

# Skuteczność adsorpcji barwników azowych na popiołach lotnych ze spalania węgla kamiennego

## Effectiveness of azo dyes adsorption on fly ash from coal combustion

Małgorzata Jędrzejczak, Katarzyna Golińska\*

**Słowa kluczowe:** barwniki azowe, popioły lotne, węgiel aktywny, adsorpcja

### Streszczenie

Celem pracy była analiza procesu adsorpcji wybranych barwników azowych na popiołach lotnych, pochodzących ze spalania węgla kamiennego, oraz porównanie efektywności tego procesu z usuwaniem barwników z roztworów wodnych za pomocą najpopularniejszego adsorbentu – węgla aktywnego. Sprawdzono wpływ dawki adsorbentu oraz wpływ liczby grup sulfonowych, obecnych w cząsteczce barwnika, na stopień dekoloryzacji roztworu. Ustalono rzędowość oraz kinetykę reakcji adsorpcji.

**Keywords:** azo dyes, fly ash, activated carbon, adsorption

### Summary

The aim of the study was to analyze the adsorption process of selected azo dyes on fly ash from coal combustion, and to compare the effectiveness of this process with the removal of dyes from aqueous solutions using the most popular adsorbent - activated carbon. The influence of the adsorbent dose and the influence of the number of sulfonic groups present in the dye molecule on the degree of solution decolorization were tested. The order and kinetics of the adsorption reaction were also established.

## 1. Wprowadzenie

Barwniki azowe stanowią największą grupę (około 60-70%) barwników syntetycznych, stosowanych do barwienia żywności, kosmetyków, tworzyw, tekstyliów, do produkcji farb oraz w medycynie. Wytwarzane są w pełnej palecie barw, jednak najbardziej rozpowszechnione są barwniki żółte i czerwone. Dostępnych jest ponad 10 000 barwników, a ich produkcja przekracza ponad  $7 \times 10^5$  ton rocznie [19]. Do uzyskania intensywnej barwy potrzebna jest niewielka ilość barwnika, dlatego też uważa się, że stosowane powszechnie ilości tych substancji, zarówno w produktach spożywczych jak i tekstylnych, nie mają negatywnego wpływu na zdrowie człowieka. Jednakże złożona budowa barwników azowych, w tym charakterystyczne podwójne wiązanie między cząsteczkami azotu (nie występujące w naturalnych związkach), nadają barwnikom dużą odporność na różnorodne czynniki fizyczne, chemiczne i biologiczne, przez co stają się one trudno rozkładalne i ciężko je usunąć ze środowiska. Duże ładunki barwników zawierają ścieki z farbiarni, w których podczas procesu barwienia część barwników nie ulega związaniu z barwionym materiałem (od 2 do nawet 50%) i trafia wraz ze ściekami do środowiska, zanieczyszczając wody powierzchniowe [8,12]. Nawet niewielkie ilości barwników nadają wodzie intensywne zabarwienie, blokując dostęp światła dla autotrofów i hamując dyfuzję tlenu w środowisku wodnym [2, 7, 10]. Dodatkowo powstające w procesach degradacji produkty szkodliwe (metale ciężkie oraz aminy aromatyczne) mogą mieć właściwości mutagenne i kancerogenne [3].

W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat przedstawiono wiele metod usuwania barwników ze ścieków [14]. Metody te mogą być podzielone na trzy kategorie: biologiczne, chemiczne i fizyczne. Często

z powodu wysokich kosztów i problemu utylizacji powstałych podczas procesu odpadów, wiele z konwencjonalnych metod usuwania barwników ze ścieków nie może być stosowana na dużą skalę [9].

Adsorpcja w fazie ciekłej jest jedną z najbardziej popularnych metod usuwania zanieczyszczeń barwnych ze ścieków, dająca wysokiej jakości odpływ. Najpowszechniej stosowanym i najbardziej efektywnym adsorbentem jest węgiel aktywny. Charakteryzuje się rozwiniętą porowatością i związaną z nią dużą powierzchnią zewnętrzną, dzięki czemu ma znaczną zdolność do adsorbowania cząsteczek z fazy gazowej lub ciekłej.

Dekoloryzacja roztworu barwnika przez sorbenty, to efekt dwóch procesów: adsorpcji i wymiany jonowej. Wpływa na nie wiele czynników fizyko-chemicznych takich jak: wzajemne oddziaływanie między adsorbentem i adsorbentem, powierzchnia adsorbentu, struktura porów, wpływ jonów oraz innych cząsteczek, pH, temperatura oraz czas kontaktu [19]. Proces jest szczególnie atrakcyjny, gdy wykorzystywany adsorbent jest tani i łatwo dostępny. W ostatnich latach wiele badań poświęcono niekonwencjonalnym oraz niedrogim materiałom, które mogą być zastosowane jako tańsze od węgla aktywnego sorbenty w usuwaniu barwników ze ścieków [4].

Popiół lotny jest jednym z odpadów produkcyjnych ze spalania różnego rodzaju paliw kopalnych (szczególnie węgla kamiennego i brunatnego), powstających w ogromnych ilościach w elektrowniach i elektrociepłowniach. W 2005 r. roczna światowa produkcja popiołów lotnych wyniosła 500 milionów ton, z czego tylko 16% wykorzystano w budownictwie [23]. Istnieje zatem potrzeba większego, gospodarczego wykorzystania tego odpadu. Obecnie popioły nadal

\* dr Małgorzata Jędrzejczak, adiunkt na Wydziale Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska Politechniki Łódzkiej. Pracownik Instytutu Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych, e-mail: malgorzata.jedrzejczak@p.lodz.pl, ORCID 0000-0001-9372-4769

mgr inż. Katarzyna Golińska, absolwentka Wydziału Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska Politechniki Łódzkiej

wykorzystuje się w przemyśle materiałów budowlanych do produkcji cementu [25], jednakże szczególną uwagę zwraca się na sorpcyjne właściwości popiołów, które mogą służyć jako adsorbenty usuwające zanieczyszczenia. Poszczególne składniki popiołów lotnych powodują występowanie różnych grup funkcyjnych na ich powierzchni, które adsorbują różne zanieczyszczenia obecne w wodzie: barwniki, pestycydy, metale toksyczne, fosfor [13].

Właściwości fizykochemiczne popiołu, takie jak: gęstość nasypowa, wielkość cząstek, porowatość, zdolność zatrzymywania wody oraz duża powierzchnia kontaktu sprawiają, że jest on doskonałym adsorbentem [1]. Popioły lotne mogą również być przekształcane w zeolity, krystaliczne glinokrzemiany o bardzo rozwiniętej porowatej powierzchni [17]. Głębokie kanały w zeolitach mają ładunek ujemny, dlatego doskonale nadają się do reakcji kationowej wymiany jonowej. Zeolity są również stosowane do adsorpcji niektórych gazów oraz adsorpcji wody bez uwalniania jakichkolwiek substancji chemicznych.

Popioły lotne stosuje się jako adsorbent bardzo różnorodnych związków chemicznych. Jednym z zastosowań tego materiału mogą być filtry suche do odsiarczania gazów odlotowych [5]. Dodatkowo pozostałości niespalonego węgla (2-12% masy), zwykle znajdujące się na powierzchni cząstek popiołu, mogą zostać przekształcone w procesie zgazowywania w węgiel aktywny. Taki popiół, po aktywacji, posiada zdolność usuwania z gazów odlotowych nie tylko tlenków siarki, ale także tlenków azotu oraz oparów rtęci [20].

Oprócz adsorpcji gazów nieorganicznych, podjęto również próby usuwania za pomocą popiołów lotnych gazów substancji organicznych. Stwierdzono, że półprodukty otrzymane po procesie agregacji i aktywacji termicznej popiołu można wykorzystać do usuwania takich substancji jak toluen, *m*-xylene, czy węglowodory aromatyczne [16]. Różnorodne związki organiczne, takie jak fenole, pestycydy, alkohole, ketony, mogą być usuwane przez popioły lotne również z roztworów wodnych. Podejmowano również próby adsorpcji na popiołach lotnych jonów metali ciężkich [1, 23]. Niejednokrotnie pojemność adsorpcyjna cząstek popiołu względem metali była porównywalna do pojemności węgla aktywnego [21].

W ostatnich latach przeprowadzono również badania dotyczące skuteczności adsorpcji barwników na różnych rodzajach popiołów. W swojej publikacji Filipkowska i in. (2011) porównywali właściwości adsorpcyjne popiołów pochodzących ze spalania osadów ściekowych oraz ze spalania węgla kamiennego z elektrociepłowni wobec anionowego barwnika azowego Reactive Black 5 i kationowego barwnika zasadowego Basic Green 4 [8]. Badania wykazały dużo lepszą adsorpcję barwnika zasadowego niż barwnika azowego (o czym świadczyły wyższe wartości pojemności adsorpcyjnej). Zaobserwowano także wpływ odczynu na stopień dekoloryzacji. Popioły lotne z elektrociepłowni wykazały dużo większą pojemność adsorpcyjną niż popioły pochodzące z oczyszczalni ścieków.

Badania nad stopniem dekoloryzacji barwników na popiele prowadzono również dla barwników reaktywnych oraz barwników kwasowych [22]. Stwierdzono, że ilość zaadsorbowanych barwników kwasowych była znacznie większa niż barwników reaktywnych. Prowadzono również badania nad wpływem odczynu, stężenia barwnika, rozmiaru cząstek popiołu oraz temperatury roztworu na przebieg adsorpcji sulfonowych barwników reaktywnych na popiołach lotnych [6]. Największy stopień usunięcia barwnika uzyskano podczas adsorpcji na popiele o najmniejszych średnicach dla barwnika diazowego Reactive Yellow 84.

W niniejszej pracy przeprowadzono analizę procesu adsorpcji sulfonowych barwników monoazowych Acid Orange 12 (AO12) i Acid Orange 14 (AO14) na popiołach lotnych, pochodzących ze spalania węgla kamiennego, oraz porównano efektywność tego procesu z adsorpcją na węglu aktywnym. Zbadano wpływ budowy cząsteczki barwnika (jedna lub dwie grupy sulfonowe) oraz dawki adsorbentu na stopień dekoloryzacji roztworu. Przeanalizowano również kinetykę reakcji adsorpcji.

## 2. Część eksperymentalna

### 2.1. Materiały i metodyka badań

#### Barwniki syntetyczne

W badaniu użyte zostały dwa barwniki zsyntetyzowane w laboratorium Instytutu Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej, odpowiedniki produktów handlowych o następujących nazwach:

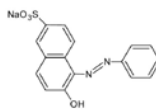
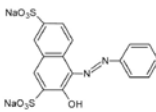
- Acid Orange 12 (AO12) C.I. 15970, o czystości analitycznej 94,40%,
- Acid Orange 14 (AO14) C.I. 16100, o czystości analitycznej 89,83%.

Podczas sporządzania roztworu do badań o stężeniu 100  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$  uwzględniano czystość barwników, przygotowując odpowiednie dawki.

Wykorzystane barwniki azowe mają w swojej strukturze grupy sulfonowe – barwnik Acid Orange 12 jedną grupę, a barwnik Acid Orange 14 dwie grupy sulfonowe  $\text{SO}_3^-$ . Obecność grupy sulfonowej w cząsteczce barwnika, umożliwia rozpuszczalność w wodzie oraz nadaje jej kwasowy charakter. Budowa oraz właściwości barwników podane zostały w tab. 1.

Tabela 1. Charakterystyka badanych barwników azowych ( $\epsilon$  – molowy współczynnik ekstynkcji)

Table 1. Characteristics of the studied azo dyes ( $\epsilon$  – molar extinction coefficient)

Symbol	Wzór strukturalny	Masa molowa [g/mol]	Czystość [%]	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\epsilon$ [ $\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$ ]
Acid Orange 12 C.I. 15970		350	94,4	482	18600
Acid Orange 14 C.I. 16100		452	89,83	491	18900

#### Adsorbenty

W badaniu zastosowano następujące adsorbenty:

- a. węgiel aktywny granulowany – firmy Chempur, rozmiary cząstek 1-4 mm; w celu zwiększenia właściwości adsorpcyjnych węgiel rozdrobniono w młynku i przesiano przez sito analityczne, uzyskując materiał sorpcyjny o wielkości cząstek poniżej 0,2 mm.
- b. popioły lotne – popioły pochodziły ze spalania węgla kamiennego w Elektrociepłowni EC-4 Dalkia Łódź S.A.

#### Wykreślenie widm barwników

W celu określenia długości fali światła dla maksymalnej absorpcji  $\lambda_{\text{max}}$  wykreślono widma barwników w roztworach o stężeniu 100  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$  za pomocą Spektrofotometru Hitachi UV-Vis U2800 w zakresie długości fali od 280 nm do 650 nm. Otrzymane widma barwników Acid Orange 12 i Acid Orange 14 porównano, dokonując normalizacji widm względem maksymalnej wartości absorbancji.

#### Dobór dawki adsorbentów

W badaniach wstępnych ustalono 4 dawki węgla aktywnego: 0,05 g, 0,10 g, 0,15 g oraz 0,20 g na 250  $\text{cm}^3$  roztworu barwnika (stężenia odpowiednio 0,2; 0,4; 0,6 oraz 0,8  $\text{g}/\text{dm}^3$ ). Przeprowadzając badania

z wykorzystaniem popiołu przy ustalonych dawkach jak dla węgla aktywnego, nie uzyskano widocznego stopnia usunięcia barwników. Dlatego też dawki te zwiększono 10 – krotnie i ustalono na 0,5 g, 1,0 g, 1,5 g oraz 2,0 g (stężenia 2,0; 4,0; 6,0 i 8 g/dm<sup>3</sup>).

### Adsorpcja barwników azowych na adsorbentach

Do 4 zlewek o objętości 0,5 dm<sup>3</sup>, zawierających odpowiednie naważki adsorbentu, dodano 0,25 dm<sup>3</sup> roztworu barwnika o stężeniu 100 μmol/dm<sup>3</sup> i umieszczono na mieszadle magnetycznym.

Po czasie t<sub>1</sub> = 5 minut ze zlewek do probówek wirowniczych pobrano po 7 cm<sup>3</sup> roztworu. Próbkę odwirowano (5000 obr./min., 5 min.), pobrano ok. 5 cm<sup>3</sup> supernatantu, a następnie mierzono absorbancję przy λ<sub>max</sub>. W celu wyeliminowania wpływu ewentualnej mętności próbki (wynikającej z obecności adsorbentu), mierzono również wartość absorbancji przy długości fali 600 nm, dla której absorbancja czystego barwnika wynosiła 0. Pobór, odwirowanie i pomiar absorbancji próbek został powtórzony dla czasu 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h oraz 24 h kontaktu barwnika z adsorbentem.

Otrzymane wyniki są średnią trzech niezależnych powtórzeń.

## 2.2. Opracowanie wyników

### Określenie stopnia usunięcia barwników

Stopień dekoloryzacji roztworu barwnika obliczono ze wzoru:

$$S = \left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \cdot 100 [\%]$$

S – stopień usunięcia barwnika [%],

A – absorbancja badanej próbki roztworu barwnika,

A<sub>0</sub> – absorbancja czystego barwnika.

### Rzędowość reakcji

W celu określenia kinetyki reakcji adsorpcji barwników wyniki dopasowano do równań reakcji pseudo-pierwszego rzędu, pseudo-drugiego rzędu oraz reakcji dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej.

### Reakcja pseudo-pierwszego rzędu

Jest to reakcja elementarna, której szybkość jest proporcjonalna do stężenia tylko jednego reagentu, a jej rząd reakcji równy jest jeden. Kinetyczny model reakcji pseudo-pierwszego rzędu dla procesu adsorpcji przedstawia się następująco:

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

k<sub>1</sub> – stała szybkości reakcji [h<sup>-1</sup>],

q<sub>e</sub> – równowagowe stężenie barwnika [mg/g],

q<sub>t</sub> – ilość zaadsorbowanego barwnika w czasie t [mg/g],

t – czas [h].

Po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu otrzymujemy liniową postać równania:

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

Gdzie:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{W}$$

C<sub>o</sub> – początkowe stężenie adsorbentu [mg/dm<sup>3</sup>],

C<sub>t</sub> – stężenie adsorbentu w wybranym czasie t [mg/dm<sup>3</sup>],

V – objętość roztworu [dm<sup>3</sup>],

W – masa adsorbentu [g].

### Reakcja pseudo-drugiego rzędu

W reakcji pseudo-drugiego rzędu szybkość reakcji jest proporcjonalna do iloczynu dwóch wartości stężenia reagentów, wyrażającego prawdopodobieństwo zderzeń między cząsteczkami o odpowiednio dużej energii. Kinetyczny model reakcji pseudo-drugiego rzędu procesu adsorpcji można opisać wzorem:

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

k<sub>2</sub> – stała szybkości reakcji [g/mg\*h],

q<sub>e</sub> – równowagowe stężenie adsorbentu [mg/g],

q<sub>t</sub> – stężenie adsorbentu po czasie t adsorpcji [mg/g],

t – czas [h].

Po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu otrzymujemy liniową formę równania:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

### Reakcja dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej

Matematyczna zależność pomiędzy stężeniem substancji zaadsorbowanej na powierzchni ciała stałego, a t<sup>0,5</sup>, opisuje mechanizm dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej na powierzchni adsorbentu:

$$q_t = kt^{0,5} + C$$

q<sub>t</sub> – stężenie adsorbentu po czasie t adsorpcji [mg/g],

k – stała reakcji [ $\frac{mg}{g \cdot min^{0,5}}$ ],

t – czas [min],

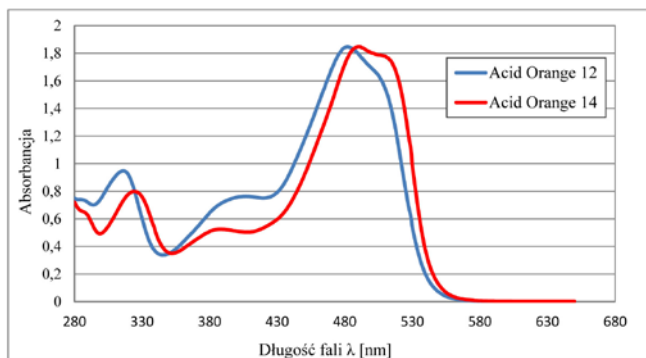
C – stała równowagi odpowiadająca grubości przyściennej adsorbentu [mg/g].

Wartości charakteryzujące równania reakcji pseudo-pierwszego rzędu, pseudo-drugiego rzędu i dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej wyliczone z liniowych postaci równań zostały przedstawione w formie tabeli.

## 3. Wyniki i dyskusja

### 3.1. Znormalizowane widma barwników

Widma barwników Acid Orange 12 i Acid Orange 14 wykreślone zostały w zakresie długości fali od 280 nm do 650 nm dla roztworów o stężeniu 100 μmol/dm<sup>3</sup>. Na rys. 1 przedstawiono widma w postaci znormalizowanej, tzn. wyrównano maksymalną wartość absorbancji obu barwników, a następnie przeliczono proporcjonalnie pozostałe wartości absorbancji dla wszystkich długości fali wykreślonego widma. Na podstawie wykresów widm określono analityczną długość fali λ<sub>max</sub>, przy której wartość absorbancji była największa.



Rys. 1. Znormalizowane widma barwników Acid Orange 12 i Acid Orange 14  
Fig. 1. Normalized spectra of the dyes Acid Orange 12 and Acid Orange 14

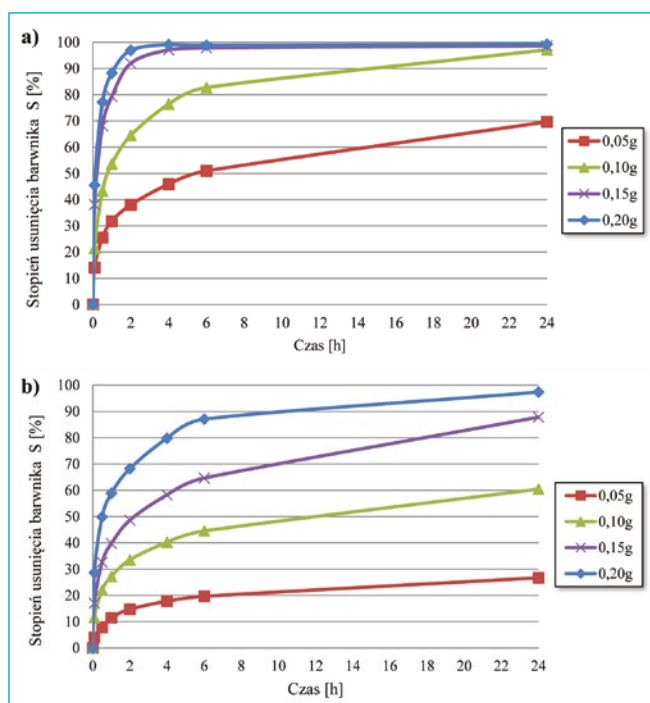
Dodatkowa grupa sulfonowa barwnika Acid Orange 14 powoduje przesunięcie batochromowe widma tego barwnika względem widma Acid Orange 12 (w stronę dłuższych fal) oraz widoczne na wykresie przesunięcia maksimów lokalnych. Barwnik Acid Orange 12 osiąga maksimum adsorpcji przy długości fali 482 nm, natomiast barwnik Acid Orange 14 przy długości fali równej 491 nm.

### 3.2. Stopień dekoloryzacji roztworów barwników

Badania przeprowadzono dla roztworów barwników o stężeniu 100  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ . Dla każdej pobranej próbki barwnika zmierzono absorbancję przy długości fali  $\lambda_{\text{max}}$  oraz  $\lambda_{\text{min}} = 600 \text{ nm}$  (w celu wyeliminowania wpływu mętności próbki spowodowanej pozostałością adsorbentu).

#### Adsorpcja barwników na węglu aktywnym

Stopień usunięcia barwników badano dla 4 dawek węgla aktywnego: 0,05g, 0,10g, 0,15g oraz 0,20g na 250 $\text{cm}^3$  roztworu barwnika. Zestawienie wyników dekoloryzacji roztworów barwników dla różnych dawek adsorbentu przedstawiono graficznie na rys. 2.



Rys. 2. Wpływ dawki węgla aktywnego na stopień usunięcia barwników z roztworów a) Acid Orange 12 i b) Acid Orange 14

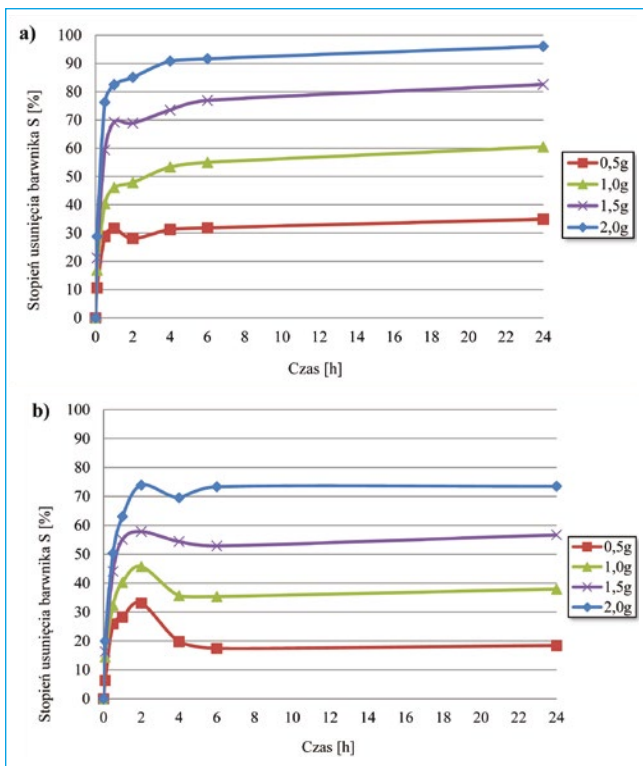
Fig. 2. Influence of activated carbon dose on the degree of dye removal from a) Acid Orange 12 and b) Acid Orange 14 solutions

Adsorpcja na węglu aktywnym okazała się znacznie bardziej skuteczna w przypadku barwnika Acid Orange 12. Tylko dla najmniejszej dawki adsorbentu po 24 godzinach procesu uzyskano odbarwienie roztworu poniżej 90%. Dla barwnika Acid Orange 14 tak wysoką skuteczność uzyskano tylko dla najwyższej dawki (0,2 g) i najdłuższego czasu kontaktu roztworu z adsorbentem. Dla obu roztworów barwników proces adsorpcji jest najszybszy w początkowym czasie reakcji, ale tylko dla najwyższych dawek (0,15 i 0,2 g) dla barwnika AO12 osiąga stan równowagi w badanym czasie adsorpcji.

#### Adsorpcja barwników na popiołach lotnych ze spalania węgla kamiennego

Dekoloryzację barwników badano dla 4 dawek popiołów lotnych: 0,5 g, 1,0 g, 1,5 g oraz 2,0 g na 250  $\text{cm}^3$  roztworu barwnika.

Graficzne przedstawienie wyników stopnia usunięcia barwnika Acid Orange 12 i Acid Orange 14 dla poszczególnych dawek adsorbentu zamieszczono na rys. 3.



Rys. 3. Wpływ dawki popiołów lotnych na stopień usunięcia barwników z roztworów a) Acid Orange 12 i b) Acid Orange 14

Fig. 3. Influence of fly ash dose on the degree of dye removal from a) Acid Orange 12 and b) Acid Orange 14 solutions

Tylko w przypadku najwyższej dawki popiołów lotnych (2,0 g) i tylko dla barwnika Acid Orange 12, uzyskano stopień odbarwienia roztworu powyżej 90%. W początkowym okresie procesu (do 1-2 h) adsorpcja przebiega bardzo szybko. Można jednak zauważyć, że po osiągnięciu pewnej wartości następuje częściowa desorpcja barwników. Szczególnie jest to zauważalne dla barwnika Acid Orange 14, dla niższych (0,5 i 1,0 g) dawek adsorbentu. W przypadku tego barwnika w drugiej godzinie adsorpcji osiągnięte jest maksimum odbarwienia roztworu. Po 6 h ustala się stan równowagi. Podobne wyniki wskazujące na czasową przewagę desorpcji cząstek z powierzchni adsorbentu otrzymali również Visa i wsp. [24]. W badaniach obserwowano adsorpcję roztworów o różnych stężeniach barwników (Reactive Red 49, Metylene Blue, Crystal Violet, Metyl Orange) na popiołach lotnych. Dla roztworu zawierającego barwnik Metylene Blue, po 20 minutach adsorpcji zaobserwowano wzrost ilości barwnika w porównaniu z pomiarem po 10 minutach adsorpcji. Kolejne pomiary wskazywały już na osiągnięcie równowagi adsorpcyjnej.

Uzyskane wyniki stopnia dekoloryzacji roztworów barwników oraz wyliczone eksperymentalnie pojemności adsorpcyjne adsorbentów zostały przedstawione w tab. 2.

Z badań wynika, że węgiel aktywny charakteryzuje się lepszymi właściwościami sorpcyjnymi. Wyznaczone eksperymentalnie pojemności adsorpcyjne węgla (tab. 2) były znacznie wyższe niż popiołów lotnych.

Analizując powyższe dane można stwierdzić, że barwnik Acid Orange 12 dużo lepiej adsorbował się na węglu aktywnym i popiołach lotnych niż barwnik Acid Orange 14. Mogło być to wynikiem różnicy w budowie barwników – większa ilość grup sulfonowych w barwniku Acid Orange 14 mogła utrudniać proces dekoloryza-

Tabela 2. Stopień odbarwienia roztworów barwników (S) oraz wyliczone eksperymentalnie pojemności adsorpcyjne (qe) adsorbentów

Table 2. Degree of discoloration of dye solutions (S) and the adsorption capacity (qe) of adsorbents calculated experimentally

Adsorbent	Dawka adsorbentu [g]	S [%]		qe [mg/g]	
		AO12	AO14	AO12	AO14
Węgiel aktywny	0,05	69,7	26,7	121,9	60,4
	0,1	97,1	60,5	85,0	68,3
	0,15	98,6	87,8	57,5	66,2
	0,2	99,2	97,4	43,4	55,0
Popioły lotne ze spalania węgla kamiennego	0,5	34,9	18,5	6,1	7,5
	1,0	60,5	38,0	5,3	5,2
	1,5	82,6	53,3	4,8	4,4
	2,0	96,1	73,3	4,2	4,4

cji, przez co stopień jego usunięcia jest dużo niższy w porównaniu z barwnikiem Acid Orange 12. Ponieważ popioły lotne w roztworach wodnych mają charakter alkaliczny, między powierzchnią cząstek popiołów lotnych, a ujemnie naładowanymi grupami funkcyjnymi barwników zachodzi odpychanie elektrostatyczne. Im więcej ujemnie naładowanych grup, tym odpychanie silniejsze. Aby zoptymalizować stopień dekoloryzacji barwników na popiołach lotnych, należałoby obniżyć pH roztworu. Wówczas ujemnie naładowane grupy na powierzchni sorbentu ulegną uprotonowaniu, co pozwoli uniknąć odpychania elektrostatycznego, przez co dekoloryzacja roztworów barwników powinna być skuteczniejsza. W swoich badaniach Mall wraz ze współpracownikami sprawdzali wpływ odczynu roztworu barwnika Acid Orange 10 (izomer Acid Orange 14, również z dwoma grupami sulfonowymi) na proces adsorpcji barwnika na popiołach lotnych [15]. Według tych badań odczyn ma ogromny wpływ na ładunek powierzchniowy adsorbentów oraz jonizację zanieczyszczeń. Dla pH 4 adsorpcja anionowego barwnika Acid Orange 10 była najwyższa – wówczas ilość ujemnie naładowanych miejsc adsorbentu jest najmniejsza. Wraz ze wzrostem odczynu zaobserwowano niższy stopień dekoloryzacji roztworu barwnika – następował wzrost ujemnie naładowanych miejsc na powierzchni adsorbentu, co powodowało odpychanie elektrostatyczne.

### 3.3. Kinetyka reakcji adsorpcji

W celu ustalenia kinetyki reakcji adsorpcji barwników na badanych adsorbentach, dopasowano dane eksperymentalne do liniowych równań kinetycznych reakcji pseudo-pierwszego rzędu, pseudo-drugiego rzędu oraz dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej. W tab. 3 przedstawiono parametry charakteryzujące dane typy reakcji oraz współczynniki dopasowania danych eksperymentalnych do równań kinetycznych dla adsorpcji barwników na węglu aktywnym i popiołach lotnych dla najniższych dawek adsorbentów (odpowiednio 0,05 g i 0,5 g).

Z przedstawionych danych wynika, że adsorpcja barwników azowych na badanych adsorbentach jest reakcją pseudo-drugiego rzędu (wysoki współczynnik dopasowania krzywej  $R^2$ ). Tak samo wysokie dopasowanie uzyskano dla pozostałych dawek adsorbentów w przypadku obu barwników (dane nie pokazane). Podobne wyniki otrzymali Ramachandran i wsp. [18]. Badając stopień dekoloryzacji barwnika Reactive Orange 16 na węglu aktywnym najlepsze dopasowanie uzyskali dla reakcji pseudo-drugiego rzędu – współczynnik dopasowania krzywej był bardzo wysoki (0,979-0,999). Również Hameed badając rzędowość reakcji adsorpcji barwnika Acid Green 25 na aktywowanych popiołach najwyższe wartości współczynnika  $R^2$ (0,97-1,00) otrzymał dla reakcji pseudo-drugiego rzędu [11].

Tabela 3. Parametry uzyskane z równań reakcji adsorpcji barwników Acid Orange 12 i Acid Orange 14 na węglu aktywnym i na popiołach lotnych

Table 3. Parameters obtained from the equations of the adsorption reaction of the dyes Acid Orange 12 and Acid Orange 14 on activated carbon and fly ash

Rzędowość	Parametr	węgiel aktywny		popioły lotne	
		AO12	AO14	AO12	AO14
Reakcja pseudo-pierwszego rzędu	$q_e$ [mg/g]	121,9	60,4	6,1	7,5
	$q_{ecal}$ [mg/g]	131,4	63,4	2,1	9,1
	$k_1$ [dm <sup>3</sup> /h]	0,3869	0,3593	0,2211	3,0676
	$R^2$	0,9800	0,9853	0,8736	0,9557
Reakcja pseudo-drugiego rzędu	$q_{ecal}$ [mg/g]	125,0	63,7	6,2	8,9
	$k_2$ [g/mg*h]	0,0067	0,0098	0,4979	0,3100
	$R^2$	<b>0,9882</b>	<b>0,9932</b>	<b>0,9993</b>	<b>0,9920</b>
Reakcja dyfuzji	C [mg/g]	32,78	13,72	3,89	0,90
	$k$ [mg/g*min <sup>0,5</sup> ]	2,57	1,37	0,07	0,67
	$R^2$	0,9295	0,9026	0,3952	0,8467

$q_e$  – eksperymentalnie obliczona wartość równowagowego stężenia barwnika;  $q_{ecal}$  – wartość równowagowego stężenia barwnika wyliczona z równań reakcji;  $k_1, k_2, k$  – stałe szybkości

## 5. Podsumowanie i wnioski

Zarówno węgiel aktywny, jak i popiół lotny ze spalania węgla kamiennego, są skutecznymi adsorbentami barwników azowych z roztworów wodnych. Węgiel aktywny charakteryzuje się większą efektywnością pochłaniania cząsteczek barwnika, o czym świadczą wysokie stopnie dekoloryzacji roztworów barwników przy niższych dawkach i większa wyliczona pojemność adsorpcyjna. Ze względu jednak na niskie koszty, dostępność i ilość produkowanych popiołów lotnych, warto rozważyć alternatywne użycie tego adsorbentu w oczyszczaniu ścieków barwnych. Dodatkowo popiół po adsorpcji nadal może być wykorzystany jako domieszka do cementu i innych materiałów budowlanych, nie zmienia się więc główny sposób jego utylizacji. Dodatkowa obróbka popiołów lotnych przed procesem adsorpcji, np. wytrawianie kwasem solnym lub siarkowym, zwiększające ilość i wielkość porów, a także modyfikacja parametrów fizycznych procesu, takich jak temperatura czy wielkość cząstek adsorbentu, mogłyby znacznie podnieść efektywność usuwania barwników z roztworów wodnych.

Budowa barwnika ma wpływ na skuteczność jego adsorpcji, zarówno na węglu aktywnym, jak i na popiołach lotnych. Obecność w cząsteczce dodatkowej grupy sulfonowej obniża efektywność dekoloryzacji roztworu nawet o 60%. Jest to prawdopodobnie spowodowane większym ładunkiem ujemnym cząsteczki barwnika, a co za tym idzie, silniejszym odpychaniem elektrostatycznym z ujemnie naładowaną powierzchnią adsorbentu. Skuteczność adsorpcji mogłaby zostać poprawiona dzięki korekcie pH znoszącej ładunek powierzchniowy.

## LITERATURA

- Ahmaruzzaman M. 2010. "A review on the utilization of fly ash", *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36:327-363.
- Banat I.M., Nigam P., Singh D., Marchant R. 1996. "Microbial decolorization of textile dye-containing effluents: a review", *Bioresource Technology*, vol. 58:217-227.
- Chung King-Thom . 2016. "Azo dyes and human health: A review", *Journal of Environmental Science Health C Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Review*, vol. 34(4):233-261.
- Crini Gregorio. 2006. "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal; A review", *Bioresource Technology*, vol. 97:1061-1085.
- Davini Paolo. 1995. "Investigation of flue gas desulphurization by Ely Ash and calcium hydroxide mixtures", *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 15:193-201.
- Dizge Nadir, Aydinler C., Demirbas E., Kobyas M. and Kara, S. 2008. "Adsorption of Reactive Dyes from Aqueous Solutions by Fly Ash: Kinetic and Equilibrium Studies", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 150:737-746.

- [7] Dojlido J.R. 1995. „Chemia wód powierzchniowych”, Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok.
- [8] Filipkowska Urszula, Janczukowicz W., Rodziewicz J., Szmit R. 2011. „Adsorpcja barwników z roztworów wodnych na popiele”, *Rocznik Ochrona Środowiska*, vol. 13:1173-1184, Olsztyn.
- [9] Ghoreishi Seyyed M., Haghighi R. 2003. „Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 95:163-169.
- [10] Gong Renmin, Jin Y., Chen J., Y. Hu, Sun J. 2007. „Removal of basic dyes from aqueous solution by sorption on phosphoric acid modified rice straw”, *Dyes and Pigments*, vol. 73:332-337.
- [11] Hameed Bassim H., Ahmad A.A., Aziz N. 2007. „Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 133:195-203.
- [12] Houk J., Doa M.J., Dezube M., Rovinski J.M. 1991. „Evaluation of dyes submitted under the toxic substances control act new chemicals programme”, in „Colour Chemistry. The design and synthesis of organic dyes and pigments”, Elsevier Sci. Publ., London.
- [13] Lin Jun Xiong, Zhan S.L., Fang M.H., Qian X.Q., Yang H. 2008. „Adsorption of basic dye from aqueous solution onto fly ash”, *Journal of Environmental Management*, vol. 87:193-200.
- [14] Maćkowska Ewa, Gogolin R., Gaca J. 2000. „Oczyszczanie ścieków po-barwnikarskich”, III Ogólnopolska Konferencja „Osiągnięcia Proekologiczne w Przemśle Chemicznym”, Toruń.
- [15] Mall Indra D., Srivastava V. C., Agarwal N. K. 2006. „Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses”, *Dyes and Pigments*, vol. 69:210-223.
- [16] Peloso A., Rovatti M., Ferraiolo G. 1983. „Fly ash as adsorbent material for toluene vapours”, *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 10:211-220.
- [17] Querol Xavier, Moreno L., Umata J.C., Alastuey A., Hernandez E., Lopez-Soler A., Plana F. 2002. „Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview”, *International Journal of Coal Geology*, vol. 50: 413-423.
- [18] Ramachandran P., Vairamuthu R., Ponnusamy S. 2011. „Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of Reactive Orange 16 on activated carbon derived from Ananascomosus (L.) carbon”, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 6:15-26.
- [19] Robinson Tim, McMullan G., Marchant R., Nigam P. 2001. „Remediation of dyes in textile effluent: a critical on current treatment technologies with a proposed alternative”, *Bioresource Technology*, vol. 77:247-255.
- [20] Rubel Aurora, Anrews R., Gonzales R., Groppo J., Robl T. 2005. „Adsorption of Hg and NOx on coal by-products”, *Fuel*, vol. 84:911-916.
- [21] Sen Asit K., De A.K. 1987. Adsorption of mercury (II) by coal fly ash. *Water Research*, vol. 21:885-888.
- [22] Sun Deshuai, Zhang X., Wu Y., Liu X. 2010. „Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash”, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 181:335-342.
- [23] Wang Shaobin, Boyjoo Y., Choueib A. 2005. „A comparative study of dye removal using fly ash, treated by different methods”, *Chemosphere*, vol. 60: 1401-1407.
- [24] Visa Maria, Bogatu C., Duta A. 2010. „Simultaneous adsorption of dyes and heavy metals from multicomponent solutions using fly ash”, *Applied Surface Science*, vol. 256:5486-5491.
- [25] Xu Gang, Shi X. 2018. „Characteristics and applications of fly ash as a sustainable construction material: A state-of-the-art review”, *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 136:95-109. ■