

Adsorpcja Czerni DN na chitynie modyfikowanej w reaktorze air-lift: izotermy adsorpcji i krzywe przebiccia

Urszula Filipkowska
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn

1. Wstęp

Odbarwianie ścieków z zakładów produkujących barwniki oraz z przemysłów wykorzystujących barwniki przy tworzeniu produktu finalnego jest w ostatnich latach przedmiotem wielu badań. Oczyszczanie ścieków zawierających barwniki jest procesem złożonym i kosztownym. Do tego celu wykorzystywanych jest wiele metod. Do najistotniejszych można zaliczyć: utlenianie chemiczne i elektrochemiczne, procesy membranowe, koagulację, flokulację, wymianę jonową oraz metody sorpcyjne.

Niedoskonałość procesu barwienia powoduje, że znaczne ilości związków barwnych od 2 do 50% przedostają się do ścieków, a w konsekwencji trafiają do środowiska naturalnego [1]. Barwniki reaktywne są zaliczane do związków opornych na biochemiczny rozkład a ich kierowanie do miejskich oczyszczalni ścieków z konwencjonalnym systemem oczyszczania jest nieefektywne [2, 3].

Wykorzystanie tanich materiałów odpadowych w procesie oczyszczania ścieków zawierających barwniki stało się ostatnio przedmiotem szerokiego zainteresowania. Wiele uwagi poświęca się więc opracowaniu technologii z użyciem sorbentów naturalnych, efektywnych i możliwych do regeneracji.

Do sorpcji barwników wykorzystywane były niektóre gatunki węgla aktywnego [4], popioły lotne [5], kaolinit, boksyt i ziemię okrzemkową [6], bentonit [7], dolomit [8], modyfikowana żywica torfowa [9], plewy ryżowe [10], kora eukaliptusa [11], lignina [12], odpady z przemysłu galwanicznego [13], torf [14] oraz chityna, która zwłaszcza po deacetylacji, wykazuje dobre właściwości sorpcyjne w stosunku do barwników [15, 16]. Chityna jako natu-

ralny polimer acetylowanej lub nieacetylowanej glukozaminy znajduje coraz szersze zastosowanie w medycynie, farmakologii, biotechnologii, ochronie roślin czy ochronie środowiska [17, 18].

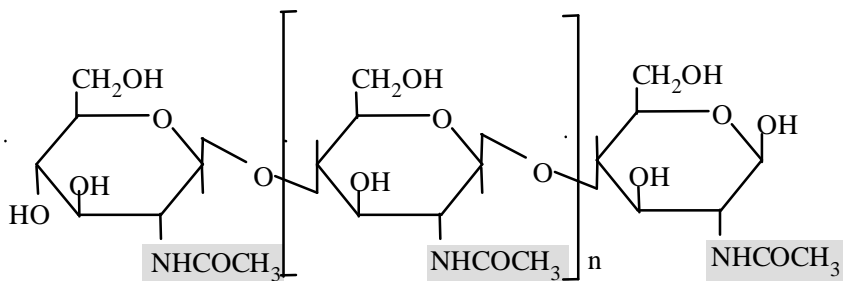
Poza dobrymi właściwościami sorpcyjnymi wykazuje również właściwości hydrofilowe, podatność na rozkład biologiczny oraz właściwości antibakteryjne [19]. Wydaje się również być atrakcyjniejszym sorbentem w porównaniu z węglem aktywnym, ponieważ jest drugim pod względem zasobności, po celulozie, polimerem występującym w naturze.

Badania własne wykazały przydatność do usuwania barwy w procesie sorpcji reaktora *air lift* do. Konwencjonalne reaktory, w których gaz jest czynnikiem wymuszającym ruch cieczy są obecnie coraz częściej wykorzystywane w przemyśle chemicznym w biotechnologii i oczyszczaniu ścieków. Intensywny rozwój biotechnologii, w ostatnich latach doprowadził do wielu modyfikacji stosowanych reaktorów. Reaktory *air-lift* są jedną z ważniejszych grup reaktorów wykorzystujących powietrze jako nośnik. Reaktory te są atrakcyjne zarówno do prowadzenia w nich procesów chemicznych jak i biologicznych. Klasyfikacja reaktorów *air lift* zależy od rodzaju recyrkulacji – zewnętrznej i wewnętrznej. Charakterystyczną cechą tych reaktorów jest bardzo wyraźna cyrkulacja masy cieczy [20, 21].

2. Metodyka badań

Charakterystyka i przygotowanie chityny

W pracy wykorzystano chitynę z kryla, uzyskaną z Morskiego Instytutu Rybackiego w Gdyni. Chityna charakteryzowała się zawartością suchej masy wynoszącą 95,64% i zawartością popiołu 0,32%. Wzór strukturalny chityny przedstawiono na rysunku 1.



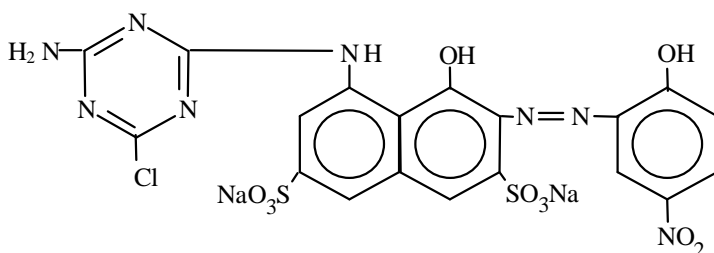
Rys. 1. Budowa chemiczna cząsteczki chityny
Fig. 1. Chemical structure of a chitin molecule

Badania adsorpcji barwników prowadzono na chitynie modyfikowanej. Chitynę przygotowywano w następujący sposób: naważkę chityny handlowej w ilości 10 g zalewano wodą destylowaną w stosunku wagowym 1:10 i pozostawiano na 24 h w temperaturze pokojowej do spęcznienia. Spęczniałą chitynę przemywano 6 N HCl oraz płukano wodą destylowaną do obojętnego odczynu przesącza i odsączało w próżni. Następnie do chityny dodawano 18% roztwór KOH i gotowano przez 3h na łaźni wodnej. Po oziębieniu chitynę płukano wodą destylowaną do uzyskania obojętnego odczynu i odsączało w próżni,

Średni rozmiar płatek chityny użytego do badań wynosił 314x184 μm . Maksymalny płatek miał rozmiar 756x434 μm , minimalny 62x62 μm a stopień deacetylacji tak przygotowanej wynosił 5%.

Przygotowanie barwników

Do badań wykorzystano barwnik reaktywny z grupy chlorotriazynowych – Czerni DN, wyprodukowany w ZPB „Boruta” SA w Zgierzu. Budowę strukturalną barwnika przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Budowa Czerni DN

Fig. 2. Chemical structure of Black DN

Roztwór podstawowy barwnika – Czerni DN, przygotowywano odważając 1g czystego barwnika w postaci sproszkowanej. Następnie barwnik przenoszono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 1dm³ i uzupełniano wodą destylowaną o pH=3,0. Stężenie barwnika w roztworze wynosiło 1000 mg/dm³. Z roztworu podstawowego sporządzano roztwory robocze. Do regulacji odczynu używano 0,1 N HCl i NaOH.

Badania w warunkach statycznych

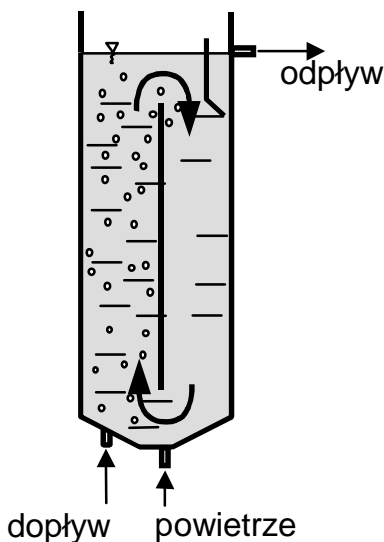
Badania prowadzono w próbach z regulacją odczynu do pH = 3,0. Stężenie chityny we wszystkich próbach było stałe i wynosiło 1,5 g s.m./dm³, co odpowiadało około 5 g/dm³ chityny uwodnionej. Stężenia barwników w pró-

bach z regulacją odczynu wynosiło odpowiednio 50; 75; 100; 125; 150; 200; 225; 250; 300; 400 i 500 mg/dm³.

Następnie próby umieszczano na wytrząsarce i wytrząsano przez 2 h. Temperatura w jakiej prowadzono badania wynosiła 20°C. Po wytrząsaniu próby sedymentowano 1 min, a następnie dekantowano i odwirowywano w wirówce MPW 210 przez 10 min. z prędkością 10 tys. obr./min

Reactor air lift

Badania w warunkach dynamicznych prowadzono w reaktorze *air-lift*, którego schemat przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Schemat reaktora *air-lift*
Fig. 3. Diagram of *air-lift* reactor

W badaniach zastosowano reaktor z plexi, o przekroju kołowym, o średnicy 0.15 m, wysokości 1.35 m i objętości czynnej 17 dm³. W dolnej części reaktora, w kształcie ściętego stożka, znajdowały się króćce umożliwiające doprowadzenie powietrza i roztworu barwnika. Wewnątrz reaktora zainstalowano przegrodę o długości 1.0 m umieszczoną centralnie. Przy odpływie z reaktora umieszczony był osadnik kieszeniowy.

Badania adsorpcji Czerni DN na chitynie modyfikowanej w reaktorze *air-lift* prowadzono przy zmiennym natężeniu dopływu, stężeniu barwnika w dopływie i chityny w reaktorze. Odczyn roztworu utrzymywano na poziomie pH 3.0.

Założenia technologiczne badań przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Założenia technologiczne badań adsorpcji Czerni DN na chitynie modyfikowanej w reaktorze *air-lift*

Table 1. Technological assumptions of the research of Black DN adsorption on chitin in *air-lift* reactor

Parametr		Jednostka	Wartości
Nateżenie przepływu	(<i>q</i>)	dm ³ /h	1,7, 8,5, 17
Stężenie chityny	(<i>m</i>)	g s.m./dm ³	1, 5
Stężenie barwnika w dopływie	(<i>C</i> ₀)	mg/dm ³	10, 50, 100, 200, 300

Badania adsorpcji Czerni DN na modyfikowanej chitynie prowadzono w następujący sposób: do reaktora napełnionego wodą o pH 3,0 wprowadzano chitynę i włączano napowietrzanie o intensywności 0,15 MPa, w celu wymuszenia ruchu chityny w reaktorze. Następnie, przy pomocy pompki perystaltycznej, dozowano roztwór zawierający barwnik o określonym stężeniu z szybkością 1,7 dm³/h, 8,5 dm³/h lub 17 dm³/h, co odpowiadało natężeniu przepływu równemu 0,1 V/h, 0,5 V/h i 1,0 V/h (gdzie *V* oznacza objętość reaktora).

Łącznie wykonano 19 serii badawczych różniących się stężeniem barwnika w dopływie, stężeniem chityny w reaktorze oraz natężeniem przepływu. Parametry technologiczne procesu w poszczególnych seriach badawczych podano w tabeli 2.

Tabela 2. Parametry technologiczne adsorpcji Czerni DN na chitynie 3 w poszczególnych seriach badawczych

Table 2. Technological assumptions of the research of Black DN adsorption on chitin in particular series

Stężenie chityny w reaktorze	Nateżenie przepływu	Stężenie barwnika w dopływie do reaktora mg/dm ³				
		10	50	100	200	300
1 g/dm ³	0,1 V/h	◆	nb	◆	nb	nb
	0,5 V/h	◆	◆	◆	◆	◆
	1 V/h	◆	◆	◆	◆	◆
5 mg/dm ³	0,1 V/h	nb	nb	◆	nb	nb
	0,5 V/h	◆	nb	◆	nb	◆
	1 V/h	◆	nb	◆	nb	◆

nb – nie badano

W każdej serii badania prowadzono do czasu, w którym stężenie barwnika w odpływie z reaktora było równe jego początkowemu stężeniu w dopływie. Dla każdego początkowego stężenia barwnika w dopływie i natężenia przepływu wykonano serie kontrolne bez chityny. Umożliwiło to określenie rzeczywistego czasu przebywania barwnika w reaktorze oraz wyznaczenie pojemności adsorpcyjnej chityny w warunkach dynamicznych.

Zastosowane metody analityczne

W badaniach nad efektywnością adsorpcji barwników na chitynie oznaczano: odczyn pH – na pH-metrze HI 8818, stężenie chityny w przeliczeniu na suchą masę zgodnie z metodyką podaną przez Hermanowicza [22].

Stopień deacetylacji chityny oznaczano zgodnie z metodyką podaną przez Robertsa [23].

Oznaczanie stężenia barwnika

Oznaczenie stężenia barwnika wykonywano metodą spektrofotometryczną na spekułu typu HITACHI 1200.

Pomiar ekstynkcji wykonywano przy długości fali promieniowania widzialnego $\lambda=580\text{nm}$, a następnie sporządzano krzywą wzorcową i wyznaczano współczynnik przeliczeniowy umożliwiający określenie stężenia barwnika w roztworze.

Oznaczanie stężenia barwnika w reaktorze air-lift

Oznaczenie stężenia barwnika w odpływie z reaktora wykonywano z prób uśrednionych, pobieranych w stałych przedziałach czasowych wynoszących 10 min. Próby sedymentowano przez 1 min, a następnie roztwór barwnika dekantowano i odwirowywano w wirówce MPW 210 przez 10 min z prędkością 10 tys. obr./min i wykonywano odczyty ekstynkcji .

3. Wyniki badań i dyskusja

Adsorpcja Czerni DN na chitynie w warunkach statycznych

Efektywność adsorpcji Czerni DN z roztworów wodnych na chitynie analizowano na podstawie zależności pomiędzy ilością barwnika adsorbowanego Q (mg/g s.m.), a jego stężeniem równowagowym C (mg/dm³).

Do analizy uzyskanych wyników wykorzystano model Freundlicha i model Langmuira

Jako miarę dopasowania krzywej (przy wyznaczonych parametrach) do danych eksperymentalnych przyjęto współczynnik zgodności R^2 [24]. Współczynnik ten jest stosunkiem sumy kwadratów odchyłek wartości obliczonych na

podstawie wyznaczonej funkcji od wartości eksperymentalnych, do sumy kwadratów odchyłek wartości eksperymentalnych od wartości średniej \bar{Q} .

Zgodność jest tym lepsza im wartość współczynnika (R^2) mniejsza.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Q_i - Q(C_i))^2}{\sum_{i=1}^n (Q_i - \bar{Q})^2} \quad (1)$$

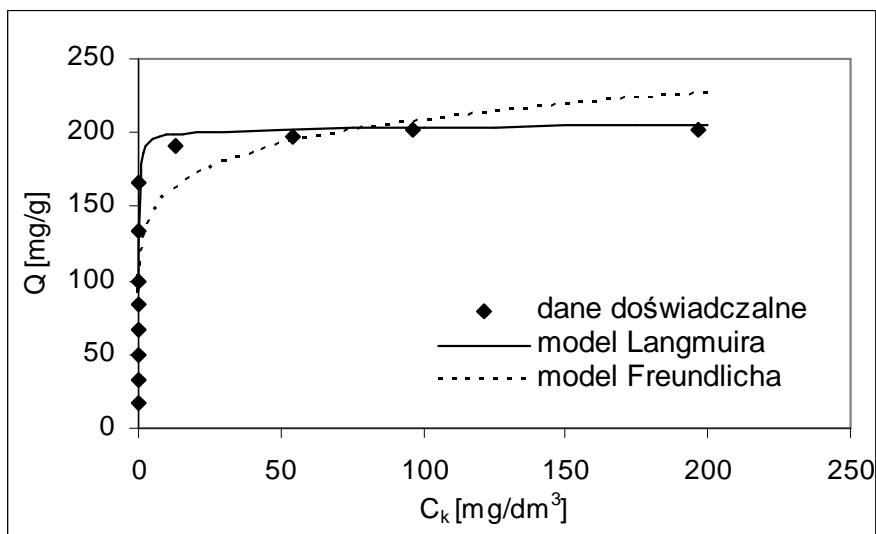
gdzie:

$$Q = \frac{C_0 - C}{m} \quad (2)$$

C_0 – stężenie początkowe barwnika w badanej próbce, [mg/dm³]

M – stężenie chityny w badanej próbce, [g s.m./dm³].

Na rysunku 4 pokazano dane eksperymentalne uzyskane w warunkach statycznych oraz przebieg izoterm adsorpcji wyznaczonych na podstawie modelu Freundlicha i modelu Langmuira.



Rys. 4. Dane eksperymentalne i izoterm adsorpcji Czerni DN na chitynie

Fig. 4. Experimental data and adsorption isotherms of Black DN adsorption on chitin

W tabeli 3 przedstawiono wartości stałych wyznaczone z modelu Freundlicha i modelu Langmuira oraz współczynnik zgodności R^2

Tabela 3. Stałe wyznaczone z modelu Freundlicha i Langmuira

Table 3. Constants determined in accordance with Freundlich and Langmuir models

Model	Równanie	Parametry	Badania własne	R^2
Freundlich	$Q = k \cdot C^n$	k n	120 0,12	0,179
Langmuir	$Q = \frac{K \cdot C \cdot b}{1 + K \cdot C}$	K b	8,2 201	0,009

Do opisu danych eksperymentalnych lepszy okazał się model Langmuira. W przypadku modelu Freundlicha uzyskano niezadawalające dopasowanie modelu dodanych doświadczalnych o czym świadczy zdecydowanie wyższa, około 20-krotnie, wartość R^2 . Do wyznaczenia pojemności adsorpcyjnej chityny wykorzystano model Langmuira.

Na podstawie badań stwierdzono, że w warunkach statycznych całkowita pojemność adsorpcyjna chityny w przypadku sorpcji Czerni DN wyniosła 201 mg/dm³.

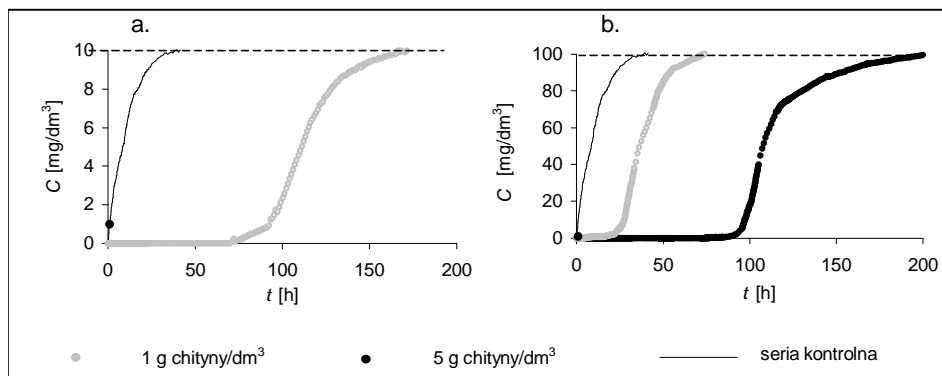
Adsorpcja Czerni DN w reaktorze air-lift

Ilość barwnika adsorbowanego na chitynie Q_r w warunkach przepływowych obliczono z równania (3):

$$Q_r(t) = \frac{\sum_{t=1}^n ((C_t - C_{kt}) \cdot q \cdot t)}{V \cdot m} \quad (3)$$

- $Q_r(t)$ – ilość barwnika adsorbowanego na chitynie w czasie t [mg/g s.m.]
- C_t – średnie stężenie barwnika w odpływie z reaktora w czasie t w próbie kontrolnej [mg/dm³]
- C_{kt} – średnie stężenie barwnika w odpływie z reaktora w czasie t (próby z chityną) [mg /dm³]
- q – natężenie dopływu roztworu barwnika do reaktora [dm³/h]
- t – czas adsorpcji [h]
- V – objętość reaktora [dm³]
- m – stężenie chityny w reaktorze [g .m./dm³]

Krzywe przebiecia uzyskane w 19 seriach badawczych, przedstawiające zmiany stężenia Czerni DN w odpływie z reaktora w zależności od czasu w próbach właściwych oraz kontrolnych (bez chityny), przedstawiono na rysunkach 5, 6 i 7. Uzyskane wyniki eksperymentalne pozwoliły określić pojemność adsorpcyjną chityny w dowolnym czasie t trwania doświadczenia oraz maksymalną pojemność adsorpcyjną chityny.



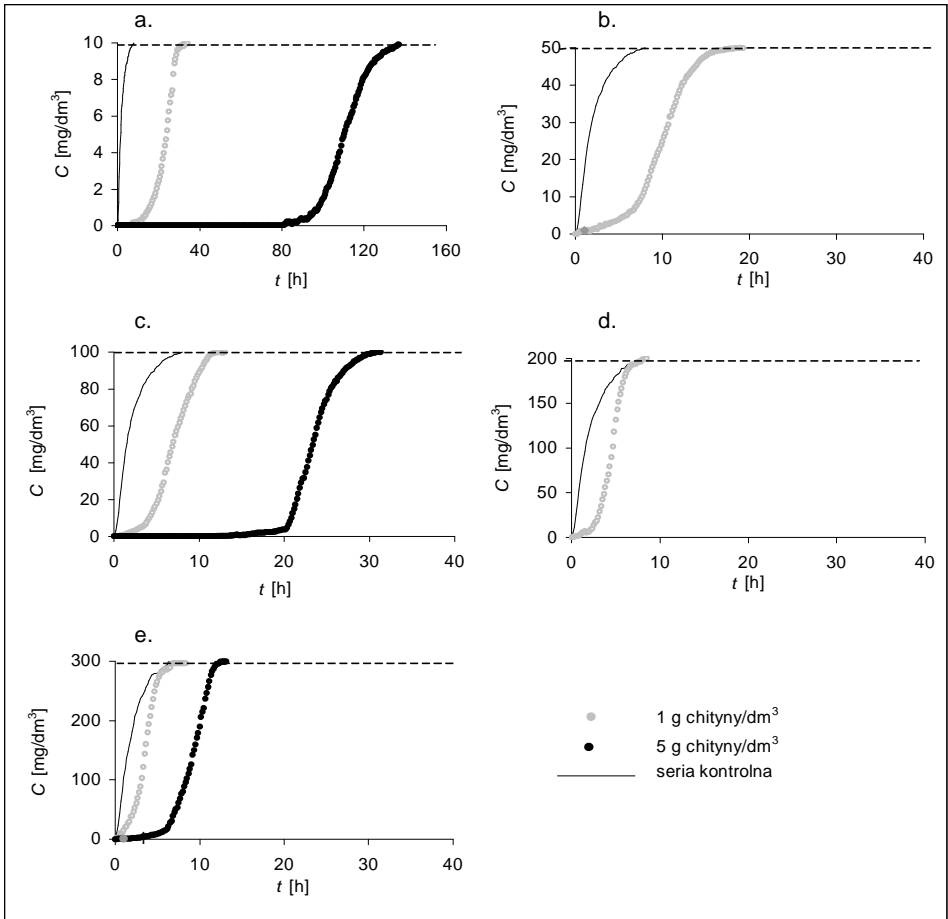
Rys. 5. Krzywe przebiecia przedstawiające zmiany stężenia barwnika w odpływie z reaktora w czasie (natężenie dopływu $q_1 = 1.7 \text{ dm}^3/\text{h}$, stężenie chityny 1 i 5 g/dm^3); a – $C_0 = 10 \text{ mg/dm}^3$, b – $C_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$

Fig. 5. Breakthrough curves showing changes of dye concentration in the effluent from the reactor in time (flow $q_1 = 1.7 \text{ dm}^3/\text{h}$, chitin concentration 1 and 5 g/dm^3); a – $C_0 = 10 \text{ mg/dm}^3$, b – $C_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$

Na rysunku 8 przedstawiono pojemność adsorpcyjną chityny w zależności od początkowego stężenia barwnika, przy różnym natężeniu dopływu i stężeniu chityny w reaktorze.

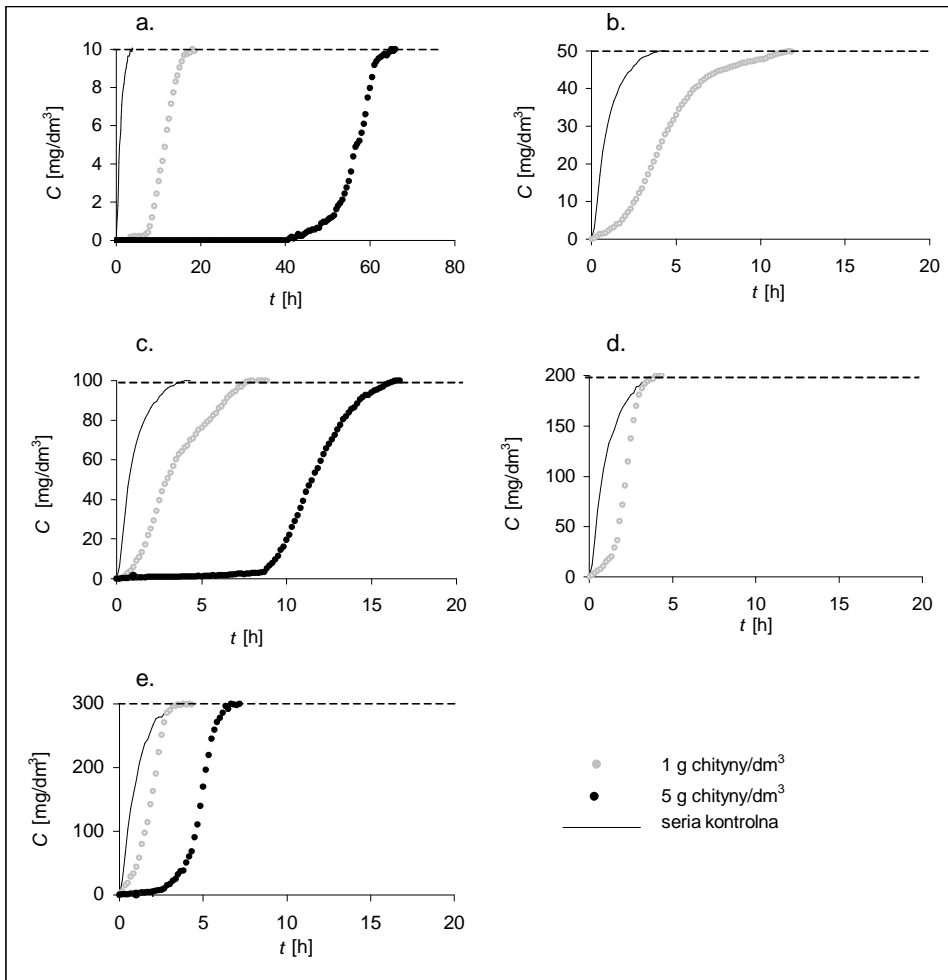
Badania wykazały, że pojemność adsorpcyjna chityny w warunkach dynamicznych zależała od stężenia barwnika w dopływie i wraz ze wzrostem stężenia barwnika w dopływie zwiększała się aż osiągnięcia wartości maksymalnej (Q_{rmax}).

Z uzyskanych danych wynika, że najmniejszą pojemność adsorpcyjną chityny uzyskano przy $C_0 = 10 \text{ mg/dm}^3$ – średnio około 106 mg/g s.m. niezależnie od natężenia dopływu i stężenia chityny w reaktorze. Przy 5-krotnym wzroście stężenia barwnika w dopływie – $C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$ pojemność adsorpcyjna zwiększyła się 1,8-krotnie, do 184 mg/g s.m. Przy dalszym wzroście stężenia barwnika dopływającego reaktora do $100, 200$ i 300 mg/dm^3 pojemność adsorpcyjna chityny pozostawała na prawie stałym poziomie. Średnia arytmetyczna dla wszystkich serii, przy stężeniu Czerni DN 100 mg/dm^3 i powyżej, wyniosła 240 mg/g s.m. Przyjęto, że ta wartość odpowiada maksymalnej pojemności adsorpcyjnej chityny w warunkach dynamicznych $Q_{\text{r,max}}$.



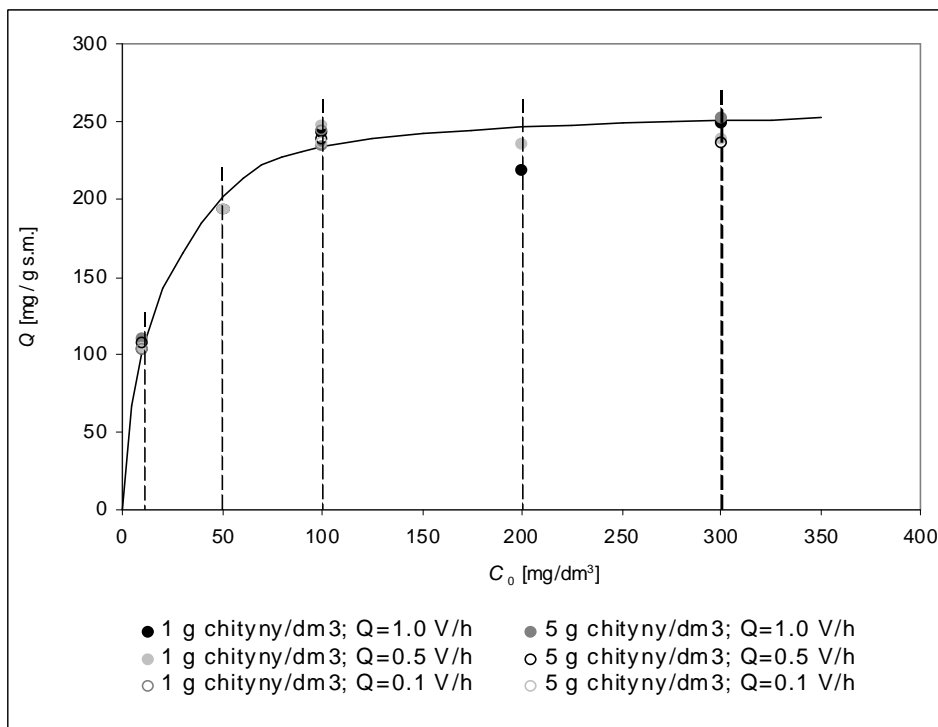
Rys. 6. Krzywe przebiecia przedstawiajace zmiany stężenia barwnika w odpływie z reaktora w czasie (natężenie dopływu $q_1 = 8.5 \text{ dm}^3/\text{h}$, stężenie chitiny 1 i 5 g/dm^3); a – $C_0 = 10 \text{ mg/dm}^3$, b – $C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$, c – $C_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$, d – $C_0 = 200 \text{ mg/dm}^3$, e – $C_0 = 300 \text{ mg/dm}^3$

Fig. 6. Breakthrough curves showing changes of dye concentration in the effluent from the reactor in time (flow $q_1 = 8.5 \text{ dm}^3/\text{h}$, chitin concentration 1 and 5 g/dm^3); a – $C_0 = 10 \text{ mg/dm}^3$, b – $C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$, c – $C_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$, d – $C_0 = 200 \text{ mg/dm}^3$, e – $C_0 = 300 \text{ mg/dm}^3$



Rys. 7. Krzywe przebicia przedstawiające zmiany stężenia barwnika w odpływie z reaktora w czasie (natężenie dopływu $q_1 = 17$ dm³/h, stężenie chityny 1 i 5 g/dm³); a – $C_0 = 10$ mg/dm³, b – $C_0 = 50$ mg/dm³, c – $C_0 = 100$ mg/dm³, d – $C_0 = 200$ mg/dm³, e – $C_0 = 300$ mg/dm³

Fig. 7. Breakthrough curves showing changes of dye concentration in the effluent from the reactor in time (flow $q_1 = 17$ dm³/h, chitin concentration 1 and 5 g/dm³); a – $C_0 = 10$ mg/dm³, b – $C_0 = 50$ mg/dm³, c – $C_0 = 100$ mg/dm³, d – $C_0 = 200$ mg/dm³, e – $C_0 = 300$ mg/dm³



Rys. 8. Pojemność adsorpcyjna chityny w warunkach zmiennego stężenia barwnika dopływającego do reaktora, stężeniu chityny oraz przy różnym natężeniu dopływu

Fig. 8. Adsorption capacity of chitin at different dye concentrations in the reactor influent, chitin concentration and different flow rates

Porównując wyniki uzyskane w warunkach statycznych i dynamicznych stwierdzono, że przy najniższym badanym stężeniu barwnika w dopływie – $C_0 = 10$ mg/dm³ maksymalna pojemność adsorpcyjna uzyskana w warunkach dynamicznych stanowiła około 50% całkowitej pojemności adsorpcyjnej uzyskanej w warunkach statycznych ($b = 208$ mg/g s.m.). Przy stężeniu barwnika w dopływie 50 mg/dm³ wartość ta odpowiadała około 88% wartości b . Przy wyższych stężeniach barwnika w dopływie maksymalna pojemność adsorpcyjna w warunkach dynamicznych była średnio o 15% wyższa w porównaniu z całkowitą pojemnością adsorpcyjną chityny uzyskaną w warunkach statycznych.

Wzrost pojemności adsorpcyjnej chityny wraz ze wzrostem stężenia barwnika w dopływie stwierdzono we wszystkich seriach badawczych niezależnie od natężenia dopływu oraz stężenia chityny w reaktorze (rysunek 8).

Na podstawie badań przeprowadzonych w reaktorze *air-lift*, wykazano, że pojemność adsorpcyjna chityny zależała od początkowego stężenia barwnika w dopływie. Stwierdzono, że przy stężeniu barwnika 10 i 50 mg/dm³ pojemność adsorpcyjna stanowiła odpowiednio 42,9% i 80,9% maksymalnej pojemności chityny $Q_{r,max}$ uzyskanej przy stężeniu 100 mg/dm³ i wyższych. Wzrost pojemności adsorpcyjnej wraz ze stężeniem barwnika w dopływie, aż do uzyskania wartości maksymalnej, wystąpił niezależnie od warunków technologicznych procesu tj. natężenia przepływu i stężenia chityny w reaktorze.

Teoretycznie maksymalna pojemność adsorpcyjna chityny w warunkach dynamicznych, powinna odpowiadać maksymalnej pojemności adsorpcyjnej wyznaczonej na podstawie badań statycznych. Na przykładzie reaktorów kolumnowych Poots i wsp. [25, 26] podają szereg przyczyn powodujących rozbieżności pomiędzy wynikami w warunkach statycznych i dynamicznych. Jako najważniejsze wymieniają:

- brak równowagi chemicznej w reaktorach przepływowych,
- niejednolity przepływ cieczy przez kolumnę,
- chemiczne, a nawet biologiczne zmiany w adsorbencie podczas długiego czasu złoża.

Wyższą pojemność adsorpcyjną w warunkach dynamicznych w porównaniu z pojemnością uzyskana w warunkach statycznych wykazali również Gupta i wsp. [27]. Stwierdzili oni, że najbardziej prawdopodobnym wytłumaczeniem są naturalne różnice wynikające z badań statycznych i dynamicznych. Wyższą pojemność adsorpcyjną uzyskaną w warunkach dynamicznych może wynikać ze stałego gradientu stężenia w strefie.

Bartosik i wsp. [28] badając adsorpcję ASPC na węglu aktywnym w warunkach dynamicznych, wykazali, że przy identycznych warunkach pracy kolumny 2-krotne zwiększenie stężenia detergentu nie powodowało zmiany ilości zaadsorbowanego ASPC.

Zróznicowany wpływ stężenia barwnika w dopływie na pojemność adsorpcyjną węgla aktywnego w złożu kolumnowym wykazali Walker, Weatherley [29]. Przy natężeniu przepływu 0,1 dm³/min obserwowali wzrost pojemności adsorpcyjnej węgla Filtrasorb F-400 wraz ze wzrostem stężenia barwnika Tectilon Blue w dopływie. Przy natężeniu przepływu 0,025 dm³/min najwyższą pojemność węgla Filtrasorb F-400 uzyskali dla stężenia barwnika równego 200 mg/dm³. Zarówno przy mniejszym jak i większym stężeniu Tectilon Blue i Tectilon Orange pojemność adsorpcyjna węgla w reaktorze malała, niezależnie od warunków technologicznych. Autorzy wykazali również, że pojemność adsorpcyjna węgla uzyskana w punkcie przebicia była mała i mieściła się w zakresie 8,3÷12,3%.

4. Wnioski

Proces sorpcji barwnika helaktynowego – Czerni DN na chitynie modyfikowanej badano zarówno w warunkach statycznych jak i dynamicznych.

Badania prowadzone w warunkach statycznych umożliwiły określenie całkowitej pojemności adsorpcyjnej chityny oraz powinowactwa Czerni DN do chityny.

Badania adsorpcji barwników w warunkach dynamicznych, prowadzone w reaktorze cyrkulacyjnym (*air-lift*), pozwoliły ocenić wpływ stężenia początkowego barwników, stężenia chityny oraz natężenia przepływu na efektywność procesu. W przeprowadzonych badaniach określono warunki optymalne i wytypowano czynniki istotnie ograniczające efektywność adsorpcji.

Badania przeprowadzone w warunkach statycznych wykazały, że pojemność adsorpcyjna chityny w przypadku adsorpcji Czerni DN wyniosła 201 mg/dm³, a powinowactwo adsorpcyjne barwnika wyznaczone na podstawie równania Langmuira wyniosło 8,2 dm³/g s.m.

Badania przeprowadzone w warunkach dynamicznych w reaktorze *air-lift*, wykazały, że czynnikiem ograniczającym efektywność wykorzystywania chityny jako adsorbentu jest stężenie barwnika w dopływie.

Przy stężeniu 10 i 50 mg/dm³ pojemność adsorpcyjna chityny, była odpowiednio około 2,0- i 1,3-krotnie mniejsza w porównaniu z uzyskaną przy stężeniu 100 mg/dm³ i więcej.

Literatura

1. **McMullan G., Meehan C., Connely A., Kirby N.:** *Microbial decolourisation and degradation of textile dyes.* Appl. Microbiol. Biotechnol. 56(1-2): 81÷87. 2001.
2. **Lazaridis N. K., Karapantsios T.D., Georgantas D.:** *Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption.* Wat. Res., 37:3023÷3033. 2003.
3. **Karcher S., Kornmüller A., Jekel M.:** *Cucurbituril for water treatment. Part I: Solubility of cucurbituril and sorption of reactive dyes.* Wat. Res. 35(14): 3309-3316. 2001.
4. **Al-Degs Y., Khraishah A.M., Allen S.J., Ahmad M.N.:** *Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent.* Wat. Res., 34, 927÷935. 2000.
5. **Gupta G.S., Prasad G., Snigh V.N.:** *Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: fly ash and coal.* Wat. Res., 42: 45÷50. 1990.
6. **Lambert S.D., Graham N. J.D., Sollars C.J., Fower G.D.:** *Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides.* Wat. Sci. Tech. 36(2-3):173÷180. 1997.
7. **Lascov U.M.:** *Glubokaja ocistka i povtornoje ispolzovanie stocnyh vod predpriyatij tekstilnoj promyslennosti.* Mehanika i Enegetika. Moskva 1980.

8. **Walker G.M., Hansen L., Hanna J.-A., Allen S. J.:** *Kinetic of reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents.* Wat. Res., 37: 2081÷2089. 2003.
9. **Sun Q., Yang L.:** The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. Wat. Res., 37: 1535-1544. 2003.
10. **Low K. S., Lee C. K.:** *Quaternized rice husk as sorbent for reactive dyes.* Bioresource Tech. 61:121÷125. 1997.
11. **Morais L.C., Freitas O.M., Gonçalves E.P., Vasconcelos L.T., González Beça C.G.:** *Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process.* Wat. Res., 33, 979-988. 1999.
12. **Lebek J., Wardas W.:** *Adsorption of some textile dyes on post-vanillin lignin during its precipitation.* Cellulose Chem. Technol., 30: 213-221. 1996.
13. **Netpradit S., Thiravetyan P., Towprayoon S.:** *Application of "waste metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes.* Wat. Res. 37: 763-772. 2003.
14. **Ho Y.S., McKay G.:** *Sorption of dye from aqueous solution by peat.* Chem. Eng. J. 70: 115÷124. 1998.
15. **Šafarik I.:** *Removal of organic polycyclic compounds from water solutions with a magnetic.* 1995.
16. **McKay G., Blair H.S., Gardner J.:** *The adsorption of dyes in chitin. III. Intraparticle diffusion processes.* J. Appl Polym. Sci., 28:1767÷1778. 1983.
17. **Juang R.-S., Shao H.-J.:** *A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan.* Wat. Res. 36: 2999÷3000. 2002.
18. **Divakaran R., Pillai V. N. S.:** *Flocculation of kaolinite suspensions in water by chitosan.* Wat. Res., 35(16): 3904÷3908. 2001.
19. **Wu F.-Ch., Tseng R.-L., Juang R.S.:** *Kinetic of modeling of liquid –phase adsorption of reactive dyes and adsorption of dyes and metal ions on chitosan.* Wat. Res., 35(3): 613÷618. 2001.
20. **Chisti M.Y., Moo-Young M.:** *Pneumatically agitated bioreactor devices: effects of fluid height and flow area shape on hydrodynamic and mass transfer performance. Bioreactor and biotransformation.* Ed. Moody, Baker. London. 1987.
21. **Pohorecki R.:** *Problemy hydrodynamiczne w inżynierii bioreaktorów.* Inż. Ap. Chem. 3s:119÷120. 2002.
22. **Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J., Koziorowski B.:** *Fizyczno chemiczne badanie wody i ścieków.* Arkady, Warszawa 1999.
23. **Roberts A.A.F.:** *Determination of the degree of N-acetylation of chitin and chitosan.* [In:] *Chitin Handbook.* Muzzarelli R. A. A., Peter M. G. (eds), Atec Edizioni, Grottammare, Italy: 127÷132. 1997.
24. **Krysicki W., Bartos J., Dyczka W., Królikowska K., Wasilewski M.:** *Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna w zadaniach: Cz. II.* PWN, Warszawa 1986.
25. **Poots V.J.P., McKay G., Healy J.J.:** *The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents –I. Peat.* Wat. Res., 10, 1061÷1066. 1976.
26. **Poots V. J. P., McKay G., Healy J.J.:** *The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents –II. Wood.* Wat. Res., Vol 10: 1067÷1070. 1976.

27. **Gupta V.K., Srivastava S.K., Tyagi R.:** *Design parameters for the treatment of phenolic wastes by carbon columns (obtained from fertilizer waste material.* Wat. Res., 34(5): 1543÷1550. 2001.
28. **Bartosik K., Perkowski J., Janio K.:** *Radiacyjno-adsorpcyjna metoda oczyszczania ścieków. Część II. Dynamika sorpcji.* Przegląd włókienniczy. XLIX: 22÷24. 1995.
29. **Walker G.M., Weatherley L.R.:** *Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds.* Wat. Res., 31: 2093÷2101, 1997.

Adsorption of Black DN on Modified Chitin in Air-lift Reactors: Isotherms and Breakthrough Curves

Abstract

Decolourization of wastewater from plants producing dyes and from industries using dyes while creating final product is an object of many examinations in the last years. Using cheap scrap materials in the process of wastewater containing dyes treatment recently has become the object of wide interest. A lot of attention paid for working out technologies with application of natural sorbents, effective and possible for regeneration. Chitin as the natural polymer acetylated or not acetylated glukozamine is applied more and more wide. Apart from good sorptional properties it also shows hydrophilic properties, susceptibility for biological decomposition and antibacterial properties. It seems to be more attractive sorbent in comparison with active coal, since it is second relative to amount, after the cellulose, natural polymer.

The paper presents results of experiment of helactin dye – Black DN sorption on modified chitin carried out in batch and column conditions.

The research in batch studies let to determine the total adsorption capacity of chitin and collineation of DN Black to chitin.

Furthermore, the influence of the initial dye concentration, chitin concentration and the flow rate on the sorption effectiveness were determined in air-lift reactor. Also optimal conditions and limiting factors of adsorption efficiency were described in the paper.

The research in batch conditions showed that chitin adsorption capacity for Black DN was 208 mg/dm³ and adsorption collineation estimated on the basis of Langmuir equation was 8.2 dm³/g d.m.

However, in air-lift reactor, under dynamic conditions, it was shown that using chitin as an adsorbent was limited by dye concentration in the influent.

Chitin adsorption capacity was about 2.0-fold and 1.3-fold lower at the concentrations of 10 and 50 mg/dm³, respectively than at the concentration of 100 mg/dm³ and above.