

UNIwersytet WarMińsko-Mazurski w Olsztynie

Wydział Nauk o Środowisku

Straszenie rozprawy doktorskiej pt. „*Wpływ modyfikacji biomasy lignocelulozowej na efektywność sorpcji barwników anionowych i kationowych*”

mgr inż. Paula Bugajska

**Promotor pracy doktorskiej** dr hab. inż. Urszula Filipkowska prof. UWM

**Promotor pomocniczy pracy doktorskiej** dr inż. Tomasz Józwiak

Ścieki przemysłowe zawierają wiele związków organicznych i nieorganicznych, będących produktami ubocznymi lub pozostałościami procesów technologicznych. Oczyszczanie ścieków pochodzących z różnych gałęzi przemysłu jest dużym wyzwaniem dla technologów i eksploatorów oczyszczalni ścieków. Związane jest to między innymi z zaostrzającymi się z roku na rok przepisami, które normują ilości zanieczyszczeń odprowadzanych do środowiska naturalnego.

Do szczególnie problematycznych można zaliczyć ścieki barwne pochodzące z przemysłu włókienniczego. Barwniki są związkami chemicznymi o złożonej budowie, co znacznie utrudnia ich usuwanie ze ścieków. Obecnie na potrzeby światowego przemysłu włókienniczego, papierniczego i garbarskiego rocznie produkuje się około miliona ton barwników, wśród których największy udział mają anionowe barwniki reaktywne. Z powodu niskiej podatności niektórych materiałów na barwienie tylko część barwników z kąpieli farbiarskiej wiąże się z włóknem, natomiast reszta po procesie barwienia dostaje się do ścieków. Konwencjonalne systemy oczyszczania ścieków bazujące na technologiach osadu czynnego lub błony biologicznej charakteryzują się małą efektywnością usuwania tego typu związków, dlatego często barwniki trafiają do środowiska naturalnego. Substancje barwne obecne w ściekach przemysłowych stanowią bardzo uciążliwą formę zanieczyszczenia. Barwniki, które trafiają do środowiska wodnego nie tylko pogarszają walory wizualne, ale przede wszystkim zaburzają równowagę biologiczną ekosystemu. Wiele z nich wykazuje również działanie toksyczne, a nawet kancerogenne. Bardzo ważne jest zatem, aby poszukiwać nowych, innowacyjnych metod pozwalających na wysokoefektywne usuwanie niebezpiecznych substancji barwnych ze ścieków.

Jedną z bardziej efektywnych i przyjaznych dla środowiska metod usuwania barwników ze ścieków jest proces sorpcji. Najczęściej stosowanym sorbentem przy dekoloryzacji ścieków jest węgiel aktywny. Powszechnie stosowane sorbenty na bazie węgla

aktywnego są jednak stosunkowo drogie, dlatego poszukuje się tańszych zamienników. Alternatywą mogą być sorbenty powstałe z powszechnie dostępnych i tanich materiałów naturalnych oraz odpady pochodzące z przemysłu i rolnictwa. Niemodyfikowane produkty pochodzenia naturalnego ze względu na kwasowy charakter wykazują wysoką efektywność sorpcji względem barwników kationowych, ale niską efektywność w stosunku do barwników anionowych, mających największy udział w ściekach barwnych. W związku z tym trwają prace nad poszukiwaniem nowych i tanich sorbentów, które będą efektywnie oczyszczać ścieki barwne.

Wśród materiałów mogących być alternatywnymi sorbentami znajdują się szeroko dostępne i tanie trociny. Trociny w formie niemodyfikowanej nie dorównują wydajnością komercyjnym sorbentom. Jednak ze względu na wysoką zawartość celulozy, hemicelulozy i lignin, bogatych w hydroksylowe grupy funkcyjne, trociny są materiałem podatnym na modyfikację, które wpływają na zwiększenie ich zdolności sorpcyjnych. Przykładem takiej modyfikacji może być zaproponowana w niniejszej pracy modyfikacja chemiczna, polegająca na aminowaniu polisacharydów zawartych w trocinach. Pozwala ona na wprowadzenie w strukturę trocin grup aminowych, które nadają sorbentowi zasadowy charakter, co pozwala na silne oddziaływanie z substancjami posiadającymi ładunek ujemny. Dzięki temu procesowi polisacharydy zawarte w strukturze trocin zyskują budowę zbliżoną do chitozanu, który charakteryzuje się wysoką efektywnością usuwania barwników. Jednak chitozan znajduje zastosowanie w coraz to nowych dziedzinach przemysłu, co spowodowało znaczący wzrost jego ceny. Natomiast aminacja produktów odpadowych w formie trocin pozwoli na stworzenia taniego sorbentu o właściwościach zbliżonych do chitozanu.

Aminacja polisacharydów może znacznie zwiększyć ich zdolności sorpcyjne względem barwników anionowych. Duży wpływ na pojemność sorpcyjną modyfikowanych trocin może mieć rodzaj czynnika aminującego oraz warunki procesu aminacji. Ciągle niewiele jest opublikowanych rezultatów badań nad wpływem aminacji produktów lignocelulozowych na zdolności sorpcyjne. Nie jest również dostatecznie zbadany wpływ warunków i sposobu przeprowadzania procesu aminacji na efektywność sorpcyjną sorbentów. Badania, których wyniki pozwolą na opracowanie wydajnej metody aminowania trocin wydają się być w pełni uzasadnione.

Głównym celem pracy była ocena wpływu modyfikacji biomasy lignocelulozowej poprzez wprowadzenie grup aminowych na efektywność sorpcji barwników. W pracy określono efektywność sorpcji dla barwników anionowych i kationowych na: trocinach niemodyfikowanych (TR), trocinach poddanych działaniu  $H_2SO_4$  i NaOH (TR-KZ), trocinach poddanych działaniu  $H_2SO_4$  i NaOH, a następnie aktywowanych za pomocą epichlorohydryny (TR-KZ-ECH), trocinach poddanych działaniu  $H_2SO_4$  i NaOH, a następnie aminowanych za pomocą amoniaku (TR-KZ-AM), trocinach poddanych działaniu  $H_2SO_4$  i NaOH, aktywowanych epichlorohydryną, a następnie aminowanych (TR-KZ-ECH-AM).

Badania przeprowadzone zostały w trzech etapach. W pierwszym etapie badań ustalono warunki modyfikacji trocin, czyli dawkę epichlorohydryny i amoniaku oraz pH.

Następnie dla wszystkich testowanych sorbentów ustalono najkorzystniejsze warunki procesu sorpcji – pH i czas równowagi reakcji oraz wyznaczono maksymalne pojemności sorpcyjne sorbentów. Ostatnim etapem były badania w warunkach przepływowych z wykorzystaniem reaktora *air-lift* i reaktora kolumnowego, które przeprowadzone zostały dla trocin poddanych reakcji  $H_2SO_4$  i NaOH oraz najbardziej efektywnego sorbentu. Na tym etapie wyznaczono czas wyczerpania zdolności sorpcyjnych sorbentów ( $C_e=C_0$ ) oraz maksymalną pojemność sorpcyjną sorbentów.

Uzyskane wyniki pozwoliły na stwierdzenie, że efektywność aminowania, a więc liczba wprowadzonych w strukturę trocin aminowych grup funkcyjnych w dużym stopniu zależy od warunków modyfikacji. Najwyższą efektywność sorpcji barwników anionowych na aminowanych trocinach uzyskano po ich wcześniejszej aktywacji epichlorohydryną w pH 12. O efektywności aminowania decydują również zastosowane dawki czynników aktywujących i aminujących. Najniższa dawka epichlorohydryny, pozwalająca na efektywną aminację trocin wyniosła 6,25 g ECH/g sorbentu, natomiast dawka amoniaku gwarantująca wysoką skuteczność sorpcji barwników anionowych 2,3 g  $NH_3$ /g sorbentu.

Na efektywność procesu sorpcji barwników wpływa nie tylko rodzaj zastosowanego sorbentu, ale również warunki prowadzenia procesu. Sorpcja barwników anionowych na produktach lignocelulozowych najefektywniej zachodzi przy pH 3. Również sorpcja barwnika kationowego Basic Violet 10 najefektywniej zachodziła przy pH 3. Z kolei wpływ pH na sorpcję barwnika Basic Red 46 był nieznaczny, jednak nieznacznie wyższą efektywność usuwania barwnika BR46 uzyskano przy pH 5.

Wprowadzenie grup aminowych do struktury chemicznej biomasy lignocelulozowej wpływa na wzrost efektywności sorpcji barwników anionowych. Maksymalna pojemność trocin poddanych bezpośredniej reakcji z amoniakiem (TR-KZ-AM) dla barwników Reactive Black 5 i Reactive Yellow 84 w porównywaniu do trocin niemodyfikowanych (TR) była większa odpowiednio 27-krotnie i 36-krotnie. Najwyższą pojemność sorpcyjną względem barwników anionowych uzyskano dla trocin aminowanych po wstępnej aktywacji epichlorohydryną (TR-KZ-ECH-AM). Pojemność ta dla barwnika RB5 wyniosła 74,19 mg/g, a dla RY84 – 74,02 mg/g i była większa w stosunku do trocin niemodyfikowanych (TR) odpowiednio ponad 69-krotnie i 98-krotnie.

Spośród testowanych sorbentów, największą przydatność do usuwania barwników anionowych w warunkach statycznych wykazały trociny aktywowane epichlorohydryną, a następnie aminowane (TR-KZ-ECH-AM). Badania potwierdzają także wysoką skuteczność tego sorbentu przy oczyszczaniu roztworów barwnych w warunkach przepływowych w reaktorze *air-lift*.

Rezultaty przeprowadzonych badań potwierdzają możliwość zastosowania aminowanych trocin ze wstępną aktywacją epichlorohydryną jako efektywnego sorbentu do usuwania barwników anionowych. Powyższy sorbent może stanowić dobrą alternatywę dla powszechnie stosowanego węgla aktywnego.