



## Adsorpcja barwników z roztworów wodnych na popiołach

*Urszula Filipkowska, Wojciech Janczukowicz,  
Joanna Rodziewicz, Rafał Szmit  
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*

### 1. Wprowadzenie

Wprowadzanie do użytku materiałów przemysłowych, do produkcji których używane są barwniki powoduje, że wiele gałęzi przemysłu odprowadza do środowiska zanieczyszczenia w postaci barwnych ścieków [8]. Barwniki są szeroko stosowane w przemyśle włókienniczym, papierniczym, gumowym, tworzyw sztucznych, skórzanym, kosmetycznym, farmaceutycznym i spożywczym. Obecnie istnieje ponad 10 000 barwników dostępnych na rynku. Są one zwykle pochodzenia syntetycznego i mają złożoną strukturę molekularną i aromatyczną, które czynią je bardziej stabilnymi i trudno ulegającymi biodegradacji.

Niedoskonałość procesu barwienia powoduje, że znaczne ilości związków barwnych od 2 do 50% przedostaje się do ścieków, a w konsekwencji trafiają do środowiska naturalnego.

Trudności w usuwaniu a także w procesie neutralizacji takich zanieczyszczeń sprawiają, że barwne ścieki są dużym problemem w ochronie środowiska [5]. Proces konwencjonalnego – biologicznego oczysz-

czania ścieków nie jest dość skuteczny ze względu na niski stopień biodegradacji barwników ze ścieków. Atrakcyjną alternatywę może stanowić proces adsorpcji, zwłaszcza jeśli adsorbent jest tani i łatwo dostępny [1, 6].

Barwniki anionowe są to barwniki rozpuszczalne w wodzie o dobrych i bardzo dobrych trwałościach wybarwień związanych z obecnością układu reaktywnego mające bezpośrednie powinowactwo do włókien celulozowych. Stosowane są szeroko ze względu na prosty proces farbowania i niską cenę.

Barwniki zasadowe (kationowe) to duża grupa barwników syntetycznych o charakterze słabo zasadowym, które dysocjują z odszczepieniem barwnego kationu związanego w niezdysocjowanej cząsteczce z anionem kwasu solnego, siarkowego (VI) lub szczawowego. Pod względem budowy chemicznej należą do barwników arylometanowych, ksantenowych, azowych, azynowych [4]. Są rozpuszczalne w wodzie oraz wielu rozpuszczalnikach organicznych takich jak, alkohol etylowy, metylowy, butanol, glikol itp.

Celem niniejszej pracy było określenie efektywności adsorpcji barwników anionowych i kationowych z roztworów wodnych na popiołach pochodzących, z dwóch różnych źródeł: ze spalania osadów ściekowych w Grupowej Oczyszczalni Ścieków „Dębogórze” w Gdyni i ze spalania węgla kamiennego w Olsztyńskiej Elektrowni Ciepłowniczej (OZOS). Jako adsorbaty zastosowane zostały barwniki rozpuszczalne w wodzie: z wytworzeniem barwnego kationu – Basic Green 4 (barwnik zasadowy) oraz z wytworzeniem barwnego anionu – Reactive Black 5 (barwnik helaktynowy winylosulfonylowy).

Zakres pracy obejmował porównanie efektywności adsorpcji dwóch barwników pochodzących z przemysłu włókienniczego Reactive Black 5 (RB5) i Basic Green 4 (BG4) na dwóch różnych popiołach lotnych przy trzech wartościach pH 3,0, pH 6,0 i pH 9,0.

## **2. Metodyka badań**

### **2.1 Charakterystyka i sposób przygotowania sorbentu**

W przeprowadzonych badaniach zastosowano jako adsorbenty dwa rodzaje popiołów lotnych.

Adsorbent 1 stanowiły popioły pochodzące ze spalania osadów z oczyszczalni ścieków z Grupowej Oczyszczalni Ścieków „Dębogórze”

w Gdyni, gdzie jako końcowy etap zagospodarowania osadów ściekowych wdrożona została technologia ich spalania.

Adsorbentem 2 były popioły pochodzące ze spalania węgla kamiennego w elektrociepłowni Olsztyńskiej Elektrowni Ciepłowniczej OZOS.

Oba rodzaje popiołów bez wstępnego przygotowywania posłużyły jako materiał sorbujący. Właściwości fizyczne i chemiczne testowanych popiołów przedstawione zostały w tabeli 1.

**Tabela 1.** Właściwości fizyczne badanych popiołów

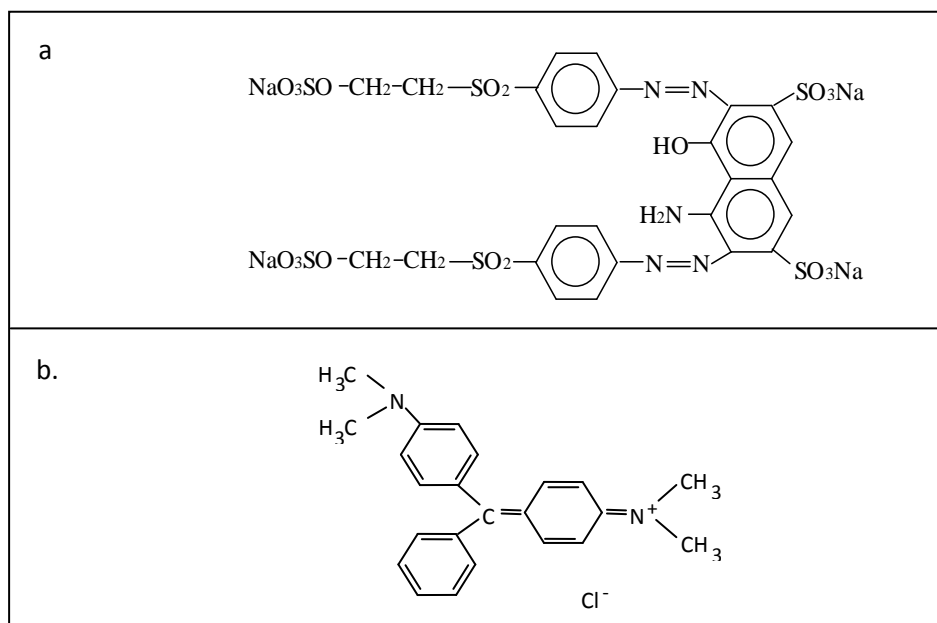
**Table 1.** Characteristics of examined ashes

Rodzaj popiołu	Ciężar nasypowy [g/cm <sup>3</sup> ]	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Średnica zastępcza ziaren popiołu [mm]		
			Udział wagowy frakcji popiołu [% w/w]		
			10	50	60
z elektrociepłowni	0,850	2,200	0,015	0,090	0,270
z oczyszczalni	0,844	2,524	0,020	0,118	0,311

## 2.2. Charakterystyka i sposób przygotowania barwników

Do badań wykorzystano barwnik anionowy Reactive Black 5 oraz barwnik kationowy – Basic Green 4 (BG 4). Oba testowane barwniki pochodziły z zakładów „Boruta Kolor” w Zgierzu. Budowę barwników pokazano na rysunku 1.

W celu otrzymania roztworu roboczego odważano 1 g czystego barwnika RB 5 lub BG 4 w postaci sproszkowanej, który następnie przenoszono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 1 dm<sup>3</sup>, po czym uzupełniano wodą destylowaną o odpowiednim pH 3,0; 6,0 i 9,0. Stężenie barwnika w otrzymanym roztworze wynosiło 1000 mg/dm<sup>3</sup>.



**Rys. 1.** Budowa chemiczna testowanych barwników: a) Reactive Black 5, b) Basic Green 4

**Fig. 1.** Chemical structure of examined dyes: a) Reactive Black 5, b) Basic Green 4

### 2.3. Sposób prowadzenia badań

Przeprowadzono 12 serii badawczych. W każdej serii do 12 kolb Erlenmayera o pojemności 200 cm<sup>3</sup> odważano sorbent w ilości 1 g s.m./dm<sup>3</sup>, po czym dodawano barwnik w stężeniu; 5; 10; 20; 50; 70; 100; 120; 150; 200; 300; 400 i 500 mg/dm<sup>3</sup> i objętości 100 cm<sup>3</sup>. Próby umieszczano na wytrząsarce laboratoryjnej Elpan 358 S o na 96 godzin, przy stałej szybkości drgań „200” i amplitudzie drgań „9”. Następnie próby sedymentowano przez jedną minutę, po czym roztwór barwnika zdekantowano, odwirowywano przez 10 minut w wirówce MPW 210 przy obrotach 10 tys./min. Absorbencję w próbach oznaczono za pomocą spektrofotometru UV-VIS SP 3000 przy długości fali  $\lambda = 355$ . Do badań zastosowano kuwety szklane o długości drogi optycznej 10 mm.

### 3. Wyniki badań i dyskusja

Efektywność adsorpcji testowanych barwników na popiołach lotnych analizowano na podstawie zależności pomiędzy ilością barwnika adsorbowanego  $Q$  (mg/g s.m.), a jego stężeniem równowagowym  $C$  (mg/dm<sup>3</sup>).

Do analizy uzyskanych wyników wykorzystano model Langmuira. Efektywność adsorpcji barwników na adsorbentach obliczano z równania (1), przedstawiającego zależność pomiędzy ilością masy barwnika adsorbowanego  $Q$  (mg/g s.m.), a jego stężeniem równowagowym w roztworze  $C$  (mg/dm<sup>3</sup>).

$$Q = \frac{b \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (1)$$

gdzie:

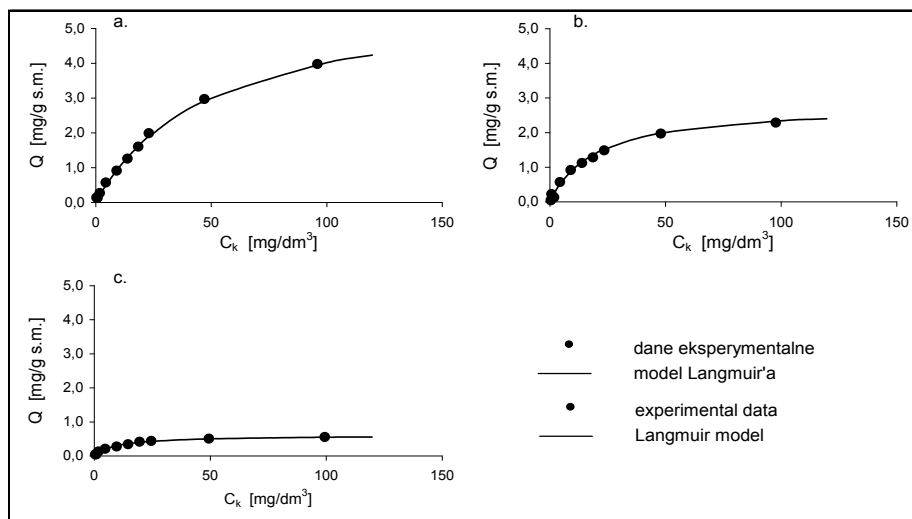
$Q$  – masa barwnika adsorbowanego na adsorbencie (mg/g s.m.),  
 $b$  – maksymalna pojemność adsorpcyjna adsorbentu (mg/g s.m.),  
 $K$  – stała w równaniu Langmuira (dm<sup>3</sup>/g s.m.),  
 $C$  – stężenie barwnika w roztworze (mg/dm<sup>3</sup>).

Stałe  $K$  i  $b$  wyznaczono metodą regresji nieliniowej. Jako miarę dopasowania krzywej (przy wyznaczonych parametrach) do danych eksperymentalnych przyjęto współczynnik  $R^2$ .

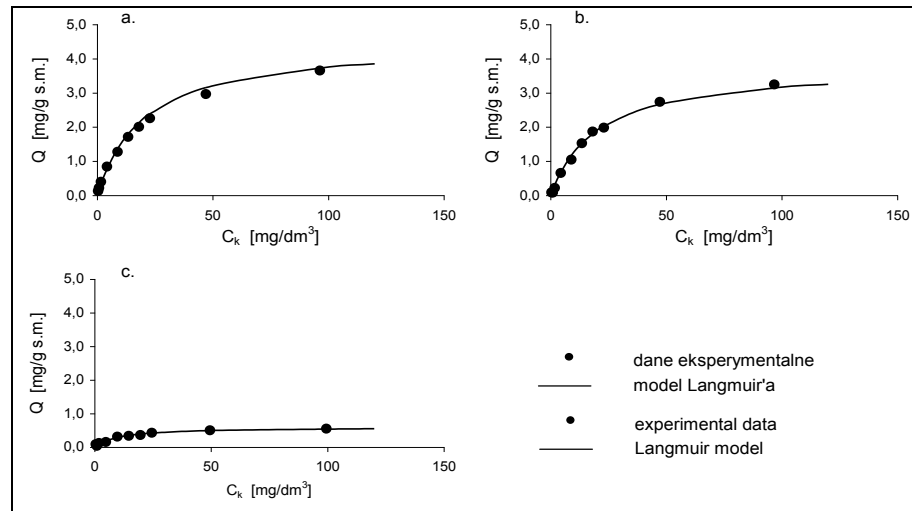
Przeprowadzone badania wykazały, że efektywność adsorpcji zależała zarówno od zastosowanego popiołu, rodzaju barwnika oraz od odczynu.

Wyniki doświadczalne przedstawiające zależność między ilością barwnika RB5 oraz BG4 adsorbowanych na popiołach z oczyszczalni ścieków i elektrociepłowni a stężeniem równowagowym oraz krzywe wyznaczone z równania Langmuira pokazano na rysunkach 2÷5.

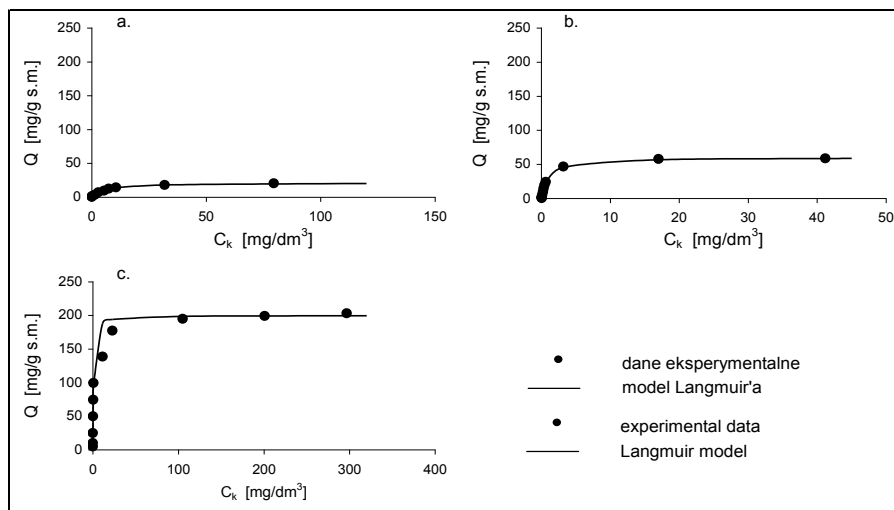
Maksymalna pojemność adsorpcyjna testowanych popiołów ( $b$ ) oraz ich powinowactwo adsorpcyjne ( $K$ ) barwnika RB 5 i BG 4 wyznaczone zostały z równania Langmuira. Stałe te zostały przedstawione w tabelach 2÷3. Na podstawie wyznaczonych wartości  $R^2$  można stwierdzić, że izoterma Langmuira dobrze opisuje uzyskane wyniki niezależnie od rodzaju sorbentu jak i odczynu, przy którym prowadzona była adsorpcja barwnika.



**Rys. 2.** Izotermy adsorpcji barwnika RB 5 dla danych eksperymentalnych na popiołach lotnych z osadów z oczyszczalni ścieków a. pH 3,0, b. pH 6,0, c. pH 9,0  
**Fig. 2.** Isotherms of RB 5 dye adsorption for experimental data onto fly ashes from sludge of sewage treatment plant. a) pH 3,0, b) pH 6,0, c) pH 9,0

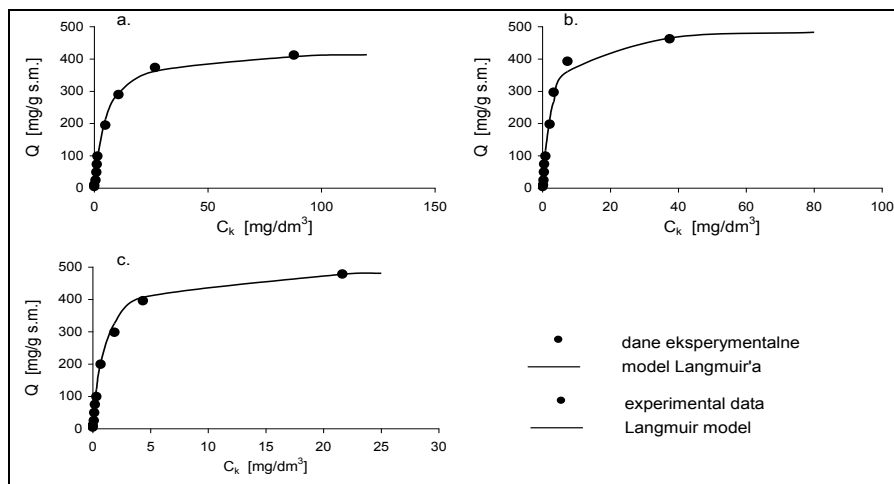


**Rys. 3.** Izotermy adsorpcji barwnika RB 5 dla danych eksperymentalnych na popiołach lotnych z osadu elektrociepłowni. a) pH 3,0, b) pH 6,0, c) pH 9,0  
**Fig. 3.** Isotherms of RB 5 dye adsorption for experimental data onto fly ashes from heat and power plant. a) pH 3,0, b) pH 6,0, c) pH 9,0



**Rys. 4.** Izotermi adsorpcji barwnika BG 4 dla danych eksperymentalnych na popiołach lotnych z osadu z oczyszczalni ścieków. a) pH 3,0, b) pH 6,0, c) pH 9,0

**Fig. 4.** Isotherms of BG 4 dye adsorption for experimental data onto fly ashes from sewage treatment plant sludge. a) pH 3,0, b) pH 6,0, c) pH 9,0



**Rys. 5.** Izotermi adsorpcji barwnika BG 4 dla danych eksperymentalnych na popiołach lotnych z osadu elektrociepłowni. a) pH 3,0, b) pH 6,0, c) pH 9,0

**Fig. 5.** Isotherms of BG 4 dye adsorption for experimental data onto fly ashes from heat and power plant sludge. a) pH 3,0, b) pH 6,0, c) pH 9,0

**Tabela 2.** Stałe wyznaczone z równania Langmuira dla RB 5**Table 2.** Constants determined from Langmuir equation for RB 5

Popioły z osadu z oczyszczalni ścieków			
pH	$K$ [dm <sup>3</sup> /mg]	$b$ [mg/g s.m.]	$R^2$
3,0	0,02	6	0,996
6,0	0,05	2,75	0,991
9,0	0,01	0,6	0,991
Popioły z elektrociepłowni			
pH	$K$ [dm <sup>3</sup> /mg]	$b$ [mg/g s.m.]	$R^2$
3,0	0,05	4,3	0,992
6,0	0,05	3,8	0,995
9,0	0,031	0,1	0,968

**Tabela 3.** Stałe wyznaczone z równania Langmuira dla BG 4**Table 3.** Constants determined from Langmuir equation for BG 4

Popioły z osadu z oczyszczalni ścieków			
pH	$K$ [dm <sup>3</sup> /mg]	$b$ [mg/g s.m.]	$R^2$
3,0	0,16	22	0,995
6,0	0,92	61,4	0,995
9,0	1,4	200	0,951
Popioły z elektrociepłowni			
pH	$K$ [dm <sup>3</sup> /mg]	$b$ [mg/g s.m.]	$R^2$
3,0	0,17	445,5	0,996
6,0	0,35	500	0,994
9,0	0,86	500,5	0,997

Z danych eksperymentalnych wynika, że niezależnie od rodzaju użytego sorbentu i odczynu, przy którym prowadzony był proces, adsorpcja barwnika zasadowego BG 4 charakteryzowała się zdecydowanie wyższą efektywnością w porównaniu z usuwaniem barwnika reaktywnego RB 5, o czym świadczą wyższe wartości pojemności adsorpcyjnych  $b$  wyznaczone z modelu Langmuira.

Analizując uzyskane wyniki, zauważono, że pojemności adsorpcyjne dla każdego z testowanych adsorbentów zależały również od zastosowanego pH.



Barwnik reaktywny RB 5 niezależnie od rodzaju testowanego popiołu najefektywniej sorbował się przy pH 3. Wzrost wartości pH do 9,0 powodował nawet 10-krotny spadek ilości usuwanego barwnika. Odwrotną tendencję zaobserwowano w przypadku barwnika zasadowego BG 4. Wzrost odczynu wpływał korzystnie na ilość zaadsorbowanego barwnika. Podczas adsorpcji na popiołach lotnych pochodzących z osadu z oczyszczalni ścieków zwiększenie wartości pH z 3.0 do 9.0 spowodowało ponad 9-krotny wzrost ilości związanego barwnika. Wyższą efektywność usuwania barwników zasadowych przy odczynie zasadowym potwierdzają badania innych autorów niezależnie od rodzaju zastosowanego adsorbentu. Mittal [7] badający adsorpcję barwnika zasadowego Malachite Green na piórach, również najwyższą efektywność uzyskał przy wyższych wartościach odczynu.

Analogiczną tendencję ilości usuniętego barwnika zasadowego w zależności od odczynu przedstawili Crini i in.[3], którzy badali adsorpcję barwnika kationowego Basic Green 4 na cyklodekstrynie oraz Chowdhury i Saba [2], którzy badali adsorpcję BG 4 na morskich muszlach. Autorzy, badania adsorpcji przeprowadzili dla odczynu w zakresie odpowiednio od pH 5,0 do pH 10,0 i od pH 2,0 do pH 9,0. W obu pracach najlepsze rezultaty autorzy uzyskali dla pH powyżej 8,0.

W badaniach własnych analogiczną tendencję uzyskano w przypadku adsorpcji barwnika zasadowego BG 4 na popiołach pochodzących ze spalania osadów z oczyszczalni. W przypadku popiołów pochodzących z elektrociepłowni efektywność usuwania barwnika BG 4 była bardzo wysoka niezależnie od odczynu procesu adsorpcji.

Badania własne wykazały, że ilość związanego w procesie adsorpcji barwnika zależała również od rodzaju testowanego barwnika i popiołu. Najwyższą pojemność adsorpcyjną – 6 mg/g s.m. (tab. 1) uzyskano dla RB 5 w przypadku popiołu lotnego z oczyszczalni ścieków i pH 3,0. W przypadku pojemności barwnika BG 4 niezależnie rodzaju testowanego popiołu lotnego uzyskano znacznie wyższą efektywnością wiązania. Dla popiołów pochodzących z oczyszczalni ścieków pojemność adsorpcyjna wahała się w zakresie od 22 mg/s.m. (pH 3,0) do 200 mg/g s.m. (pH 9,0). Pojemność adsorpcyjna popiołów z elektrociepłowni wynosiła od 445,5 do 500,5 mg/g s.m. i nie zależała od odczynu, przy jakim prowadzony był proces adsorpcji.

Porównując wartości stałych  $K$  wyznaczonych z równania Langmuira opisujących powinowactwo adsorpcyjne barwnika do testowanych popiołów lotnych zauważono, że w przypadku barwnika anionowego RB 5 wzrost odczynu przy którym prowadzono proces adsorpcji powodował spadek powinowactwa adsorpcyjnego. Natomiast dla barwnika zasadowego BG 4 wzrost odczynu wpływał na wzrost powinowactwa adsorpcyjnego niezależnie od rodzaju popiołów lotnych.

Uzyskana w niniejszej pracy efektywność usuwania barwnika zasadowego BG 4 na popiołach lotnych jest wyższa w porównaniu z efektywnością przedstawioną w pracach innych autorów zajmujących się adsorpcją barwników zasadowych na popiołach lotnych jak i innych adsorbentach.

W pracy Chowdhury i Saha [2], którzy badali adsorpcje barwnika zasadowego BG 4 na muszlach morskich, ilość usuniętego barwnika zasadowego BG4 wahała się w zakresie 35,6–42,3 mg/g zależnie od temperatury poprowadzenia procesu. Crini i wsp. [3] uzyskali pojemność adsorpcyjną cyclodextriny podczas adsorpcji BG 4 od 3,9 mg/g ( $C_o = 20 \text{ mg/dm}^3$ ) do 37,2 mg/g ( $C_o = 200 \text{ mg/dm}^3$ ).

Znacznie niższa efektywność usuwania barwników reaktywnych anionowych uzyskana w badaniach własnych potwierdzają wyniki Sun i wsp.[9], którzy również badali adsorpcję barwników reaktywnych anionowych na popiołach. Ilości usuniętego błękitu reaktywnego RB 171 i czerwieni reaktywnej RR 23 były znacznie niższe niż uzyskane dla barwników kationowych i wahały się w zakresie od 3,75 mg/g do 5,04 mg/g.

#### 4. Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że efektywność procesu adsorpcji zależy od rodzaju barwnika oraz adsorbentu a także od wartości pH roztworu wodnego. W przypadku anionowego barwnika RB 5 wraz ze wzrostem pH efektywność adsorpcji znacznie spadała, odwrotną tendencję zaobserwowano w przypadku barwnika kationowego BG 4 gdzie wzrost odczynu sprzyjał większemu usuwaniu barwy.

Zastosowane popioły lotne zarówno z Elektrociepłowni OZOS-u jak ze spalania osadu czynnego charakteryzowały się wysoką efektywnością usuwania barwnika kationowego. Najwyższą pojemność adsorpcyjną ( $b$ ) dla kationowego barwnika BG 4 otrzymano na popiołach lotnych z elektrociepłowni dla pH = 9,0 i wynosiła 500,5 mg/g.

Skuteczność usuwania barwnika anionowego RB 5 na obu sorbentach była na znacznie niższym poziomie. Najwyższą pojemność adsorpcyjną ( $b$ ) dla anionowego barwnika RB 5 uzyskano na popiołach z osadów dla pH 3,0 i wyniosła ona 6 mg/g s.m.

Stwierdzono, że popioły pochodzące ze spalania węgla z elektrociepłowni kamiennego oraz ze spalania osadów z oczyszczalni ścieków mogą być wykorzystane do usuwania barwników kationowych. Wysoka efektywność procesu związana jest z zapewnieniem odpowiedniego odczynu. Przeprowadzone badania wykazały możliwość zastosowania produktów odpadowych jakim są popioły lotne do usuwania barwników w oczyszczalniach i podczyszczalniach do których odprowadzane są ścieki zawierające barwniki.

## Literatura

1. **Alpat S. K., Özbayrak Ö., Alpat Ş., Akçay H.:** *The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine Blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite.* Journal of Hazardous Materials, B151: 213÷220, 2008.
2. **Chowdhury S., Saha P.:** *Sea shel powder as a New adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solution: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies.* Chemical Engineering Journal, 164: 168÷177, 2010.
3. **Crini G., Peindy H.N., Gimbert F., Robenrt 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, 53: 97÷110, 2007.
4. **Czajkowski W.:** *Barwniki dla włókiennictwa: wczoraj, dziś i jutro.* Prace Instytutu Włókiennictwa. 55: 7 ÷14, 2005.
5. **Demir H., Top A., D. Balkose, S.U.:** *Dye adsorption behavior of Luffa cylindrica fibers.* Journal of Hazardous Materials, 153: 389÷394, 2008.
6. **Mesko Vera, Markovska L., Mineeva M., Burevski D.:** *Equilibrium Isotherms For Adsorption Of Basic Dyes From Aqueous Solutions On Different Adsorbents.* Bulletin the Chemists and Technologists of Macedonia, 20(2):. 143÷150, 2001.
7. **Mittal A.:** *Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite Green, from wastewater by using hen festhers.* Journal of Hazardous Materials, B133: 196÷202, 2006.
8. **Renmin G., Li M., Yang Ch., Sun Y., Chen J.:** *Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull.* Journal of Hazardous Materials, B121: 247÷250, 2005.

9. **Sun D., Zhang X., Wu Y., Liu X.:** Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 181: 335÷342, 2010.

## **Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions on Ashes**

### **Abstract**

This study was conducted with water-soluble dyes used as sorbates: with the formation of color cation – Basic Green 4 (basic dye) and with the formation of color anion – Reactive Black 5 (helactine vinyl sulfone dye).

Its objective was to investigate possibilities of dyes adsorption from aqueous solutions on ashes.

The scope of the study included a comparison of adsorption effectiveness of two dyes originating from the textile industry: Reactive Black 5 (RB5) and Basic Green 4 (BG4) by fly ashes of two different origins:

- from coal combustion at the Olsztyn Thermal Power Station (OZOS),
- from combustion of sewage sludge originating from Group Wastewater Treatment Plant „Dębogórze” in Gdynia.

Results achieved in the study demonstrated that the effectiveness of the adsorption process was determined by the type of dye and adsorbent as well as by pH value of the aqueous solution. In the case of the anionic dye RB 5, the increase in pH was accompanied by diminishing adsorption effectiveness, whereas an opposite tendency was observed in the case of the cationic dye BG4 when the increase in pH value resulted in enhanced dye removal.

The fly ashes applied in the research, both from the Thermal Power Station OZOS and from combustion of activated sludge, were characterized by a high effectiveness of cationic dye removal. In the case of the cationic dye BG 4, the highest adsorption capacity (*b*) accounting for 500.5 mg/g was achieved on fly ashes from the Thermal Power Station at pH = 9.0.

In turn, the effectiveness of anionic dye RB 5 removal on both sorbents was at a similar, considerably lower level (0.6÷4%). In the case of this dye, the highest adsorption capacity (*b*) reaching 6 mg/g d.m. was achieved on ashes from the sludge at pH 3.0, whereas the lowest one – 0.1 mg/g d.m. – at pH 9.0 on fly ashes from the Thermal Power Station.