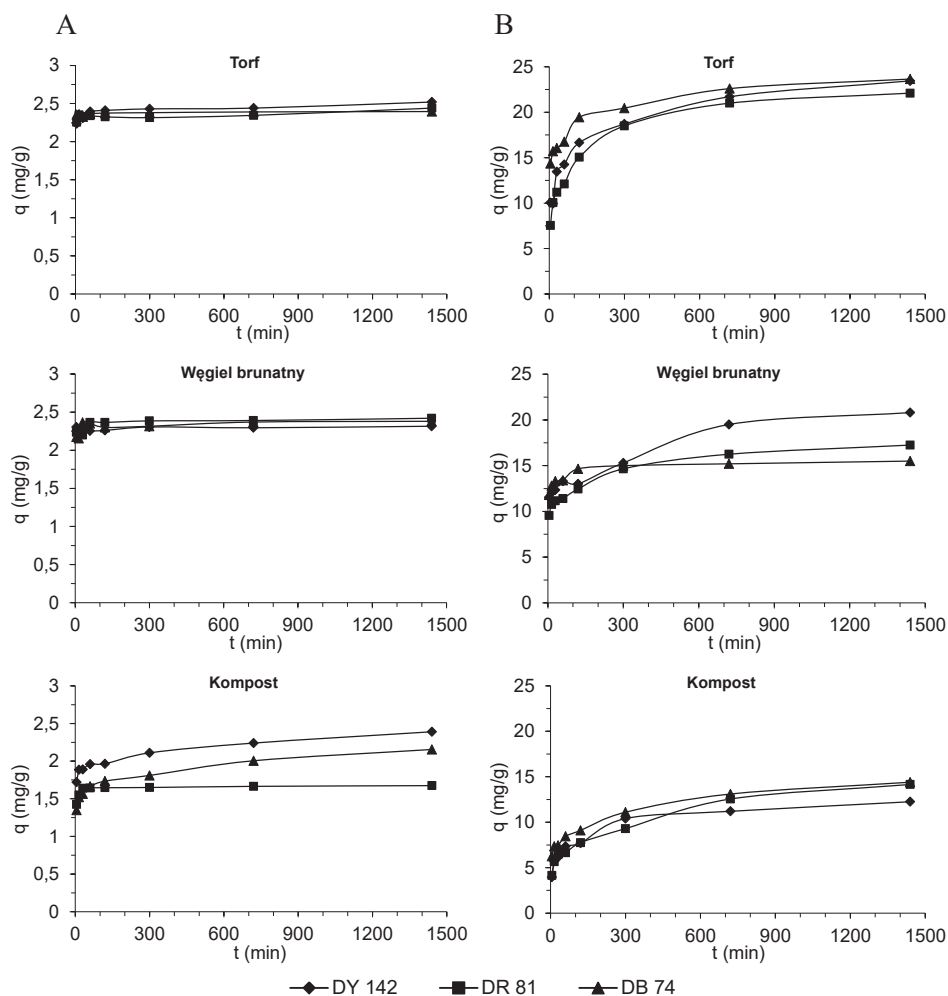
Wyliczone stałe szybkości  $K$  z modelu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej były o 1 rząd większe przy mniejszej dawce sorbentu. Na podstawie wartości współczynników determinacji stwierdzono, iż mechanizm dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej odgrywał istotną rolę w procesie sorpcji barwników. Przebieg wykresów wskazuje jednak, że nie był on jedynym mechanizmem wpływającym na proces.

### 6.5.6.3. Wpływ rodzaju sorbentu na kinetykę procesu sorpcji barwników

Badania wpływu rodzaju sorbentu (torfu, węgla brunatnego i kompostu) na kinetykę procesu sorpcji przeprowadzono dla barwników bezpośrednich (DY 142, DR 81, DB 74) przy dawce sorbentu wynoszącej 20 g/dm<sup>3</sup> i przy dwóch stężeniach początkowych barwników równych 50 i 500 mg/dm<sup>3</sup>.

Zmianę pojemności sorpcyjnej badanych materiałów w stosunku do barwników w czasie przedstawia rysunek 6.36.

Na podstawie uzyskanych wyników badań zaobserwowano, że przy stężeniu barwników 50 mg/dm<sup>3</sup> początkowy etap sorpcji przebiegał bardzo szybko zarówno dla torfu, jak i węgla brunatnego. Po 5 minutach barwniki bezpośrednie związane były przez torf w ilościach: 88,69% – DY 142, 92,42% – DR 81 i 98,33% ilości zasorbowanej w warunkach równowagowych – DB 74.



**Rys. 6.36.** Zmiana pojemności sorpcyjnej biolitów i kompostu w stosunku do barwników bezpośrednich w czasie, przy dwóch stężeniach początkowych A – 50 mg/dm<sup>3</sup>, B – 500 mg/dm<sup>3</sup>

Węgiel brunatny po 5 minutach trwania procesu wiązał barwnik DB 74 w 91,39%, barwnik DR 81 – w 92,35%, natomiast barwnik DY 142 w największej ilości tj. w 99,57% ilości zasorbowanej w warunkach równowagowych. Kompost sorbował badane barwniki wolniej. W ciągu 5 minut kontaktu roztwór - sorbent barwnik DB 74 został związany w 62,64%, DY 142 – w 71,97%, a DR 81 w 85,07% maksymalnej ilości zabsorbowanej w warunkach równowagowych.





**Tabela 6.19.** Parametry kinetyczne dla sorpcji barwników bezpośrednich na torfie, węgla brunatnym i kompoście przy dwóch stężeniach początkowych

Barwnik	q, mg/g	Równanie pseudo-pierwszego rzędu			Równanie pseudo-drugiego rzędu		
		q <sub>e1</sub> , mg/g	k <sub>1</sub> , 1/min	R <sup>2</sup>	q <sub>e2</sub> , mg/g	k <sub>2</sub> , g/mg·min	R <sup>2</sup>
<b>TORF</b>		C <sub>0</sub> 50 mg/dm <sup>3</sup>					
DY 142	2,520	0,2998	0,0024	0,2872	2,511	0,09380	0,9998
DR 81	2,440	0,2071	0,0014	0,0944	2,427	0,08840	0,9996
DB 74	2,395	0,0860	0,0045	0,3848	2,395	0,58160	0,9999
		C <sub>0</sub> 500 mg/dm <sup>3</sup>					
DY 142	23,45	13,01	0,0020	0,7436	23,26	0,00105	0,9892
DR 81	22,10	13,26	0,0022	0,8122	21,98	0,00106	0,9918
DB 74	23,65	8,845	0,0017	0,4449	23,26	0,00199	0,9942
<b>WĘGIEL BRUNATNY</b>		C <sub>0</sub> 50 mg/dm <sup>3</sup>					
DY 142	2,315	0,0565	0,0003	0,0018	2,300	0,19280	0,9996
DR 81	2,420	0,2194	0,0036	0,3783	2,419	0,14200	0,9999
DB 74	2,380	0,1663	0,0037	0,2725	2,380	0,12800	0,9998
		C <sub>0</sub> 500 mg/dm <sup>3</sup>					
DY 142	21,80	11,88	0,0023	0,822	21,79	0,00112	0,9912
DR 81	17,25	7,462	0,0013	0,3998	16,72	0,00186	0,9848
DB 74	15,50	2,783	0,0025	0,3416	15,41	0,01000	0,9994
<b>KOMPOST</b>		C <sub>0</sub> 50 mg/dm <sup>3</sup>					
DY 142	2,390	0,7055	0,0024	0,5647	2,379	0,02953	0,9986
DR 81	1,675	0,1346	-0,0009	0,0304	1,622	0,04259	0,9906
DB 74	2,155	0,7946	0,0017	0,4760	2,125	0,01956	0,9944
		C <sub>0</sub> 500 mg/dm <sup>3</sup>					
DY 142	12,75	7,686	0,0025	0,8287	12,75	0,00200	0,9946
DR 81	14,65	9,959	0,0017	0,8435	14,47	0,00099	0,9726
DB 74	15,40	8,773	0,0009	0,4077	14,47	0,00115	0,9466

Wraz ze wzrostem stężenia barwnika w roztworze obserwowano zmniejszenie szybkości procesu sorpcji, a wartości stałych w równaniu pseudo drugiego rzędu były o 1 lub 2 rzędy wielkości niższe. Również zmniejszenie dawki spowodowało obniżenie szybkości procesu oraz stałych szybkości reakcji  $k_2$  o 1 rząd dla wszystkich badanych barwników. Ponadto współczynniki  $R^2$  wyliczone z modelu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej wskazały na jej istotną rolę w procesie sorpcji. Wzrost stężenia początkowego spowodował wydłużenie czasu potrzebnego do uzyskania stanu równowagi dla barwników reaktywnych i kwasowych, a zmniejszenie dawki sorbentu dla dwóch barwników RB 19 i ABk 1.

Wyniki te wskazują również, że czas sorpcji barwników przez biolity i kompost ustalony na 24 godziny był wystarczający do osiągnięcia stanu równowagi w układach sorbent-barwnik.

### **6.5.7. Usuwanie barwników z rzeczywistych ścieków włókienniczych**

W celu określenia możliwości wykorzystania sorbentów organogenicznych na skalę przemysłową, przeprowadzono badania usuwania barwników ze ścieków rzeczywistych generowanych w zakładzie włókienniczym. Badania przeprowadzono dla trzech sorbentów: torfu, węgla brunatnego oraz kompostu.

#### **6.5.7.1. Materiał do badań**

Próbki ścieków uzyskano z zakładu włókienniczego produkującego i barwiącego tkaniny wełniane przeznaczone na płaszcze, garnitury i sukienki. Zawierały one pozostałości barwników podanych przez wytwórcę. Ze względu na kłopoty z pozyskaniem ścieków lub wód popłucznych generowanych przez zakłady farbiarskie otrzymane ścieki zawierały barwniki, nie będące przedmiotem poprzednich badań. W próbkach oznaczono pH i przewodność właściwą.

Ścieki charakteryzowały się następującymi parametrami:

- próbka 1 – ścieki po kąpieli farbiarskiej zawierającej barwniki Mordant Black 17, Mordant Black 11 oraz dwuchromian sodu: pH 5,34; przewodność 2493  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; Cr 183  $\text{mg}/\text{dm}^3$ ;  $\lambda$  (długość fali, przy której mierzono absorbancję) 587 nm,
- próbka 2 – ścieki po kąpieli farbiarskiej zawierającej barwnik Acid Blue 62: pH 5,54; przewodność 1096  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ;  $\lambda$  (długość fali, przy której mierzono absorbancję) 594 nm.

### 6.5.7.2. Metodyka badań

Do określenia skuteczności usuwania barwników z próbek ścieków wyliczono stopień usunięcia (retencji) barwników wyrażony wzorem:

$$R = \frac{A_0 - A_{eq}}{A_0} \cdot 100\% \quad (17)$$

gdzie:

R – stopień usunięcia barwnika ze ścieków (%),

$A_0$  – absorbancja promieniowania o odpowiedniej długości fali przechodzącego przez ściek,

$A_{eq}$  – absorbancja promieniowania o odpowiedniej długości fali przechodzącego przez ściek po sorpcji (w warunkach równowagowych).

W wyrażeniu na stopień usunięcia barwników ze ścieków wykorzystana została absorbancja zamiast stężenia. Zależność tę można zastosować jedynie w przypadku, gdy roztwór spełnia prawo Lamberta Beera (II prawo absorpcji), tzn. gdy absorbancja promieniowania przechodzącego przez roztwór jest proporcjonalna do stężenia.

Badania sorpcji ścieków przez biolity i kompost przeprowadzono metodą „batch” w temperaturze pokojowej. Warunki prowadzenia procesu przedstawiono w rozdziale 6.2.2. Stosunek fazy stałej do roztworu wynosił 1:10, 1:20, 1:50, 1:75, 1:100, 1:250 i 1:500, co oznaczało dawkę 100 g/dm<sup>3</sup>, 50 g/dm<sup>3</sup>, 20 g/dm<sup>3</sup>, 13,3 g/dm<sup>3</sup>, 10 g/dm<sup>3</sup>, 4 g/dm<sup>3</sup> i 2 g/dm<sup>3</sup>.

W celu określenia przy jakiej długości fali należy zmierzyć absorbancję wykonano skanowanie widma promieniowania elektromagnetycznego w zakresie widzialnym 400–780 nm, co 1 nm. Następnie wyznaczono długości fali, przy których zaobserwowano maksima absorbancji promieniowania (odpowiadają pochłanianiu promieniowania przez poszczególne barwniki zawarte w ściekach) i zmierzono absorbancję w próbkach ścieków i ścieków dwukrotnie rozcieńczonych. Dwukrotne obniżenie absorbancji świadczyło o tym, że badane ścieki spełniają prawo Lamberta-Beera. Na podstawie absorbancji zmierzonej po przejściu przez roztwór o stężeniu początkowym ( $A_0$ ) i roztwór po sorpcji ( $A_{eq}$ ) obliczono stopień usunięcia barwników.

### 6.5.7.3. Wyniki badań

W tabeli 6.20 przedstawiono stopień usunięcia barwników ze ścieków rzeczywistych na torfie, węgla brunatnym i kompoście przy różnych ich dawkach.

Na widmach zarejestrowanych dla próbek po sorpcji dla dawek sorbentów  $100 \text{ g/dm}^3$  –  $10 \text{ g/dm}^3$  nie zaobserwowano żadnych pików, co świadczyło o praktycznie całkowitym usunięciu barwników z badanych próbek ścieków. Barwniki przy tych dawkach sorbentów usuwane były z taką samą skutecznością. Różnice w skuteczności wiązania barwników były obserwowane dopiero przy dawce sorbentu  $4 \text{ g/dm}^3$ . Najlepszymi sorbentami były węgiel brunatny i torf podobnie jak w przypadku sorpcji barwników z roztworów modelowych. Obniżenie dawki do  $2 \text{ g/dm}^3$  spowodowało obniżenie stopnia retencji o 12,9% (węgiel brunatny) – 22,1% (kompost) barwników zawartych w próbce 1 i o 19,59% (węgiel brunatny) – 34,4% (kompost) barwnika w próbce 2.

Ponadto stwierdzono, że zarówno biolity jak i kompost w wyższym stopniu usuwały barwniki Mordant Black 17, Mordant Black 11 zawarte w próbce 1 niż Acid Blue 62 (próbka 2).

**Tabela 6.20.** Stopień usunięcia barwników (%) z próbek ścieków rzeczywistych

Sorbent	Ścieki	Dawka sorbentu ( $\text{g/dm}^3$ )						
		100	50	20	13,3	10	4	2
Torf	Próbka 1	100	100	100	100	100	91,2	78,5
	Próbka 2	100	100	100	100	100	79,6	52,2
Węgiel brunatny	Próbka 1	100	100	100	100	100	93,5	81,4
	Próbka 2	100	100	100	100	100	83,7	67,3
Kompost	Próbka 1	100	100	100	100	100	74,2	57,8
	Próbka 2	100	100	100	100	100	66,4	45,9

W roztworach po sorpcji zmierzono pH, którego wartości mieściły się w zakresie dopuszczalnych wartości dla ścieków odprowadzanych do wód i do ziemi (6,5–9,0), pomimo kwaśnego odczynu ścieków. W tabeli 6.21 przedstawiono wartości pH dla roztworów po sorpcji na torfie ze względu na zbliżone wartości pH zawiesin pozostałych sorbentów.

**Tabela 6.21.** Wartości pH w roztworach po sorpcji na torfie

Barwniki w ściekach	Barwniki wg CI	Dawka sorbentu (g/dm <sup>3</sup> )						
		100	50	20	13,3	10	4	2
Granat KKI - CHR ERN Czerń kw-chrom ET Dwuchromian sodu	Mordant Black 17 Mordant Black 11 Dwuchromian sodu	6,77	6,87	6,60	6,58	6,66	6,68	6,71
Błękit polfanylowy 2R	Acid Blue 62	7,72	7,83	7,76	7,79	7,85	7,88	7,89

Wyniki badań nad usuwaniem barwników ze ścieków generowanych w zakładach farbiarskich wskazują, że badane sorbenty charakteryzowały się wysoką skutecznością w ich usuwaniu, a dobre właściwości buforowe powodują, że mogą być używane w oczyszczaniu ścieków kwaśnych.

## Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań sorpcji 11 barwników syntetycznych na materiałach bogatych w materię organiczną stwierdzono, że:

1. Zdolności sorpcyjne badanych materiałów zależały zarówno od ich właściwości fizykochemicznych (powierzchni właściwej, pojemności wymiany kationów, porowatości, rodzaju powierzchniowych grup funkcyjnych,  $pH_{PZC}$ ), jak i od budowy barwników (charakteru kationowego/anionowego, obecności i ilości protonodonorowych i protonoakceptorowych grup funkcyjnych).

2. Spośród badanych sorbentów biolity charakteryzowały się wyższą zdolnością wiązania barwników (z wyjątkiem barwnika RBk 5) niż kompost.

3. Badane sorbenty charakteryzowały się wysoką pojemnością sorpcyjną w stosunku do barwników: RB 19, RB 81, RR 198, DY 142, DR 81, DB 74, ABk 1 i AG 16 w całym zakresie ich stężeń początkowych. Natomiast w zakresie niskich stężeń barwników w roztworach (1–50 mg/dm<sup>3</sup>) były one usuwane całkowicie w kontakcie z badanymi sorbentami.

4. Obecność protonodonorowych (–OH, –NH, –NH<sub>2</sub>) i protonoakceptorowych (–SO<sub>3</sub>H) grup w barwnikach sugeruje, że głównym mechanizmem wiązania barwników były wiązania wodorowe z powierzchniowymi grupami funkcyjnymi badanych sorbentów (–COOH, –OH), a także oddziaływania van der Waalsa. Barwniki kationowe (DY 142, AG 16) mogły być wiązane w wyniku wymiany jonowej z wymiennymi jonami, głównie Ca<sup>2+</sup>, lub oddziaływań elektrostatycznych. Sorpcja barwników (RB 19, RB 81, DR 81) poniżej punktu ładunku zerowego powierzchni sorbentów wskazuje na możliwość ich wiązania poprzez wiązania elektrostatyczne. Również obecność amorficznych tlenków żelaza w strukturze badanych sorbentów może powodować lokalne podwyższenie  $pH_{PZC}$  i wiązanie barwników anionowych poprzez oddziaływania elektrostatyczne.

5. Zmniejszeniu dawki sorbentów towarzyszył wzrost ich pojemności sorpcyjnej w stosunku do badanych barwników, szczególnie w zakresie niższych stężeń oraz obniżenie stopnia usunięcia barwników z roztworu.

6. Obecność substancji pomocniczych miał znaczny wpływ na przebieg procesu sorpcji, zarówno w zakresie niskich, jak i wysokich stężeń barwników w roztworach. Dodatek soli NaCl i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oraz kwasu CH<sub>3</sub>COOH spowodował wzrost pojemności sorpcyjnej torfu w stosunku do barwników RB 19, RB 81 i RBk 5.

7. Istotną rolę w procesie sorpcji barwników anionowych odgrywało pH roztworu początkowego poprzez modyfikację ładunku powierzchni sorbentów.

8. Sorpcję barwników w całym zakresie ich stężeń początkowych dobrze opisują izotermy Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza. Natomiast izoterma Freundlicha dobrze opisuje dane doświadczalne jedynie w zakresie niższych stężeń 1–150 mg/dm<sup>3</sup>, ponieważ dla większości układów sorbent-barwnik została osiągnięta maksymalna pojemność sorpcyjna materiału, co objawia się osiągnięciem plateau na krzywych sorpcji.

9. Szybkość procesu sorpcji barwników przebiegała zgodnie z równaniem pseudo-drugiego rzędu. W procesie wiązania barwników istotną rolę odgrywała dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa.

10. Szybkość procesu sorpcji zależała od stężenia barwnika w roztworze oraz dawki sorbentu i była proporcjonalna do dawki sorbentu i odwrotnie proporcjonalna do stężenia barwnika w roztworze.

11. Barwniki ze ścieków rzeczywistych, pochodzących z zakładu włókienniczego, usuwane były z bardzo wysoką skutecznością przez wszystkie zastosowane sorbenty, a wpływ dawki sorbentu był obserwowany dopiero przy 4 g/dm<sup>3</sup>.

12. Badane sorbenty mogą być wykorzystane również w usuwaniu barwników ze ścieków kwaśnych ze względu na ich wysoką pojemność buforową.

13. Wysoka skuteczność usuwania barwników przez badane biolity i kompost oraz ich niska cena powodują, że mogą one stanowić obiecujące sorbenty w procesach oczyszczania ścieków.

## Bibliografia

1. Abassi M., Asl N.R., *Removal of hazardous reactive blue19 dye from aqueous solutions by agricultural waste*, Journal of the Iranian Chemical Research, 2009, 2, 221–230.
2. Aguiar J.E., Cecilia J.A., Tavares P.A.S., Azevedo D.C.S., Rodríguez Castellón E., Lucena S.M.P., Silva Junior I.J. *Adsorption study of reactive dyes onto porous clay heterostructures*, Applied Clay Science, 2017, 135, 35–44.
3. Ahmad I., Akhtar M.J., Jadoon I.B.K., Imran M., Ali S., *Equilibrium modeling of cadmium biosorption from aqueous solution by compost*, Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(6), 5277–5284.
4. Akbari Binabaj M., Nowee S.M., Ramezani N., *Comparative study on adsorption of chromium(VI) from industrial wastewater onto nature-derived adsorbents (brown coal and zeolite)*, International Journal of Environmental Science and Technology, 2018, 15(7), 1509–1520.
5. Akar S.T., Gorgulu A., Kaynak Z., Anilan B., Akar T., *Biosorption of Reactive Blue 49 dye under batch and continuous mode using a mixed biosorbent of macro-fungus Agaricus bisporus and Thuja orientalis cones*, Chemical Engineering Journal, 2009, 148, 26–34.
6. Akar T., Tosun I., Kaynak Z., Ozkara E., Yeni O., Sahin E.N., Akar S.T., *An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace*, Journal of Hazardous Materials, 2009, 166, 1217–1225.
7. Al-Degs Y.S., El-Barghouthi M.I., El-Sheikh A.H., Walker G.M., *Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon*, Dyes and Pigments, 2008, 77, 16–23.
8. Alimohammadi Z., Younesi H., Bahramifar N., *Batch and Column Adsorption of Reactive Red 198 from Textile Industry Effluent by Microporous Activated Carbon Developed from Walnut Shells*, Waste and Biomass Valorization, 2016, 7, 1255–1270.
9. Allen S.J., McKay G., Porter J.F., *Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems*, Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 280, 322–333.
10. Anielak A.M., *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
11. Anielak A.M., *Wybrane zagadnienia z technologii ścieków przemysłowych: przewodnik do ćwiczeń laboratoryjnych*, Wydawnictwo Wyższej Szkoły Inżynierskiej, Koszalin, 1993.
12. Annadurai G., Lee J.F., *Equilibrium studies on the adsorption of acid dye into chitin*, Environmental Chemistry Letters, 2008, 6, 77–81.
13. Arami M., Limaee N.Y., Mahmoodi N.M., Tabrizi N.S., *Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull*, Journal of Hazardous Materials B135, 2006, 171–179.



14. Arfi R.B., Karoui S., Mougin K., Ghorbal A., *Adsorptive removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution by utilizing almond shell as bioadsorbent*, Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration, 2017, 2(1), artykuł 20.
15. Armagan B., Ozdemir O., Turan M., Celik M.S., *The removal of reactive azo dyes by natural and modified zeolites*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2003, 78, 725–732.
16. Asgher M., Bhatti H.N., *Evaluation of thermodynamics and effect of chemical treatments on sorption potential of Citrus waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions*, Ecological Engineering, 2012, 38, 79–85.
17. Atkins P.W., *Chemia fizyczna*, Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa, 2001.
18. Banat I.M., Nigam P., Singh D., Marchant R., *Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: A review*, Bioresource Technology, 1996, 58, 217–227.
19. Bednarek R., Dziadowiec H., Pokojska U., Prusinkiewicz Z., *Badania ekologiczno-gleboznawcze*, Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa 2004.
20. Belhachemi M., Addoun F., *Adsorption of congo red onto activated carbons having different surface properties: studies of kinetics and adsorption equilibrium*, Desalination and Water Treatment, 2012, 37, 122–129.
21. Bhagavathi Pushpa T., Vijayaraghavan J., Sardhar Basha S.J., Sekaran V., Vijayaraghavan K., Jegan J., *Investigation on removal of malachite green using EM based compost as adsorbent*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 118, 177–182.
22. Bhatt P., Vyas R.K., Pandit P., Sharma M., *Adsorption of Reactive Blue and Direct Red Dyes on Powdered Activated Carbon (PAC) - Equilibrium, Kinetics and Thermodynamic Studies*, Nature Environment and Pollution Technology, 2013, 12(3), 397–405.
23. Bielański A., *Chemia ogólna i nieorganiczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1977.
24. Bilińska L., Ledakowicz S., *Możliwości wykorzystania technik pogłębionego utleniania – AOP do oczyszczania ścieków włókienniczych (barwiarskich) w warunkach przemysłowych*, Informator Chemika Kolorysty, 2011, 17, 21–35.
25. Blaschke W. (red.), *Surowce mineralne świata: torf*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1980.
26. Bodzek M., Konieczny K., *Usuwanie zanieczyszczeń nieorganicznych ze środowiska wodnego metodami membranowymi*, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa 2011.
27. Bodzek M., *Przegląd możliwości wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2013, 16, 5–37.
28. Bodzek M., Konieczny K., *Application of membrane processes in water treatment – state of art*, Polish Journal of Environmental Studies, 2007, 16(2A), 154–159.

29. Bolewski A., Parachoniak W., *Petrografia*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1982.
30. Brdar M., Sciban M., Takaci A., Dosenovic T., *Comparison of two and three parameters adsorption isotherm for Cr(VI) onto Kraft lignin*, Chemical Engineering Journal, 2012, 183, 108–111.
31. Calvete T., Lima E.C., Cardoso N.F., Dias S.L.P., Pavan F.A., *Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution—Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies*, Chemical Engineering Journal, 2009, 155, 627–636.
32. Celekli A., Ilgun G., Bozkurt H., *Sorption equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of Reactive Red 120 on Chara contraria*, Chemical Engineering Journal, 2012, 191, 228–235.
33. Chieng H.I., Zehra T., Lim L.B.L., Priyantha N., Tennakoon D.T.B., *Sorption characteristics of peat of Brunei Darussalam IV: equilibrium, thermodynamics and kinetics of adsorption of methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution*, Environmental Earth Sciences, 2014, 72, 2263–2277.
34. Chieng H.I., Lim L.B.L., Priyantha N., Tennakoon D.T.B., *Sorption characteristics of peat of Brunei Darussalam III: equilibrium and kinetics studies on adsorption of Crystal Violet (CV)*, International Journal of Earth Sciences and Engineering, 2013, 6, 791–801.
35. Chigbundu E.C., Adebowale K.O., *Equilibrium and fractal-like kinetic studies of the sorption of acid and basic dyes onto watermelon shell (Citrullus vulgaris)*, Cellulose, 2017, 24(11), 4701–4714.
36. Choy K.K.H., Allen S.J., McKay G., *Multicomponent equilibrium studies for the adsorption of basic dyes from solution on lignite*, Adsorption, 2005, 11, 255–259.
37. Contreras E.G., Martinez B.E., Sepúlveda L.A., Palma C.L., *Kinetics of basic dye adsorption onto sphagnum magellanicum peat*, Adsorption Science and Technology, 2007, 25, 637–646.
38. Contreras E., Sepúlveda L., Palma C., *Valorization of Agroindustrial Wastes as Biosorbent for the Removal of Textile Dyes from Aqueous Solutions*, International Journal of Chemical Engineering, 2012, Article ID 679352, 9.
39. Cotton F.A., Wilkinson G., Gaus P.L., *Chemia nieorganiczna. Podstawy*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1995.
40. Crini G., Badot P.M., *Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature*, Progress in Polymer Science, 2008, 33, 399–447.
41. Crini G., Peindy H.N., Gimbert F., Robert C., *Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies*, Separation and Purification Technology, 2007, 53, 97–110.
42. Czajkowski W., *Toksykologiczne aspekty stosowania barwników w przemyśle włókienniczym*, Informator Chemika Kolorysty, 2007, 10, 12–23.

43. Dehviri M., Ghaneian M.T., Ebrahimi A., Jamshidi B., Mootab M., *Removal of reactive blue 19 dyes from textile wastewater by pomegranate seed powder: Isotherm and kinetic studies*, International Journal of Environmental Health Engineering, 2016, 5, 5.
44. Denardin da Rosa A.L., Carissimi E., Dotto G.L., Sander H., Feris L.A., *Biosorption of rhodamine B dye from dyeing stones effluents using the green microalgae Chlorella pyrenoidosa*, Journal of Cleaner Production, 2018, 198, 1302–1310.
45. Dolphen R., Sakkayawong N., Thiravetyan P., Nakbanpote W., *Adsorption of Reactive Red 141 from wastewater onto modified chitin*, Journal of Hazardous Materials, 2007, 145, 250–255.
46. Doulati Ardejani F., Badii Kh., Yousefi Limaee N., Shafaei S.Z., Mirhabibi A.R., *Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type*, Journal of Hazardous Materials, 2008, 151, 730–737.
47. Dremicheva E.S., *Studying the sorption kinetics on peat ions of iron(III) and copper(II) from wastewater*, Moscow University Chemistry Bulletin, 2017, 72(4), 196–199
48. Drozd J., Licznar M., Licznar S.E., Weber J., *Gleboznawstwo z elementami mineralogii i petrografii*, Wydawnictwo Akademii Rolniczej we Wrocławiu, Wrocław 1998.
49. Dubinin M.M., *The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces*, Chemical Reviews, 1960, 60, 235–241.
50. Duggan O., Allen S.J., *Study of the physical and chemical characteristics of a range of chemically treated, lignite based carbons*, Water Science and Technology, 1997, 35, 21–27.
51. Dulman V., Cucu-Man S.M., *Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust*, Journal of Hazardous Materials, 2009, 162, 1457–1464.
52. Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000r., ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej (Dz. Urz. UE L 327).
53. Eren E., Afsin B., *Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated bentonite surfaces*, Dyes and Pigments, 2008, 76, 220–225.
54. Errais E., Duplay J., Darragi F., M'Rabet I., Aubert A., Huber F., Morvan G., *Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters*, Desalination, 2011, 275, 74–81.
55. Fardjaoui N.E.H., El Berrichi F.Z., Ayari F., *Kaolin-issued zeolite A as efficient adsorbent for Bezanyl Yellow and Nylomine Green anionic dyes*, Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 243(1), 91–101.

56. Fernandes A.N., Almeida C.A.P., Menezes C.T.B., Debacher N.A., Sierra M.M.D., *Removal of methylene blue from aqueous solution by peat*, Journal of Hazardous Materials, 2007, 144, 412–419.
57. Foo K.Y., Hameed B.H., *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*, Chemical Engineering Journal, 2010, 156, 2–10.
58. Franus W., *Characterization of X-type zeolite prepared from coal fly ash*, Polish Journal of Environmental Studies, 2012, 21(2), 337–343.
59. Franus W., Dudek K., *Clay minerals and clinoptilolite from the variegated shales formation of the Skole Unit*, Polish Flysch Carpathians, Geologica Carpathica, 1999, 50, 23–24.
60. Franus M., Wdowin M., Bandura L., Franus W., *Removal of environmental pollutions using zeolites from fly ash: A review*, Fresenius Environmental Bulletin, 2015, 24, 854–866.
61. Franus W., Wdowin M., Franus M., *Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash*, Environmental Monitoring and Assessment, 2014, 186, 5721–5729.
62. Freundlich H.M.F., *Over the adsorption in solution*, Journal of Physical Chemistry, 1906, 57, 385–471.
63. Gabzdyl W., *Petrografia węgla*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1987.
64. Ghaneian M.T., Ehrampoush M.H., Sahlabadi F., Mootab M., Rezapour I., Jasemizad T., *Reactive Blue 19 Dye Adsorption Behavior on Jujube Stems Powder from Synthetic Textile Wastewater: Isotherm and Kinetic Adsorption Studies*, Journal of Community Health Research, 2014, 3(1), 67–78.
65. Ghaneian M.T., Jamshidi B., Dehvari M., Amrollahi M., *Pomegranate seed powder as a new biosorbent of reactive red 198 dye from aqueous solutions: adsorption equilibrium and kinetic studies*, Research on Chemical Intermediates, 2015, 41, 3223–3234.
66. Ghazi Mokri H.S., Modirshahla N., Behnajady M.A., Vahid B., *Adsorption of C.I. Acid Red 97 dye from aqueous solution onto walnut shell: kinetics, thermodynamics parameters, isotherms*, International Journal of Environmental Science and Technology, 2015, 12(4), 1401–1408.
67. Giles C.H., Smith D., Huitson A., *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical*, Journal of Colloid and Interface Science, 1974, 47, 755–765.
68. Gong R., Sun Y., Chen J., Liu H., Yang C., *Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull*, Dyes and Pigments, 2005, 67, 175–181.
69. Gulnaz O., Sahnurova A., Kama S., *Removal of Reactive Red 198 from aqueous solution by Potamogeton crispus*, Chemical Engineering Journal, 2011, 174, 579–585.
70. Gupta V.K., Suhas, *Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review*, Journal of Environmental Management, 2009, 90, 2313–2342.

71. Gurses A., Bayrakceken S., Doymus K., Gulaboglu M.S., *Adsorption of CTAB at lignite-aqueous solution interface*, Fuel Processing Technology, 1995, 45, 75–84.
72. Gurses A., Hassani A., Kiransan M., Acisli O., Karaca S., *Removal of methylene blue from aqueous solution using by untreated lignite as potential low-cost adsorbent: Kinetic, thermodynamic and equilibrium approach*, Journal of Water Process Engineering, 2014, 2, 10–21.
73. Halysh V., Sevastyanova O., Riazanova A.V., Pasalskiy B., Budnyak T., Lindstro M.E., Rartel M., *Walnut shells as a potential low-cost lignocellulosic sorbent for dyes and metal ions*, Cellulose, 2018, 25(8), 4729–4742.
74. Hameed B.H., Mahmoud D.K., Ahmad A.L., *Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (Citrus grandis) peel in a batch system*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 316, 78–84.
75. Hanzlik J., Jehlicka J., Sebek O., Weishauptova Z., Machovic V., *Multi-component adsorption of Ag(I), Cd(II) and Cu(II) by natural carbonaceous materials*, Water Research, 2004, 38, 2178–2184.
76. Hassani A., Vafaei F., Karaca S., Khataee A.R., *Adsorption of a cationic dye from aqueous solution using Turkish lignite: Kinetic, isotherm, thermodynamic studies and neural network modeling*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20, 2615–2624.
77. Heidrich Z., Witkowski A., *Urządzenia do oczyszczania ścieków: projektowanie, przykłady obliczeń*, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa 2005.
78. Hemmati F., Norouzbeigi R., Sarbisheh F., Shayesteh H., *Malachite green removal using modified sphagnum peat moss as a low-cost biosorbent: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 58, 482–489.
79. Hernández-Zamora M., Cristiani-Urbina E., Martínez-Jerónimo F., Perales-Vela H.V., Ponce-Noyola T., Montes-Horcasitas M.C., Cañizares-Villanueva R.O., *Bioremoval of the azo dye Congo Red by the microalga Chlorella vulgaris*, Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(14), 10811–10823.
80. Ho Y.S., Porter J.F., McKay G., *Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead. Single component systems*, Water, Air, and Soil Pollution, 2002, 141, 1–33.
81. Ho Y.S., McKay G., *The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat*, The Canadian Journal Of Chemical Engineering, 1998a, 76, 822–827.
82. Ho Y.S., McKay G., *Sorption of dye from aqueous solution by peat*, Chemical Engineering Journal, 1998b, 70, 115–124.
83. Ho Y.S., McKay G., *Pseudo-second order model for sorption processes*, Process Biochemistry, 1999, 34, 451–465.
84. Ho Y.S., McKay G., *Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents*, Process Biochemistry, 2003, 38, 1047–1061.

85. Hobbs N.B., *Mire morphology and the properties and behaviour of some British and foreign peats*, Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology, 1986, 19, 7–80.
86. Hunger K., *Toxicology and toxicological testing of colorants*, Review of Progress in Coloration and Related Topics, 2015, 35, 76–89.
87. Ignatowicz K., *Wykorzystanie niskonakładowych sorbentów do ograniczenia migracji pestycydów z mogilników do środowiska*, Inżynieria Ekologiczna, 2011, 25, 43–54.
88. Ignatowicz K., *Zastosowanie modeli matematycznych procesu sorpcji do opisu usuwania HCH na wermikompoście*, Rocznik Ochrona Środowiska, 2010, 12, 525–542.
89. Ijagbemi C.O., Baek M.H., Kim D.S., *Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions*, Journal of Hazardous Materials, 2009, 166, 538–546.
90. Ilnicki P., *Torfowiska i torf*, Wydawnictwo Akademii Rolniczej im. Augusta Cieszkowskiego w Poznaniu, Poznań 2002.
91. Ip A.W.M., Barford J.P., McKay G., *Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: Effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area*, Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 337, 32–38.
92. Isah U.A., Abdulraheem G., Bala S., Muhammad S., Abdullahi M., *Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of C.I. Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon*, International Biodeterioration & Biodegradation, 2015, 102, 265–273.
93. Ivanov A.A., Yudina N.V., Saveleva A.V., Sizova N.V., *Adsorption properties of modified peat toward organic compounds and heavy metals*, Solid Fuel Chemistry, 2013, 47, 288–291.
94. Janos P., Michalek P., Turek L., *Sorption of ionic dyes onto untreated low-rank coal - oxihumulite: A kinetic study*, Dyes and Pigments, 2007, 74, 363–370.
95. Janos P., Sedivy P., Ryznarova M., Grotschelova S., *Sorption of basic and acid dyes from aqueous solutions onto oxihumulite*, Chemosphere, 2005, 59, 881–886.
96. Jędrzak A., *Biologiczne przetwarzanie odpadów*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
97. Józwiak T., Filipkowska U., Rodziewicz J., Mielcarek A., Owczarkowska D., *Zastosowanie kompostu jako taniego sorbentu do usuwania barwników z roztworów wodnych*, Rocznik Ochrona Środowiska, 2013, 15, 2398–2411.
98. Karaca S., Gurses A., Bayrak R., *Investigation of applicability of the various adsorption models of methylene blue adsorption onto lignite/water interface*, Energy Conversion and Management, 2005, 46, 33–46.
99. Karaczun Z.M., Indeka L.G., *Ochrona środowiska*, Wydawnictwo Aries, Warszawa 1996.
100. Karmaker S., Sen T., Saha T.K., *Adsorption of reactive yellow 145 onto chitosan in aqueous solution: kinetic modeling and thermodynamic analysis*, Polymer Bulletin, 2015, 72(8), 1879–1897.

101. Kaya M., *Evaluation of a novel woody waste obtained from tea tree sawdust as an adsorbent for dye removal*, Wood Science and Technology, 2018, 52, 245–260.
102. Kesraoui-Ouki S., Cheeseman C.R., Perry R., *Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals' effluents*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1994, 59, 121–126.
103. Khamparia S., Jaspal D., *Adsorptive removal of Direct Red 81 dye from aqueous solution onto Argemone mexicana*, Sustainable Environment Research, 2016, 26, 117–123.
104. Khankhasaeva S.T., Dashinamzhiлова E.T., Badmaeva S.V., Bardamova A.L., *Adsorption of Triarylmethane Dye on Ca-Montmorillonite: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics*, Colloid Journal, 2018, 80(4), 453–458.
105. Kielcew N.W., *Podstawy techniki adsorpcyjnej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1980.
106. Kocasoy G., Guvener Z., *Efficiency of compost in the removal of heavy metals from the industrial wastewater*, Environmental Geology, 2009, 57, 291–296.
107. Kołoczek H., Chwastowski J., Żukowski W., *Peat and coconut fiber as biofilters for chromium adsorption from contaminated wastewaters*, Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(1), 527–534.
108. Kooch M.R.R., Dahri M.K., Lim L.B.L., Lim L.H., *Batch Adsorption Studies on the Removal of Acid Blue 25 from Aqueous Solution Using Azolla pinnata and Soya Bean Waste*, Arabian Journal for Science and Engineering, 2016, 41(7), 2453–2464.
109. Kowal A.L., Świdarska-Bróż M., *Oczyszczanie wody*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław 2000.
110. Kulkarni K., Bhogale G.M., Nalawade R., *Adsorptive removal of fluoride from water samples using Azospirillum biofertilizer and lignite*, Korean Journal of Chemical Engineering, 2018, 35(1), 153–163.
111. Kyzas G.Z., Lazaridis N.K., Mitropoulos A.Ch., *Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach*, Chemical Engineering Journal, 2012, 189–190, 148–159.
112. Kyzioł-Komosinska J., Rosik-Dulewska Cz., Dzieniszewska A., Pajak M., *Low-moor peats as biosorbents for removal of anionic dyes from water*, Fresenius Environmental Bulletin, 2018, 27, 6–20.
113. Kyzioł J., *Sorpcja i siła wiązania wybranych jonów metali ciężkich z substancją organiczną (na przykładzie torfów)*, Wydawca Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze 2002.
114. Kyzioł-Komosińska J., Dzieniszewska A., Krzyżewska I., *Zdolności sorpcyjne węgla brunatnego w stosunku do wybranych barwników kwasowych*, Przemysł Chemiczny, 2014b, 93/5, 657–661.

115. Kyzioł-Komosińska J., Kukułka L., *Wykorzystanie kopalin towarzyszących pokładom złóż węgla brunatnych do usuwania metali ciężkich z wód i ścieków*, Wydawca Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Prace i Studia, Zabrze 2008.
116. Kyzioł-Komosińska J., Pająk M., *Usuwanie barwników z wód i ścieków metodą sorpcji na neogeńskich ilach smektytowych*, Wydawca Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Prace i Studia, Zabrze 2012.
117. Kyzioł-Komosińska J., Rosik-Dulewska Cz., Franus M., Antoszczyszyn-Szpicka P., Czupioł J., Krzyżewska I., *Sorption capacities of natural and synthetic zeolites for Cu(II) ions*, Polish Journal of Environmental Studies, 2015, 24, 1111–1123.
118. Kyzioł-Komosińska J., Rosik-Dulewska Cz., Pająk M., Krzyżewska I., Dzieniszewska A., *Adsorption of anionic dyes onto natural, thermally and chemically modified smectite clays*, Polish Journal of Chemical Technology, 2014a, 16(4), 33–40.
119. Langmuir I., *The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids*, Journal of the American Chemical Society, 1916, 38, 2221–2295.
120. Lee S.J., Park J.H., Ahn Y.T., Chung J.W., *Comparison of Heavy Metal Adsorption by Peat Moss and Peat Moss-Derived Biochar Produced Under Different Carbonization Conditions*, Water, Air and Soil Pollution, 2015, 226(2), artykuł 9.
121. Lee V.K.C., Porter J.F., McKay G., *Modified design model for the adsorption of dye onto peat*, Food and Bioproducts Processing, 2001, 79, 21–26.
122. Li C., Zhong H., Wang S., Xue J., Zhang Z., *Removal of basic dye (methylene blue) from aqueous solution using zeolite synthesized from electrolytic manganese residue*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 23, 344–352.
123. Lim L.B.L., Priyantha N., Tennakoon D.T.B., Chieng H.I., Bandara C., *Sorption characteristics of peat of Brunei Darussalam I: Characterization of peat and adsorption equilibrium studies of methylene blue–peat interactions*, Ceylon Journal of Science (Physical Sciences), 2013, 17, 41–51.
124. Limousin G., Gaudet J.P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M., *Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement*, Applied Geochemistry, 2007, 22, 249–275.
125. Low K.S., Lee C.K., Tan B.F., *Quaternized wood as sorbent for Reactive Dyes*, Applied Biochemistry and Biotechnology, 2000, 87, 233–245.
126. Łomotowski J., Szpindor A., *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*, Wydawnictwo „Arkady”, Warszawa 1999.
127. Łydka K., *Petrologia skał osadowych*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1985.
128. Ma W., Tobin J.M., *Determination and modelling of effects of pH on peat biosorption of chromium, copper and cadmium*, Biochemical Engineering Journal, 2004, 18, 33–40.



129. Mafra M.R., Igarashi-Mafra L., Zuim D.R., Vasques E.C., Ferreira M.A., *Adsorption of Remazol Brilliant Blue on an orange peel adsorbent*, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2013, 30(3), 657–665.
130. Majewska-Nowak K., *Usuwanie barwników ze ścieków przemysłowych*, Ochrona Środowiska, 1986, 488/4, 17–22.
131. Maruszewski P., *Teoretyczne podstawy kolorystyki materiałów obuwniczych, odzieżowych i tworzyw sztucznych*, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2006.
132. McKay G., Hadi M., Samadi M.T., Rahmani A.R., Aminabad M.S., Nazemi F., *Adsorption of reactive dye from aqueous solutions by compost*, Desalination and Water Treatment, 2011, 28, 164–173.
133. McKay G., Porter J.F., Prasad G.R., *The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials*, Water, Air, and Soil Pollution, 1999, 114, 423–438.
134. Miłułka M. (red.), *Charakterystyka technologiczna przemysłu włókienniczego w Unii Europejskiej*, Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2003.
135. Mirzaei N., Ghaffari H.R., Sharafi K., Velayati A., Hoseindoosta G., Rezaei S., Mahvi A.H., Azari A., Dindarloob K., *Modified natural zeolite using ammonium quaternary based material for Acid red 18 removal from aqueous solution*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(4), 3151–3160.
136. Mohan D., Chander S., *Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite - A low cost sorbent*, Journal of Hazardous Materials, 2006, B137, 1545–1553.
137. Morais L.C., Freitas O.M., Goncalves E.P., Vasconcelos L.T., Gonzalez Beca C.G., *Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process*, Water Research, 1999, 33, 979–988.
138. Mubarak N.S.A., Jawad A.H., Nawawi W.I., *Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Reactive Red 120 dye adsorption by chitosan beads from aqueous solution*, Energy, Ecology and Environment, 2017, 2(1), 85–93.
139. Ochrona Środowiska 2017, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2017.
140. Olajire A., Giwa A.A., Bello I.A., *Competitive adsorption of dye species from aqueous solution onto melon husk in single and ternary dye systems*, International Journal of Environmental Science and Technology, 2015, 12(3), 939–950.
141. Ościk J., Adsorpcja, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1979.
142. Ozcan A., Oncu E.M., Ozcan A.S., *Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 277, 90–97.
143. Paderewski M.L., *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1999.
144. Pekar M., *Fluoride Anion Binding by Natural Lignite (South Moravian Deposit of Vienna Basin)*, Water, Air and Soil Pollution, 2009, 197(1-4), 303–312.

145. Petruzzelli G., Scatena M., Rosellini I., Pedron F., *The use of compost – red gypsum mixture as a low cost alternative adsorbent for lead*, Resources and Environment, 2015, 5(3), 90–96.
146. Pigoń K., Ruziewicz Z., *Chemia fizyczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1980.
147. Polat H., Molva M., Polat M., *Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite*, International Journal of Mineral Processing, 2006, 79, 264–273.
148. Priyantha N., Lim L.B.L., Tennakoon D.T.B., Liaw E.T.Z., Ing C.H., Liyandeniya A.B., *Biosorption of cationic dyes on breadfruit (Artocarpus altilis) peel and core*, Applied Water Science, 2018, 8(1), artykuł 37.
149. Pyłka-Gutowska E., *Ekologia z ochroną środowiska*, Wydawnictwo Oświata, Warszawa 1999.
150. Qi Y., Hoadley A.F.A., Chaffee A.L., Garnier G., *Characterisation of lignite as an industrial adsorbent*, Fuel, 2011, 90, 1567–1574.
151. Ramakrishna K.R., Viraraghavan T., *Dye removal using peat*, American Dyestuff Reporter, 1996, 85, 28–34.
152. Ramakrishna K.R., Viraraghavan T., *Dye removal using low cost adsorbents*, Water Science and Technology, 1997, 36, 189–196.
153. Ran Y., Lin Z., Wang X., Min Y., Sheng G., Fu J., *Sorption and desorption of 1,4-dichlorobenzene on peat*, Chinese Science Bulletin, 2000, 45(1), 47–52.
154. Robertson A.P., Leckie J.O., *Acid/base, copper binding and  $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^{+}$  exchange properties of a soil humic acid, an experimental and modeling study*, Environmental Science and Technology, 1999, 33, 786–795.
155. Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*, Bioresource Technology, 2001, 77, 247–255.
156. Ross G.J., Wang C., Extractable Al, Fe, Mn and Si, W: Carter M.R. (ed.), *Soil sampling and methods of analysis*, Canadian Society of Soil Science, Lewis Publishers, Boca Raton FL 1993, 239–246.
157. Rovani S., Fernandes A.N., Prola L.D.T., Lima E.C., Santos W.O., Adebayo M.A., *Removal of Cibacron Brilliant Yellow 3G-P dye from aqueous solutions by Brazilian peats as biosorbents*, Chemical Engineering Communications, 2014, 201, 1431–1458.
158. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury i Rozwoju z dnia 25 sierpnia 2015r. zmieniające rozporządzenie w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych (Dz. U. z 2015 r. poz. 1456).
159. Rusu L., Harja M., Simion A.I., Suteu D., Ciobanu G., Favier L., *Removal of Astrazone Blue from aqueous solutions onto brown peat*. Equilibrium and kinetics studies, Korean Journal of Chemical Engineering, 2014, 31, 1008–1015.
160. Safa Y., Bhatti H.N., *Kinetic and thermodynamic modeling for the removal of Direct Red-31 and Direct Orange-26 dyes from aqueous solutions by rice husk*, Desalination, 2011, 272, 313–322.

161. Sankar M., Sekaran G., Sadulla S., Ramasami T., *Removal of diazo and triphenylmethane dyes from aqueous solutions through an adsorption process*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1999, 74, 337–344.
162. Santos S.C.R., Boaventura R.A.R., *Adsorption of cationic and anionic azo dyes on sepiolite clay: Equilibrium and kinetic studies in batch mode*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(2), 1473–1483.
163. Sarbak Z., *Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2000.
164. Sepulveda-Cuevas L.A., Contreras-Villacura E.G., Palma-Tolosa C.L., *Magellan peat (Sphagnum magallanicum) as natural adsorbent of recalcitrant synthetic dyes*, Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 2008, 8, 31–43.
165. Sepulveda L., Troncoso F., Contreras E., Palma C., *Competitive adsorption of textile dyes using peat: adsorption equilibrium and kinetic studies in monosolute and bisolute systems*, Environmental Technology, 2008, 29, 947–957.
166. Shah G.M., Umm-e-aiman, Imran M., Bakhat H.F., Hammad H.M., Ahmad I., Rabbani F., Khan Z.U.H., *Kinetics and equilibrium study of lead bio-adsorption from contaminated water by compost and biogas residues*, International Journal of Environmental Science and Technology, 2018, 1-12. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1865-x>
167. Sivaraj R., Namasivayam C., Kadirvelu K., *Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions*, Waste Management, 2001, 21, 105–110.
168. Soares M.A.R., Marto S., Quina M.J., Gando-Ferreira L., Quinta-Ferreira R., *Evaluation of Eggshell-Rich Compost as Biosorbent for Removal of Pb(II) from Aqueous Solutions*, Water, Air, and Soil Pollution, 2016, 227:150.
169. Sohrabi N., Rasouli N., Karimi M., *Influence of Ultrasound on Adsorption of Direct Red 81 Dye onto Low Cost Activated Carbon: Kinetic and Thermodynamic Studies*, Journal of Scientific and Engineering Research, 2016, 3(5), 46–55.
170. Solecka M., Ledakowicz S., *Biologiczne procesy oczyszczania barwnych ścieków włókienniczych*, Biotechnologia, 2005, 2(69), 103–124.
171. Stevenson F.J., *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, John Wiley and Sons, Nowy Jork 1982.
172. Stiepanow B.I., *Podstawy chemii i technologii barwników organicznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1980.
173. Sun Q., Yang L., *The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle*, Water Research, 2003, 37, 1535–1544.
174. Suteu D., Zaharia C., Badeanu M., *Agriculture wastes used as sorbents for dyes removal from aqueous environments*, Scientific Papers USAMV, s. Agronomy, 2010, 53(1), 140–145.
175. Szymczyk P., Filipkowska U., Józwiak T., Kłodowska I., *Wykorzystanie biomasy glonów do usuwania barwy z roztworów wodnych*, Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska, 2014, 4, 881–894.

176. Tan I.A.W., Ahmad A.L., Hameed B.H., *Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon*, Journal of Hazardous Materials, 2009, 164, 473–482.
177. Tanjore S., Viraraghavan T., *Effect of oxygen on the adsorption of pentachlorophenol by peat from water*, Water, Air, and Soil Pollution, 1997, 100, 151–162.
178. Tanyildizi M.S., *Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull*, Chemical Engineering Journal, 2011, 168, 1234–1240.
179. Tiwari D.P., Singh S.K., Sharma N., *Sorption of methylene blue on treated agricultural adsorbents: equilibrium and kinetic studies*, Applied Water Science, 2015, 5, 81–88.
180. Toptas A., Demierege S., Ayan E.M., Yanik J., *Spent mushroom compost as biosorbent for dye biosorption*, Clean – Soil, Air, Water, 2014, 42, 1721–1728.
181. Tsui L.S., Roy W.R., Cole M.A., *Removal of dissolved textile dyes from wastewater by a compost sorbent*, Coloration Technology, 2003, 119, 14–18.
182. Uddin M.T., Rahman M.A., Rukanuzzaman M., Islam M.A., *A potential low cost adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solutions*, Applied Water Science, 2017, 7(6), 2831–2842.
183. Vaghetti J.C.P., Lima E.C., Royer B., da Cunha B.M., Cardoso N.F., Brasil J.L., Dias S.L.P., *Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions*, Journal of Hazardous Materials, 2009, 162, 270–280.
184. Vasanth Kumar K., Sivanesan S., *Sorption isotherm for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear methods*, Dyes and Pigments, 2007, 72, 130–133.
185. Venkata Mohan S., Sailaja P., Srimurali M., Karthikeyan J., *Color removal of monoazo acid dye from aqueous solution by adsorption and chemical coagulation*, Environmental and Engineering and Policy, 1999, 1, 149–154.
186. Venkata Mohan S., Chandrasekhar Rao N., Karthikeyan J., *Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study*, Journal of Hazardous Materials, 2002, 90, 189–204.
187. Vijaya Kumar G., Ramalingam P., Kim M.J., Yoo C., Dharmendra Kumar M., *Removal of acid dye (violet 54) and adsorption kinetics model of using musa spp. waste: A low-cost natural sorbent material*, Korean Journal of Chemical Engineering, 2010, 27, 1469–1475.
188. Viraraghavan T., Alfaro F.M., *Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite*, Journal of Hazardous Materials, 1998, 57, 59–70.
189. Wang S., Peng Y., *Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment*, Chemical Engineering Journal, 2010, 156, 11–24.
190. Wdowin M., Franus M., Panek R., Bandura L., Franus W., *The conversion technology of fly ash into zeolites*, Clean Technologies and Environmental Policy, 2014, 16, 1217–1223.

191. de Wilde T., Mertens J., Spanoghe P., Ryckeboer J., Jaeken P., Springael D., *Sorption kinetics and its effects on retention and leaching*, Chemosphere, 2008, 72, 509–516.
192. Yagub M.T., Sen T.K., Ang H.M., *Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of Methylene Blue adsorption by Pine Tree Leaves*, Water, Air and Soil Pollution, 2012, 223, 5267–5282.
193. Zaharia C., Suteu D., *Textile organic dyes – characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents – A critical review*, W: Puzyn T. (ed.) *Organic pollutants ten years after Stockholm Convention – environmental and analytical update*, InTech, 2012, 55–86.
194. Zhrebetsov S.I., Malysenko N.V., Bryukhovetskaya L.V., Lyrshchikov S.Yu., Ismagilov Z.R., *Sorption of copper cations from aqueous solutions by brown coals and humic acids*, Solid Fuel Chemistry, 2015, 49(5), 294–303.

## Streszczenie

Dużym problemem w ochronie środowiska wodno-glebowego są ścieki zawierające barwniki syntetyczne wytwarzane przez takie gałęzie przemysłu jak farbiarski, włókienniczy, kosmetyczny, papierniczy i skórzaný. Jedną z metod usuwania barwników jest ich adsorpcja na węglach aktywnych. Ze względu na wysokie koszty wytwarzania i regeneracji węgla aktywnego poszukuje się nowych materiałów sorpcyjnych, które byłyby łatwo dostępne, skuteczne oraz tanie.

W pracy określono możliwość wykorzystania trzech materiałów bogatych w materię organiczną, tj. torfu, węgla brunatnego i kompostu, do usuwania syntetycznych barwników anionowych i kationowych z wód i ścieków. Badania pojemności sorpcyjnej materiałów w stosunku do 11 barwników prowadzono w statycznych warunkach kontaktu faza stała-roztwór. Określono wpływ stężenia początkowego, dawki sorbentu i substancji pomocniczych na przebieg procesu sorpcji. Do interpretacji danych doświadczalnych zastosowano trzy modele sorpcji, Freundlicha, Langmuira oraz Dubinina-Raduszkiewicza, a parametry w równaniach izoterm oszacowano metodą regresji liniowej. Do opisu kinetyki procesu sorpcji wybrano równanie pseudo-pierwszego rzędu, równanie pseudo-drugiego rzędu oraz model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej.

Otrzymane wyniki wskazały, że biolity charakteryzowały się wyższą zdolnością wiązania barwników niż kompost. Wszystkie badane sorbenty wyróżniały się wysoką zdolnością wiązania barwników Reactive Blue 19, Reactive Blue 81, Reactive Red 198, Direct Yellow 142, Direct Red 81, Direct Blue 74, Acid Black 1 i Acid Green 16 w całym zakresie ich stężeń początkowych. Głównym mechanizmem wiązania barwników anionowych były wiązania wodorowe między protonodonorowymi ( $-OH$ ,  $-NH$ ,  $-NH_2$ ) i protonoakceptorowymi ( $-SO_3H$ ) grupami w barwnikach i powierzchniowymi grupami funkcyjnymi badanych sorbentów ( $-COOH$ ,  $-OH$ ), a także oddziaływania van der Waalsa. Barwniki kationowe mogły być wiązane również w wyniku wymiany jonowej z wymiennymi jonami, głównie  $Ca^{2+}$  lub oddziaływań elektrostatycznych. Sorpcję barwników w całym zakresie ich stężeń dobrze opisywały izotermy Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza, natomiast izoterma Freundlicha jedynie w zakresie niższych stężeń do  $150 \text{ mg/dm}^3$ . Szybkość procesu sorpcji barwników przebiegała zgodnie z równaniem pseudo-drugiego rzędu. W procesie wiązania barwników istotną rolę odgrywała dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa.

Wyniki badań wskazały, że badane materiały bogate w materię organiczną mogą być stosowane jako praktyczny, skuteczny i tani alternatywny sorbent do usuwania barwników z wód i ścieków.

## Abstract

A major problem in the protection of the soil and water environment are wastewaters containing synthetic dyes produced by such industries as dyeing, textile, cosmetics, paper and leather. One of the methods of removing dyes is their adsorption. Due to the high costs of production and regeneration of activated carbon, there is a growing interest in new sorption materials, which would be easily available, effective and cheap.

In the study the possibility of using three materials rich in organic matter, i.e. peat, lignite and compost, for removing synthetic anionic and cationic dyes from aqueous solutions and wastewater was investigated. Sorption capacity studies of organogenic materials in relation to 11 dyes were carried out in static contact conditions of the solid phase to the solution. The effect of initial concentration, sorbent dose and addition of auxiliary substances on the sorption process was determined. Three sorption models, Freundlich, Langmuir and Dubinin-Radushkevich, were used to interpret the experimental data, and the parameters in the isothermal equations were estimated by linear regression. To describe the kinetics of the sorption process the pseudo-first order equation, the pseudo-second order equation and the intraparticle diffusion model were selected.

The obtained results showed that the bioliths had a higher ability to bind dyes than compost. All tested materials were characterized by the high binding capacity of Reactive Blue 19, Reactive Blue 81, Reactive Red 198, Direct Yellow 142, Direct Red 81, Direct Blue 74, Acid Black 1 and Acid Green 16 in the whole range of their initial concentrations. The main mechanism of anionic dyes binding was hydrogen bonding between proton donor ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) and proton acceptor ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) groups in dyes and surface functional groups ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ) of the tested sorbents as well as van der Waals forces. The cationic dyes could be bound as a result of ion exchange with exchangeable ions, mainly  $\text{Ca}^{2+}$  or electrostatic interactions. The Langmuir and Dubinin-Radushkevich equations provided the best description of the sorption for whole range of initial concentrations, while the Freundlich isotherm well described the experimental data only in the range of lower concentrations up to  $150 \text{ mg/dm}^3$ . The rate of the dye sorption process proceeded according to the pseudo-second order equation. In the process of dye binding intraparticle diffusion played an important role.

The results of the study show that materials rich in organic matter can be used as a practical, effective and low-cost alternative sorbent for the removal of dyes from aqueous solutions and wastewater.





## Spis tabel

<b>Tabela 2.1.</b>	Skład chemiczny ścieków przemysłowych w zależności od stosowanych procesów produkcyjnych (Pyłka-Gutowska 1999) .....	14
<b>Tabela 2.2.</b>	Przykładowy skład ścieków z zakładu włókienniczego (Sheisser, Niemcy) przed oczyszczaniem (Mihułka 2003).....	16
<b>Tabela 2.3.</b>	Środki pomocnicze stosowane w procesie barwienia wyrobów z włókien celulozowych (Mihułka 2003) .....	18
<b>Tabela 3.1.</b>	Grupy chromoforowe i auksochromowe w barwnikach.....	20
<b>Tabela 3.2.</b>	Klasy barwników według układów chromoforowych .....	24
<b>Tabela 3.3.</b>	Zastosowanie wybranych barwników organicznych (Majewska-Nowak 1986; Stiepanow 1980) .....	27
<b>Tabela 4.1.</b>	Stopień utrwalenia i straty w ściekach dla różnych klas barwników (Zaharia, Suteu 2012) .....	38
<b>Tabela 5.1.</b>	Różnice między adsorpcją fizyczną i chemiczną (Pigoń, Ruziewicz 1980) .....	42
<b>Tabela 5.2.</b>	Liniowe formy izoterm adsorpcji .....	45
<b>Tabela 5.3.</b>	Skład humusowych węgla brunatnych i zawartość substancji organicznych (Bolewski, Parachoniak 1982) .....	64
<b>Tabela 6.1.</b>	Charakterystyka barwników reaktywnych .....	76
<b>Tabela 6.2.</b>	Charakterystyka barwników bezpośrednich .....	77
<b>Tabela 6.3.</b>	Charakterystyka barwników kwasowych .....	78
<b>Tabela 6.4.</b>	Właściwości barwników syntetycznych .....	79
<b>Tabela 6.5.</b>	Zawartość popiołu i skład chemiczny torfu, węgla brunatnego i kompostu .....	85
<b>Tabela 6.6.</b>	Całkowita zawartość żelaza i jego form .....	86
<b>Tabela 6.7.</b>	Właściwości fizyczne i fizykochemiczne sorbentów pochodzenia organicznego .....	87
<b>Tabela 6.8.</b>	Porównanie pojemności sorpcyjnych różnych sorbentów w stosunku do wybranych barwników .....	121
<b>Tabela 6.9.</b>	Stałe w równaniach izoterm sorpcji oraz współczynniki determinacji dla barwników reaktywnych.....	125
<b>Tabela 6.10.</b>	Stałe w równaniach izoterm sorpcji oraz współczynniki determinacji dla barwników bezpośrednich .....	129
<b>Tabela 6.11.</b>	Stałe w równaniach izoterm sorpcji oraz współczynniki determinacji dla barwników kwasowych.....	132
<b>Tabela 6.12.</b>	Stałe w równaniach izoterm sorpcji oraz współczynniki determinacji dla barwników reaktywnych przy dawce sorbentów równej 20 g/dm <sup>3</sup> .....	137

---

<b>Tabela 6.13.</b>	Stałe w równaniach izoterm sorpcji oraz współczynniki determinacji dla barwników bezpośrednich przy dawce sorbentów równej 20 g/dm <sup>3</sup> .....	140
<b>Tabela 6.14.</b>	Stałe w równaniach izoterm sorpcji oraz współczynniki determinacji dla barwników kwasowych przy dawce sorbentów równej 20 g/dm <sup>3</sup> .....	143
<b>Tabela 6.15.</b>	Stałe w równaniach izoterm sorpcji oraz współczynniki determinacji dla barwników reaktywnych z dodatkiem substancji pomocniczych na torfie dla dawki sorbentu 50 g/dm <sup>3</sup> .....	145
<b>Tabela 6.16.</b>	Stałe w równaniach izoterm sorpcji oraz współczynniki determinacji dla barwników kwasowych z dodatkiem substancji pomocniczych na torfie dla dawki sorbentu 50 g/dm <sup>3</sup> .....	147
<b>Tabela 6.17.</b>	Parametry kinetyczne dla sorpcji wybranych barwników na torfie oszacowane na podstawie równań pseudo-pierwszego, pseudo-drugiego rzędu oraz modelu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej ...	150
<b>Tabela 6.18.</b>	Wpływ stężenia początkowego i dawki sorbentu na wartości parametrów kinetycznych dla sorpcji wybranych barwników reaktywnych i kwasowych na torfie .....	154
<b>Tabela 6.19.</b>	Parametry kinetyczne dla sorpcji barwników bezpośrednich na torfie, węgla brunatnym i kompoście przy dwóch stężeniach początkowych .....	160
<b>Tabela 6.20.</b>	Stopień usunięcia barwników (%) z próbek ścieków rzeczywistych .....	163
<b>Tabela 6.21.</b>	Wartości pH w roztworach po sorpcji na torfie .....	164

## Spis rysunków

<b>Rys. 4.1.</b>	Metody oczyszczania ścieków (Anielak 2000) .....	31
<b>Rys. 5.1.</b>	Klasyfikacja izoterm adsorpcji substancji stałych z roztworów wg Gilesa i in. (Ościak 1979).....	46
<b>Rys. 5.2.</b>	Schematy oddziaływań van der Waalsa (Bielański 1977).....	50
<b>Rys. 5.3.</b>	Wiązania wodorowe między cząsteczkami wody i kwasu octowego (Pigoń, Ruziewicz 1980) .....	51
<b>Rys. 5.4.</b>	Model struktury kwasu huminowego (Stevenson 1982) .....	57
<b>Rys. 5.5.</b>	Zastosowanie torfów .....	58
<b>Rys. 6.1.</b>	Dyfraktogramy torfu i węgla brunatnego .....	85
<b>Rys. 6.2.</b>	Pojemność buforowa sorbentów organogenicznych.....	88
<b>Rys. 6.3.</b>	Doświadczalne izotermy sorpcji czterech barwników reaktywnych na torfie, węgla brunatnym i kompoście oraz stopień ich usunięcia z roztworu.....	89
<b>Rys. 6.4.</b>	Zależność wartości pH w roztworach równowagowych od stężenia barwników reaktywnych .....	92
<b>Rys. 6.5.</b>	Doświadczalne izotermy sorpcji trzech barwników bezpośrednich na torfie, węgla brunatnym i kompoście oraz stopień ich usunięcia z roztworu.....	94
<b>Rys. 6.6.</b>	Zależność wartości pH w roztworach równowagowych od stężenia barwników bezpośrednich .....	96
<b>Rys. 6.7.</b>	Widmo w świetle widzialnym roztworu barwnika DR 81 (Kzyżół-Komosińska, Pająk 2012) .....	97
<b>Rys. 6.8.</b>	Doświadczalne izotermy sorpcji barwników kwasowych na torfie, węgla brunatnym i kompoście oraz stopień ich usunięcia z roztworu.....	98
<b>Rys. 6.9.</b>	Zależność wartości pH w roztworach równowagowych od stężenia barwników kwasowych .....	99
<b>Rys. 6.10.</b>	Wiązanie barwników w wyniku oddziaływań elektrostatycznych .....	101
<b>Rys. 6.11.</b>	Wiązanie barwników w wyniku wymiany jonowej.....	101
<b>Rys. 6.12.</b>	Wiązanie barwników w wyniku wiązań wodorowych .....	102
<b>Rys. 6.13.</b>	Wiązanie barwników przez tlenowodorotlenki żelaza .....	102
<b>Rys. 6.14.</b>	Wpływ stężenia zawiesiny na pojemność sorpcyjną torfu w stosunku do barwników reaktywnych, pH w roztworach równowagowych oraz stopień usunięcia barwników z roztworów .....	104
<b>Rys. 6.15.</b>	Wpływ stężenia zawiesiny na pojemność sorpcyjną węgla brunatnego w stosunku do barwników reaktywnych, pH w roztworach równowagowych oraz stopień usunięcia barwników z roztworów .....	106

<b>Rys. 6.16.</b>	Wpływ stężenia zawiesiny na pojemność sorpcyjną kompostu w stosunku do barwników reaktywnych, pH w roztworach równowagowych oraz stopień usunięcia barwników z roztworów .....	107
<b>Rys. 6.17.</b>	Wpływ stężenia zawiesiny na pojemność sorpcyjną torfu w stosunku do barwników bezpośrednich, pH w roztworach równowagowych oraz stopień usunięcia barwników z roztworów .....	108
<b>Rys. 6.18.</b>	Wpływ stężenia zawiesiny na pojemność sorpcyjną węgla brunatnego w stosunku do barwników bezpośrednich, pH w roztworach równowagowych oraz stopień usunięcia barwników z roztworów .....	110
<b>Rys. 6.19.</b>	Wpływ stężenia zawiesiny na pojemność sorpcyjną kompostu w stosunku do barwników bezpośrednich, pH w roztworach równowagowych oraz stopień usunięcia barwników z roztworów .....	111
<b>Rys. 6.20.</b>	Wpływ stężenia zawiesiny na pojemność sorpcyjną torfu w stosunku do barwników kwasowych, pH w roztworach równowagowych oraz stopień usunięcia barwników z roztworów .....	113
<b>Rys. 6.21.</b>	Wpływ stężenia zawiesiny na pojemność sorpcyjną węgla brunatnego w stosunku do barwników kwasowych, pH w roztworach równowagowych oraz stopień usunięcia barwników z roztworów .....	114
<b>Rys. 6.22.</b>	Wpływ stężenia zawiesiny na pojemność sorpcyjną kompostu w stosunku do barwników kwasowych, pH w roztworach równowagowych oraz stopień usunięcia barwników z roztworów .....	116
<b>Rys. 6.23.</b>	Doświadczalne izotermy sorpcji barwników reaktywnych w obecności substancji pomocniczych NaCl, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> i CH <sub>3</sub> COOH na torfie oraz ich wpływ na pH w roztworach równowagowych .....	118
<b>Rys. 6.24.</b>	Doświadczalne izotermy sorpcji barwników kwasowych wraz z dodatkiem kwasu octowego na torfie oraz wartości pH w roztworach równowagowych .....	120
<b>Rys. 6.25.</b>	Linijowe izotermy sorpcji barwników reaktywnych na torfie .....	124
<b>Rys. 6.26.</b>	Izotermy sorpcji barwników bezpośrednich na torfie .....	128
<b>Rys. 6.27.</b>	Izotermy sorpcji barwników kwasowych na torfie .....	131
<b>Rys. 6.28.</b>	Porównanie danych doświadczalnych z izotermami sorpcji barwników reaktywnych i kwasowych na torfie przy dawce 50 g/dm <sup>3</sup> .....	135
<b>Rys. 6.29.</b>	Ilość zasorbowanych barwników DB 74, DY 142, AB 9, ABk 1, RB 81, RBk 5 na torfie w czasie .....	149
<b>Rys. 6.30.</b>	Kinetyka sorpcji barwników Reactive Black 5 i Reactive Blue 81 na torfie według równania pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu .....	151
<b>Rys. 6.31.</b>	Rola dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej w procesie wiązania wybranych barwników reaktywnych na torfie .....	151

- 
- Rys. 6.32.** Ilość zasorbowanych barwników reaktywnych i kwasowych na torfie przy stężeniach 50 i 250 mg/dm<sup>3</sup> oraz dawce 50 g/dm<sup>3</sup> w funkcji czasu ..... 152
- Rys. 6.33.** Kinetyka sorpcji barwników Reactive Blue 81 i Acid Black 1 na torfie według równania pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu przy dwóch stężeniach początkowych 50 mg/dm<sup>3</sup> i 250 mg/dm<sup>3</sup> i dawce sorbentu 50 g/dm<sup>3</sup> ..... 155
- Rys. 6.34.** Rola dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej w procesie wiązania barwnika Reactive Blue 81 i Acid Black 1 na torfie przy stężeniach barwnika 50 mg/dm<sup>3</sup> i 250 mg/dm<sup>3</sup> ..... 156
- Rys. 6.35.** Ilość zasorbowanych barwników reaktywnych i kwasowych na torfie przy dwóch dawkach sorbentu 50 g/dm<sup>3</sup> i 20 g/dm<sup>3</sup> w funkcji czasu ..... 157
- Rys. 6.36.** Zmiana pojemności sorpcyjnej biolitów i kompostu w stosunku do barwników bezpośrednich w czasie, przy dwóch stężeniach początkowych A – 50 mg/dm<sup>3</sup>, B – 500 mg/dm<sup>3</sup> ..... 158



**MONOGRAFIE KOMITETU INŻYNIERII ŚRODOWISKA  
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

- NR 1    MIKROORGANIZMY W KSZTAŁTOWANIU JAKOŚCI I UZDATNIANIU  
WÓD PODZIEMNYCH  
Krystyna Olańczuk-Neyman  
Gdańsk 2001
- NR 2    METODY OCENY I PODNOSZENIA NIEZAWODNOŚCI DZIAŁANIA  
KOMUNALNYCH SYSTEMÓW ZAOPATRZENIA W WODĘ  
Artur Wieczysty  
Kraków 2001
- NR 3    UTYLIZACJA ZUŻYTYCH JONITÓW DO REKULTYWACJI  
ZDEGRADOWANYCH UTWORÓW PIASZCZYSTYCH – BADANIA  
MODELOWE  
Mariola Chomczyńska  
Lublin 2001
- NR 4    POJEZIERZE ŁĘCZYŃSKO-WŁODAWSKIE PRZEKSZTAŁCENIE  
STRUKTURY EKOLOGICZNEJ KRAJOBRAZU I UWARUNKOWANIA  
ZAGOSPODAROWANIA PRZESTRZENNEGO  
Tadeusz J. Chmielewski  
Lublin 2001
- NR 5    DEGRADACJA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH ZAWARTYCH  
W ODCIEKACH Z WYSYPISK  
Joanna Surmacz-Górska  
Lublin 2001
- NR 6    POLICHLOROWANE DIBENZO(P)DIOKSYNY I DIBENZOFURANY –  
WŁAŚCIWOŚCI I ODDZIAŁYWANIE NA ŚRODOWISKO  
Zdzisław Kozak, Marzenna R. Dudzińska  
Lublin 2001
- NR 7    PESTYCYDY W ŚRODOWISKU I ICH OZNACZENIE METODĄ  
CHROMATOGRAFII GAZOWEJ  
Krystyna Pomorska  
Lublin 2001
- NR 8    ENERGETYCZNE ASPEKTY WYTWARZANIA OZONU DLA POTRZEB  
INŻYNIERII ŚRODOWISKA  
Janusz Ozonек  
Lublin 2002
- NR 9    INŻYNIERIA ŚRODOWISKA STAN OBECNY I PERSPEKTYWY  
ROZWOJU  
(MATERIAŁY NA KONGRES)  
Lublin 2002
- NR 10    I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA  
MATERIAŁY  
Lublin 2002



- NR 11 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA  
MATERIAŁY  
Lublin 2002
- NR 12 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA  
REPERATY PROBLEMOWE  
Lublin 2002
- NR 13 ANALIZA PROCESÓW WYTWARZANIA OZONU DLA POTRZEB  
OCHRONY ŚRODOWISKA  
Janusz Ozonek  
Lublin 2003
- NR 14 WYSTĘPOWANIE I PRZEMIANY POLICHLOROWANYCH  
DIBENZO-P-DIOKSYN I DIBENZOFURANÓW W UKŁADACH:  
OSADY ŚCIEKOWE – GLEBA  
Marzenna R. Dudzińska  
Lublin 2003
- NR 15 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA  
MATERIAŁY – SUPPLEMENT  
Lublin 2003
- NR 16 FILOZOFICZNE I SPOŁECZNE UWARUNKOWANIA  
ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU  
Artur Pawłowski  
Lublin 2003
- NR 17 INŻYNIERSKIE, PRZYRODNICZE I EKONOMICZNE  
UWARUNKOWANIA ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU  
Zdzisław Ciećko  
Lublin 2003
- NR 18 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA - INFORMATOR  
Anna Maria Anielak  
Lublin 2003
- NR 19 UTLENIANIE METANU W WARUNKACH BIOLOGICZNEJ  
REKULTYWACJI SKŁADOWISK KOMUNALNYCH PRZYWĘGŁOWEJ  
SKAŁY PŁONNEJ  
Witold Stępniewski  
Lublin 2003
- NR 20 SPECJACJA W OCHRONIE I INŻYNIERII ŚRODOWISKA  
Elżbieta Bezak-Mazur  
Lublin 2004
- NR 21 NEW MATERIALS AND TECHNOLOGIES FOR ENVIRONMENTAL  
ENGINEERING  
Part I. Syntheses and structure of ion exchange fibers  
Vladimir Soldatov, Lucjan Pawłowski, Aleksander Shunkevich, Henryk Wasąg  
Lublin 2004

- NR 22 V KONFERENCJA NAUKOWA  
MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE  
ŚRODOWISKA  
Gliwice 2004
- NR 23 HODOWLA SYNCHRONICZNA *CHLORELLA VULGARIS*  
W KONTROLI JAKOŚCI WÓD  
Anna Czaplicka-Kotas  
Kraków 2004
- NR 24 PROFESOR TOMASZ WINNICKI W NAUCE I ŻYCIU SPOŁECZNYM  
Lublin 2004
- NR 25 OCHRONA I INŻYNIERIA ŚRODOWISKA ZRÓWNOWAŻONY  
ROZWÓJ  
Szkoła Ochrony i Inżynierii Środowiska im. Walerego Goetla  
Kraków 2004
- NR 26 FILOZOFICZNE, SPOŁECZNE I EKONOMICZNE UWARUNKOWANIA  
ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU  
Artur Pawłowski  
Lublin 2004
- NR 26 SUPLEMENT  
PRZYRODNICZE UWARUNKOWANIA ZRÓWNOWAŻONEGO  
ROZWOJU  
Zdzisław Ciećko  
Lublin 2004
- NR 27 PATHWAYS OF POLLUTANTS AND MITIGATION STRATEGIES  
OF THEIR IMPACT ON THE ECOSYSTEMS  
Marzenna R. Dudzińska, Małgorzata Pawłowska  
Lublin 2004
- NR 28 PODSTAWY BEZPIECZEŃSTWA SYSTEMÓW ZAOPATRZENIA  
W WODĘ  
Janusz Rak  
Lublin 2005
- NR 29 TECHNOLOGICZNE PODSTAWY MODERNIZACJI MAŁYCH  
OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW  
Lech Dzienis  
Białystok 2005
- NR 30 XII OGÓLNOPOLSKA KONFERENCJA NAUKOWO-TECHNICZNA  
Z CYKLU PROBLEMY GOSPODARKI WODNO-ŚCIEKOWEJ  
W REGIONACH ROLNICZO-PRZEMYSŁOWYCH  
MATERIAŁY  
Lech Dzienis  
Białystok 2005

- NR 31 PROFESOR ANDRZEJ KRÓLIKOWSKI. JUBILEUSZ 50-LECIA PRACY ZAWODOWEJ, BADAWCZEJ I NAUKOWO-DYDAKTYCZNEJ. MATERIAŁY  
Izabela Bartkowska, Lech Dzienis  
Białystok 2005
- NR 32 II KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA MATERIAŁY, TOM I  
Lublin 2005
- NR 33 II KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA MATERIAŁY, TOM II  
Lublin 2005
- NR 34 DEVELOPMENT OF INSULATION WITH SPECIALLY DESIGNER PROPERTIES FOR BUILDING RENOVATION  
John Grunewald, Henryk Sobczuk  
Lublin 2005
- NR 35 OSADY POWSTAJĄCE W OBIEKTACH SYSTEMU KANALIZACJI DESZCZOWEJ  
A. Królikowski, K. Garbarczyk, J. Gwoździej-Mazur, A. Butarewicz  
Białystok 2005
- NR 36 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA  
Gliwice 2006
- NR 37 PODSTAWY MODELOWANIA SYSTEMÓW EKSPLOATACJI WODOCIĄGÓW I KANALIZACJI  
Sławczo Danczew  
Lublin 2006
- NR 38 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA INFORMATOR  
Anna Maria Anielak  
Lublin 2007
- NR 39 TIME DOMAIN REFLECTOMETRY METHOD IN ENVIRONMENTAL MEASUREMENTS  
Henryk Sobczuk, Rudolph Plagge  
Lublin 2007
- NR 41 ZINTEGROWANE SYSTEMY ZARZĄDZANIA ENERGIĄ W BUDYNKACH BIUROWYCH  
Jan Syposz, Piotr Jadwiszczak  
Lublin 2007
- NR 42 BADANIA DOŚWIADCZALNE W ROZWOJU TECHNOLOGII UZDATNIANIA WODY  
Marek M. Sozański, Peter M. Huck  
Lublin 2007
- NR 43 OCENA WPŁYWU ZABEZPIECZEŃ PRZECIWEROZYJNYCH NA WARUNKI WILGOTNOŚCIOWE W PROFILU GLEBOWYM  
Marcin K. Widomski  
Lublin 2007

- NR 44 PROGNOSTYCZNY MODEL URUCHAMIANIA BIOGENNYCH ZWIĄZKÓW AZOTU I FOSFORU W ERODOWANYCH GLABACH MAŁEJ ZLEWNI LESSOWEJ  
Piotr Gliński  
Lublin 2007
- NR 45 BADANIA POŁA CIEPLNEGO W HALACH OGRZEWANYCH PROMIENNIKAMI CERAMICZNYMI  
Edyta Dudkiewicz, Janusz Jeżowiecki  
Lublin 2007
- NR 46 VI ZJAZD KANALIZATORÓW POLSKICH POLKAN'07 MATERIAŁY  
M. Zawilski, G. Sakson, G. Mozolewska  
Lublin 2007
- NR 47 ENERGETYCZNE I PROCESOWE ASPEKTY PRODUKCJI I ZASTOSOWAŃ OZONU W TECHNICIE  
J. Ozonek, S. Fijałkowski  
Lublin 2007
- NR 48 OPTOELECTRONIC DIAGNOSTICS OF COMBUSTION PROCESSES. INSTRUMENTS METHODS OF APPLICATIONS.  
Waldemar Wójcik  
Lublin 2008
- NR 49 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA.  
Krystyna Konieczny, Michał Bodzek  
Gliwice 2008
- NR 50 WYBRANE ZAGADNIENIA Z MODELOWANIA MATEMATYCZNEGO PROCESU OSADU CZYNNEGO.  
Z. Dymaczewski  
Poznań 2008
- NR 51 ROZWÓJ ZRÓWNOWAŻONY – IDEA, FILOZOFIA, PRAKTYKA.  
A. Pawłowski  
Lublin 2008
- NR 52 ULTRASŁABA LUMINESCENCJA GLONÓW CHARACEAE JAKO METODA OCENY ŚRODOWISKA WODNEGO  
Anna Jaśkowska  
Lublin 2008
- NR 53 PODSTAWY REOLOGII I TRANSPORTU RUROWEGO ZAWIESIN I OSADÓW Z OCZYSZCZANIA WODY I ŚCIEKÓW  
Zbysław Dymaczewski, Joanna Jeż-Walkowiak, Adam Marlewski, Marek Sozański  
Poznań 2008
- NR 54 PRZYDATNOŚĆ WYBRANYCH BIOINDYKATORÓW DO OCENY EFEKTYWNOŚCI BIOREMEDIACJI GRUNTÓW ZANIECZYSZCZONYCH WĘGLOWODORAMI  
A. Małachowska-Jutcz, K. Miksch  
Gliwice 2008

- NR 55 MECHANIZMY TWORZENIA SIĘ I ROZPRZESTRZENIANIA  
ZWIĄZKÓW DIOKSYNOPOCHODNYCH W ŚRODOWISKU  
Jacek Czerwiński  
Lublin 2008
- NR 56 OGÓLNOPOLSKA KONFERENCJA NAUKOWA. INŻYNIERIA  
EKOLOGICZNA  
Hanna Obarska-Pempkowiak  
Lublin 2009
- NR 57 RETENCJA ZBIRONIKOWA I STEROWANIE DOPIŁYWEM ŚCIEKÓW  
DO OCZYSZCZALNI  
Daniel Słyś  
Lublin, 2009
- NR 58 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PIĘĆ LAT PO WSTĄPIENIU DO  
UNII EUROPEJSKIEJ TOM 1  
Janusz Ozonek, Małgorzata Pawłowska  
Lublin 2009
- NR 59 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PIĘĆ LAT PO WSTĄPIENIU DO  
UNII EUROPEJSKIEJ TOM 2  
Janusz Ozonek, Artur Pawłowski  
Lublin 2009
- NR 60 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PIĘĆ LAT PO WSTĄPIENIU DO  
UNII EUROPEJSKIEJ TOM 3  
Marzenna Dudzińska, Lucjan Pawłowski  
Lublin 2009
- NR 61 NOWE METODY REDUKCJI EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ I  
WYKORZYSTANIA PRODUKTÓW UBOCZNYCH OCZYSZCZALNI  
ŚCIEKÓW  
Hanna Obarska – Pempkowiak, Lucjan Pawłowski  
Lublin 2009
- NR 62 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W PRACY NAUKOWEJ  
PROF. DR HAB. INŻ. MICHAŁA BODZKA  
Krystyna Konieczny  
Gliwice 2009
- NR 63 MIKROBIOLOGICZNE METODY OGRANICZANIA EMISJI METANU  
ZE SKŁADOWISK ODPADÓW  
Małgorzata Pawłowska  
Lublin 2010
- NR 64 MICROORGANISMS IN THE ENVIRONMENT AND ENVIRONMENTAL  
ENGINEERING FROM ECOLOGY AND TECHNOLOGY  
Krystyna Olańczuk-Neyman, Hanna Mazur-Marzec  
Gdańsk- Gdynia 2010
- NR 65 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE  
ŚRODOWISKATOM 1  
Krystyna Konieczny  
Gliwice 2010

- NR 66 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA TOM 2  
Krystyna Koniczny  
Gliwice 2010
- NR 67 ENERGETYKA-DZIŚ I JUTRO  
Tomasz Cholewa, Alicja Siuta-Olcha  
Lublin 2010
- NR 68 HYDROLOGIA W INŻYNIERII I GOSPODARCE WODNEJ TOM 1  
Beniamin Więzik  
Warszawa 2010
- NR 69 HYDROLOGIA W INŻYNIERII I GOSPODARCE WODNEJ TOM 2  
Artur Magnuszewski  
Warszawa 2010
- NR 70 PROFESOR LUCJAN PAWŁOWSKI W DRODZE PRZEZ ŻYCIE  
Henryk Wasąg  
Lublin 2010
- NR 71 KOMPUTEROWE WSPOMAGANIE PROJEKTOWANIA  
Zbigniew Suchorab, Agnieszka Jedut, Grzegorz Łagód, Andrzej Raczkowski  
Lublin 2010
- NR 72 MODELOWANIE PRZEPIWÓW ORAZ TRANSPORTU I BIODEGRADACJI ZANIECZYSZCZEŃ  
Grzegorz Łagód, Zbigniew Suchorab, Marcin Widomski, Katarzyna Wróbel  
Lublin 2010
- NR 73 MODELOWANIE RUCHU WODY I TRANSPORT ZANIECZYSZCZEŃ W OŚRODKU POROWATYM  
Marcin Widomski, Dariusz Kowalski, Grzegorz Łagód  
Lublin 2010
- NR 74 MODELOWANIE SYSTEMU OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW  
Agnieszka Montusiewicz, Grzegorz Łagód, Adam Piotrowicz  
Lublin 2010
- NR 75 JĘZYKI PROGRAMOWANIA KOMPUTERÓW  
Grzegorz Łagód, Henryk Sobczuk, Zbigniew Suchorab  
Lublin 2010
- NR 76 SYSTEMY GRZEWCZE  
Tomasz Cholewa, Alicja Siuta-Olcha  
Lublin 2010
- NR 77 UKŁADY WENTYLACJI, KLIMATYZACJI I CHŁODNICTWA  
Andrzej Raczkowski, Sławomira Dumala, Mariusz Skwarczyński  
Lublin 2010
- NR 78 NITRYFIKACJA W PROCESACH OCZYSZCZANIA WYBRANYCH WÓD ODPADOWYCH I ŚCIEKÓW  
Joanna Surmacz-Górska  
Gliwice 2010

- NR 79    TECHNOLOGIE ENERGII ODNAWIALNEJ  
K. Nalewaj, J. Diatczyk, R. Jaroszyńska  
Lublin 2010
- NR 80    NOWOCZESNE TECHNOLOGIE PALIW I SPALANIA  
P. Komoda  
Lublin 2010
- NR 81    UKŁADY ELEKTRONICZNE W NOWOCZESNYCH TECHNOLOGIACH  
ENERGETYCZNYCH  
W. Surtel, P. Komoda  
Lublin 2010
- NR 82    INŻYNIERIA ELEKTRYCZNA I TECHNOLOGIE INFORMATYCZNE  
W UKŁADACH ENERGOELEKTRONICZNYCH W NOWOCZESNYCH  
TECHNOLOGIACH ENERGETYCZNYCH  
P. Kacejko, S. Adamek  
Lublin 2010
- NR 83    ENERGOOSZCZEDNY BUDYNEK  
M. Horyński  
Lublin 2010
- NR 84    SIECI KOMPUTEROWE  
K. Gromaszek, T. Ławicki  
Lublin 2010
- NR 85    ARCHITEKTURA KOMPUTERÓW I SYSTEMY GIER  
W. Surtel, P. Kisała  
Lublin 2010
- NR 86    ARCHITEKTURA KOMPUTERÓW I SYSTEMY OPERACYJNE  
W. Surtel, P. Kisała  
Lublin 2010
- NR 87    ZASTOSOWANIE ZJAWISKA KAWITACJI HYDRODYNAMICZNEJ  
W INŻYNIERII ŚRODOWISKA  
Janusz Ozonek  
Lublin 2010
- NR 88    NOWE METODY OPISU STRUKTURY SIECI WODOCIĄGOWYCH  
DO ROZWIĄZANIA PROBLEMÓW ZWIĄZANYCH Z ICH  
PROJEKTOWANIEM I EKSPLOATACJĄ  
Dariusz Kowalski  
Lublin 2010
- NR 89    JAKUB KAZIMIERZ SIEMEK- PROFESOR HONOROWY  
POLITECHNIKI LUBELSKIEJ  
Lublin 2010
- NR 90    TOMASZ WINNICKI- PROFESOR HONOROWY POLITECHNIKI  
LUBELSKIEJ  
Lublin 2010

- 
- NR 91 WYKORZYSTANIE WŁAŚCIWOŚCI ADSORPCYJNYCH  
MATERIAŁÓW ODPADOWYCH DO USUWANIA BARWNIKÓW  
Z ROZTWORÓW WODNYCH  
Urszula Filipkowska  
Lublin 2011
- NR 92 ZAAWANSOWANE METODY USUWANIA NATURALNYCH  
SUBSTANCJI  
M. Kabsch-Korbutowicz  
Lublin 2012
- NR 93 INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – STAN OBECNY I PERSPEKTYWY  
ROZOWJU  
Cz. Rosik-Dulewska, M. Kostecki  
Lublin 2011
- NR 94 BADANIA NAD ZWIĘKSZENIEM WYDAJNOŚCI BARWNIKOWYCH  
OGNIW SŁONECZNYCH  
A. Zdyb  
Lublin 2012
- NR 95 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE  
ŚRODOWISKA TOM 1  
K. Konieczny, I. Korus  
Gliwice 2012
- NR 96 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE  
ŚRODOWISKA TOM 2  
M. Bodzek, J. Pelczara  
Gliwice 2012
- NR 97 PROFESOR JANUARY BIEŃ CZTERDZIEŚCI LAT W DYDAKTYCE  
I NAUCE  
L. Pawłowski  
Lublin 2012
- NR 98 WSPÓLFERMENTACJA OSADÓW ŚCIEKOWYCH I WYBRANYCH  
KOSUBSTRATÓW JAKO METODA EFEKTYWNEJ BIOMETANIZACJI  
A. Montusiewicz  
Lublin 2012
- NR 99 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA. PRACE. TOM I  
M.R. Dudzińska, A. Pawłowski  
Lublin 2012
- NR 100 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA. PRACE. TOM II  
M.R. Dudzińska, A. Pawłowski  
Lublin 2012
- NR 101 KOMPOSTOWANIE KOMUNALNYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH JAKO  
FORMA RECYKLINGU ORGANICZNEGO  
D. Kulikowska  
Lublin 2012



- NR 102 ZASTOSOWANIE ZEOLITÓW WYTWORZONYCH Z POPIOŁÓW  
LOTNYCH DO USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ Z WODY I ŚCIEKÓW  
W. Franus  
Lublin 2012
- NR 103 BADANIA EKSPERYMENTALNE I TEORETYCZNE ZASOBNIKA  
CIEPŁEJ WODY ZE STRATYFIKACJĄ TERMICZNĄ  
WSPÓŁPRACUJĄCEGO Z INSTALACJĄ NISKOTEMPERATUROWĄ  
A. Siuta-Olcha  
Lublin 2012
- NR 104 WYBRANE MIKROZANIECZYSZCZENIA ORGANICZNE W WODACH  
I GLEBACH  
M. Włodarczyk-Makuła  
Lublin 2012
- NR 105 TOKSYCZNOŚĆ W PROCESIE BEZTLENOWEJ STABILIZACJI  
KOMUNNYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH  
Z. Sadecka  
Lublin 2013
- NR 106 PROCESY I EFEKTYWNOŚĆ USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ  
Z ODCIEKÓW ZE SKŁADOWISKA ODPADÓW KOMUNALNYCH  
W OCZYSZCZALNIACH HYDROFITOWYCH  
E. Wojciechowska  
Gdańsk 2013
- NR 107 ZASTOSOWANIE JONITÓW WŁÓKNISTYCH W PROCESACH  
DEZODORYZACJI I KONTROLI JAKOŚCI POWIETRZA  
H. Wasąg  
Lublin 2013
- NR 108 ROZKŁAD BIOMIMETYKÓW HORMONALNYCH ZA POMOCĄ  
ZAAWANSOWANYCH PROCESÓW UTLENIANIA  
E. Flis  
Gliwice 2013
- NR 109 DEGRADACJA PESTYCYDÓW WYBRANYMI METODAMI  
I. Skoczko  
Białystok 2013
- NR 110 WYKORZYSTANIE SYNTETYCZNYCH ŻYWIC JONOWYMIENNYCH  
W REKULTYWACJI TERENÓW ZDEGRADOWANYCH  
M. Chomczyńska  
Lublin 2013
- NR 111 COMPUTER AIDED DESIGNING – 3D MODELING  
G. Łagód, Z. Suchorab  
Lublin 2013
- NR 112 AEROZOLE W POWIETRZU WEWNĘTRZNYM: ŹRÓDŁA - POZIOMY -  
PROBLEMY  
M. Dudzińska  
Lublin 2013

- NR 113 SEPARACJA UCIAŹLIWYCH ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH Z WYKORZYSTANIEM TECHNIK MEMBRANOWYCH  
K. Majewska-Nowak  
Wrocław 2013
- NR 114 ŹRÓDŁA WĘGLA W PROCESACH BIOLOGICZNEGO USUWANIA AZOTU I FOSFORU  
W. Janczukowicz, J. Rodziewicz  
Lublin 2013
- NR 115 WSKAŹNIKI JAKOŚCIOWE SUBSTANCJI ORGANICZNEJ GLEB ZRÓŻNICOWANYM NAWOŻENIEM I ZMIANOWANIEM  
G. Żukowska  
Lublin 2013
- NR 116 ZANIECZYSZCZENIA A JAKOŚĆ POWIETRZA WEWNĘTRZNEGO W WYBRANYCH POMIESZCZENIACH  
B. Połednik  
Lublin 2013
- NR 117 BIOSURFACTANTS: GREEN SURFACTANTS  
G. Płaza  
Lublin 2014
- NR 118 MEMBRANES AND MEMBRANE PROCESSES IN ENVIRONMENTAL PROTECTION VOL. 1  
K Konieczny, I. Korus  
Lublin 2014
- NR 119 MEMBRANES AND MEMBRANE PROCESSES IN ENVIRONMENTAL PROTECTION VOL. II  
M. Bodzek, J. Pelczar  
Lublin 2014
- NR 120 ZASTOSOWANIE ZEOLITÓW DO SEPARACJI CO<sub>2</sub> I HG Z GAZÓW ODLOTOWYCH W PROCESACH WYCHWYTYWANIA I SKŁADOWANIA DITLENKU WĘGLA  
M. Wdowin  
Lublin 2015
- NR 121 WYKORZYSTANIE TUFÓW ZEOLITOWYCH W INŻYNIERII ŚRODOWISKA  
W. Franus, A. Pawłowski  
Lublin 2015
- NR 122 OBIĘG WYBRANYCH MAKROPIERWIĄSTKÓW I ZWIĄZKÓW BIOGENNYCH W SYSTEMIE RZECZNO - JEZIORNYM NA PRZYKŁADZIE GÓRNEJ PASŁĘKI  
J. Grochowska  
Lublin 2015
- NR 123 INCINERATION OF WASTE IN A ROTARY KILN  
J. W. Bujak  
Lublin 2015

- NR 124 PIENIĄDZE I ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ: BRAKUJĄCE OGNIWO  
Lublin 2016
- NR 125 OCENA ZRÓWNOWAŻONOŚCI SYSTEMÓW SOLARNYCH OPARTA  
NA ANALIZIE CYKLU ŻYCIA  
A. Żelazna  
Lublin 2016
- NR 126 NEW MATERIAL SOLUTIONS FOR PLASMA REACTOR  
S. Gnapowski  
Lublin 2017
- NR 127 SUSTAINABILITY OF COMPACTED CLAY LINERS AND SELECTED  
PROPERTIES OF CLAY  
M. Widomski  
Lublin 2016
- NR 128 DROGA PRZEZ ŻYCIE PROFESORA TADEUSZA PIECUCHA:  
70 ROCZNICA URODZIN 4.06.2016R.  
Lublin 2016
- NR 129 INFORMATOR INŻYNIERII ŚRODOWISKA  
A. Anielak, M. Cimochoicz-Rybicka  
Lublin 2016
- NR 130 METODY POMIARU GĘSTOŚCI STRUMIENIA CIEPŁA I STRAT  
CIEPŁA W BUDOWNICTWIE I CIEPŁOWNICTWIE  
K. Wojdyga  
Warszawa 2016
- NR 131 OKREŚLENIE POZIOMU AKTYWNOŚCI SZTUCZNEGO <sup>137</sup>CS  
I NATURLANEGO <sup>40</sup>K ORAZ WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH  
W GLEBACH, NIEKTÓRYCH ROŚLINACH I W OSADACH DENNYCH  
AKWENÓW WODNYCH NA OBSZARACH POLSKI POŁUDNIOWEJ  
A. Kubica  
Lublin 2016
- NR 132 UTYLIZACJA WYBRANYCH ODPADÓW W PRODUKCJI  
SPIEKANYCH KRUSZYW LEKKICH  
M. Franus  
Lublin 2016
- NR 133 ZASTOSOWANIE TECHNIKI REFLAKTOMETRII W DOMENIE CZASU  
DO OCENY STANU ZAWILGOCENIA PRZEGRÓD BUDOWLANYCH  
Z. Suchorab  
Lublin 2016
- NR 134 DEPOZYCJA PM10 PODCZAS OPADÓW ATMOSFERYCZNYCH  
T. Olszowski  
Lublin 2017
- NR 135 ZASTOSOWANIE ZEOLITÓW SYNTETYCZNYCH Z POPIOŁÓW  
LOTNYCH W INŻYNIERII ŚRODOWISKA  
W. Franus  
Lublin 2017

- NR 136 ZASTOSOWANIE ZEOLITÓW SYNTETYCZNYCH Z POPIOŁÓW  
LOTNYCH W INŻYNIERII ŚRODOWISKA  
G. Łagód  
Lublin 2017
- NR 137 ANALIZA OPADÓW ATMOSFERYCZNYCH DLA POTRZEB  
PROJEKTOWANIA SYSTEMÓW ODWODNIENIA  
P. Licznar  
Lublin 2018
- NR 138 METALE CIĘŻKIE W ODCIEKACH I ŚCIEKACH  
TECHNOLOGICZNYCH ZE SKŁADOWISK ODPADÓW  
KOMUNALNYCH W ASPEKCIE ZMIAN SPOSOBÓW ICH  
ZAGOSPODAROWANIA  
E. Kulbat  
Gdańsk 2018
- NR 139 EFEKTYWNOŚĆ EKONOMICZNA I ENERGETYCZNA  
W BUDOWNICTWIE JEDNORODZINNYM  
J. Danielewicz  
Lublin 2018
- NR 140 FOSFOR W INTERFAZIE WODA-OSADY DENNE JEZIOR  
ZMIENIONYCH ANTROPOGENICZNIE NA TLE WYBRANYCH  
FIZYKO-CHEMICZNYCH I MIKROBIOLOGICZNYCH CZYNNIKÓW  
ŚRODOWISKOWYCH KSZTAŁTUJĄCYCH PROCESY JEGO  
WYMIANY POMIĘDZY OSADAMI A WODĄ  
R. Augustyniak  
Lublin 2018
- NR 141 BAKTERIOCENOZA PŁYTKIEGO LITORALU ZATOKI PUCKIEJ  
W REJONIE WYSTĘPOWANIA PODMORSKIEGO DRENAŻU WÓD  
PODZIEMNYCH  
K. Jankowska  
Gdańsk 2018
- NR 142 ZDOLNOŚCI SORPCYJNE WYBRANYCH SUBSTANCJI BOGATYCH  
W MATERIEŃ ORGANICZNĄ W STOSUNKU DO BARWNIKÓW  
Agnieszka Dzieniszewska, Joanna Kyzioł-Komosińska  
Zabrze 2018



