

ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY
WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ
Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska



mgr inż. Anna SZMYT

**BADANIA DOŚWIADCZALNE I MODELOWANIE
PROCESU BIOADSORPCJI
METALI CIĘŻKICH Z ROZTWORÓW WODNYCH**

Rozprawa doktorska wykonana
w Zakładzie Inżynierii Procesowej,
Informatyki Procesowej
i Ochrony Atmosfery

Promotor:

dr hab. inż. Józef Nastaj, prof. ZUT

Rozprawa doktorska realizowana
w ramach projektu badawczego
N N209 215338

Szczecin, 2012

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono badania statyki, kinetyki i dynamiki procesu bioadsorpcji Fe(III) z roztworu wodnego na nieożywionej biomase bioadsorbentów (różne formy grzyba pleśniowego *Trichoderma viride*), adsorbencie polimerowym Amberlite IRC-748 oraz wybranych mieszaninach *T. viride* i adsorbentu polimerowego.

Praca składa się z trzech głównych części. W pierwszej dokonano przeglądu literatury dotyczącego możliwości zastosowania materiałów pochodzenia naturalnego jako bioadsorbentów do usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych. Na tej podstawie stwierdzono, że należy zbadać efektywność usuwania metali ciężkich stosując zarówno biomasę mikroorganizmów, jak i adsorbent polimerowy. Studia literaturowe zawierają omówienie mechanizmów wiązania toksycznych metali ciężkich na powierzchni bioadsorbentów, warunki hodowli mikroorganizmów oraz metody realizacji procesu bioadsorpcji.

W części drugiej przedstawiono metodykę i wyniki badań doświadczalnych. Najpierw przeprowadzono fizyczną i chemiczną modyfikację biomasy *T. viride* hodowanej na dwóch rodzajach pożywki: agarze (A) i otrębach pszennych (O). W efekcie uzyskano dwie formy biomasy modyfikowanej fizycznie: agarowa, TvAH i z otrąb pszennych, TvOH oraz dwie formy biomasy modyfikowanej chemicznie: TvANa (agarowa) i TvONa (otręby pszenne). Dla każdego układu pomiarowego wyznaczono optymalne wartości pH i temperatury procesu. Ustalono, że najwyższe wartości pojemności bioadsorpcyjnej Fe(III) uzyskano dla biomasy TvANa i TvOH. Dalsze badania dotyczyły tylko tych dwóch bioadsorbentów.

Następnie przeprowadzono badania równowagi bioadsorpcji, mechanizmu procesu (kinetyka, parametry termodynamiczne i analiza FT-IR) oraz dynamiki procesu. Badania te wykonano dla bioadsorpcji Fe(III) na biomasach grzyba pleśniowego (TvANa i TvOH), adsorbencie Amberlite IRC-748 oraz mieszaninie obu złóż TvANa i TvOH z Amberlite IRC-748 w stosunku wagowym 1:1.

Izotermi równowagi wyznaczono w następujących zakresach temperatur: na biomase *T. viride* (303, 313, 333 K), adsorbencie Amberlite IRC-748 (293, 303, 313 K) i mieszaninach (303, 313 K).

Badania dynamiki procesu wykonano na dwóch kolumnach bioadsorpcyjnych: kolumna I ($D=0,03$ m, $H=0,50$ m) oraz kolumna II ($D=0,06$ m, $H=1,00$ m). Zmiennymi parametrami w pomiarach, występującymi na trzech poziomach, były: koncentracja masowa Fe(III) na wlocie do kolumny (C_0), objętościowy strumień przepływu roztworu (V) oraz wysokość złoża nieruchomego w kolumnie bioadsorpcyjnej (h_z). Wyniki opracowano w formie krzywych przebiecia złoża, jako zależności funkcyjnej stężenia znormalizowanego na wylocie z kolumny od czasu ($C/C_0=f(t)$) oraz średniego stężenia żelaza w fazie stałej bioadsorbentu ($q=f(t)$).

W pracy przedstawiono również wyniki oznaczeń struktury porowatej bioadsorbentów (metodą porozymetrii rtęciowej).

W końcowej części pracy opracowano całościowy model matematyczny procesu bioadsorpcji Fe(III) przebiegającego w sposób okresowy w kolumnie zawierającej nieruchome złożo bioadsorbentu. W modelu uwzględniono dyspersję osiową składnika w fazie ciekłej. Rozwiązanie równań modelu matematycznego, z odpowiednimi warunkami brzegowymi i początkowymi (numeryczną metodą linii - NMOL) umożliwiło wykonanie symulacji procesu i porównanie wyników modelowania z pomiarami doświadczalnymi. Wyniki obliczeń symulacyjnych bardzo dobrze odwzorowują dane pomiarowe.

Dodatkowo przeprowadzono symulację teoretyczną krzywych przebiecia złoża dla kombinacji parametrów procesu (C_0 , V , h_z) niebadanych doświadczalnie.

SUMMARY

This work presents study of static, kinetic and dynamic of the Fe(III) bioadsorption from aqueous solution onto dead biomass of the *Trichoderma viride*, Amberlite IRC-748 polymeric adsorbent and mixture of both in the 1:1 mass ratio.

The work consists of three main parts. The first one presents literature review concerning possibility of using natural materials as bioadsorbents for heavy metals to remove them from water solutions. Based on this review it was found that is necessary to examine the effectiveness of heavy metals removing from water solution, using microorganisms as bioadsorbents. Studies include a discussion about binding mechanism of toxic heavy metals on the bioadsorbent surface, methods of biosorption implementation, and methods used in the cultivation of microorganisms.

Next the experimental methodology was presented. In the first step the effects of *T. viride* biomass modifications (physical and chemical) obtained on two types of medium (agar (A) or wheat (O) bran) were investigated. As the result of modifications two forms of biomass physically modified (TvAH, TvOH), and two forms biomass chemically modified (TvANa, TvONa) were obtained. For each measuring system the optimum pH and temperature ranges were determined. It was found that the highest values of Fe(III) biosorption capacity were obtained for TvANa and TvOH biomasses. Further, kinetic and dynamic studies performed were related to these two bioadsorbents. The next steps of the investigations were determination of the equilibrium isotherms, the mechanism of the process (kinetics, thermodynamic parameters and analysis of FT-IR) and the dynamics of the process. These studies were carried out for Fe(III) bioadsorption onto *T. viride* fungus biomass, polymeric adsorbent Amberlite IRC-748, and a mixture of these two in 1:1 mass ratio. Equilibrium isotherms were determined in the following ranges of temperature on biomass *T. viride* (303, 313, 333 K), polymeric adsorbent Amberlite IRC-748 (293, 303 and 313 K) and mixtures (303 and 313 K). Testing of the process bioadsorption dynamic were performed on two columns: column I (D = 0.03 m, H = 0.50 m) and column II (D = 0.06 m, H = 1.00 m). Variable parameters of the measurements appearing at three levels were: mass concentration of Fe(III) at the inlet to the column (C_0), volumetric flow rate of the water solution (V) and the bed height in the bioadsorption column (h_z). The results were presented as breakthrough curves of the bioadsorbent, as the functional dependence of Fe(III) normalized concentration at the outlet of the column versus time ($C/C_0 = f(t)$) and the average iron concentration in the solid bioadsorbent phase ($q = f(t)$).

Additionally, the results of measurements of bioadsorbents pore structure, by mercury porosimetry method were presented.

In the last part a mathematical model of the iron(III) bioadsorption process was developed, which runs in a batch fixed bed column. The model takes into account an axial component dispersion in aqueous solution.

Solution of mathematical model equations with adequate boundary and initial conditions was carried out using a numerical method of lines (NMOL) in dimensionless coordinates. Simulation results were in good agreement with experimental data.

Theoretical simulations of breakthrough curves for the not investigated combinations of the bioadsorption process parameters were carried out. Variable parameters in these simulation were: C_0 , V , and h_z .

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE	2
SUMMARY	3
WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ	6
WYKAZ RYSUNKÓW	9
WYKAZ TABEL	12
1. WPROWADZENIE	13
2. PRZEGLĄD LITERATURY	15
2.1. Bioadsorbenty	15
2.2. Metale ciężkie	17
2.3. Mechanizm procesu bioadsorpcji	19
2.3.1. Mechanizm aktywny	20
2.3.2. Mechanizm bierny	21
2.3.3. Mechanizm bierny a mechanizm aktywny	23
2.3.4. Wpływ parametrów procesu na bioadsorpcję metali ciężkich	24
2.3.5. Parametry termodynamiczne procesu bioadsorpcji	25
2.4. Warunki hodowli mikroorganizmów	28
2.4.1. Temperatura	28
2.4.2. Tlenowość	29
2.4.3. Kwasowość - odczyn środowiska	31
2.4.4. Składniki odżywcze	31
2.5. Metody wyznaczania pojemności bioadsorpcyjnej złoża	32
2.5.1. Statyka procesu bioadsorpcji	32
2.5.2. Kinetyka procesu bioadsorpcji	34
2.5.3. Dynamika procesu bioadsorpcji	35
2.6. Model matematyczny	42
2.7. Wnioski z przeglądu literatury	45
3. CEL I ZAKRES PRACY	46
4. BADANIA DOŚWIADCZALNE	47
4.1. Charakterystyka złóż wybranych do badań	48
4.2. Wybór i charakterystyka adsorbentu	51
4.3. Wpływ pH roztworu i temperatury na efektywność usuwania Fe(III)	51
4.4. Statyka bioadsorpcji Fe(III) na biomasie <i>T. viride</i> i adsorbencie polimerowym Amberlite IRC-748	54
4.4.1. Metodyka pomiarów izoterm równowagi bioadsorpcji	55

4.4.2. Równowagowy czas kontaktu	56
4.4.3. Analiza wyników pomiarów izoterm równowagi	59
4.4.4. Dopasowanie izoterm równowagi do danych doświadczalnych	62
4.5. Regeneracja złóż	70
4.6. Mechanizm procesu bioadsorpcji	71
4.6.1. Analiza FT-IR	71
4.6.2. Parametry termodynamiczne procesu bioadsorpcji	74
4.6.3. Średnia energia bioadsorpcji Fe(III)	77
4.7. Kinetyka procesu bioadsorpcji	81
4.8. Dynamika procesu bioadsorpcji	85
4.8.1. Opis aparatury doświadczalnej	86
4.8.2. Metodyka pomiarów doświadczalnych	88
4.8.3. Analiza wyników pomiarów dynamiki procesu	92
5. MODEL PROCESU BIOADSORPCJI	102
5.1. Założenia modelu matematycznego procesu bioadsorpcji	102
5.2. Model matematyczny procesu bioadsorpcji	102
5.3. Oszacowanie poszczególnych parametrów modelu	105
5.3.1. Równowaga bioadsorpcji	105
5.3.2. Współczynnik przenikania masy	105
5.3.3. Opory wnikania masy w całkowitym procesie przenikania	106
5.4. Ostateczna postać modelu matematycznego	108
5.5. Przekształcenie modelu matematycznego na model bezwymiarowy	108
5.6. Symulacja modelu numerycznego i weryfikacja doświadczalna modelu ..	112
5.6.1. Oszacowanie parametrów modelu numerycznego	112
5.6.2. Wyniki obliczeń symulacji i porównanie z wynikami eksperymentalnymi	113
5.6.3. Wyniki obliczeń symulacji na podstawie opracowanego modelu matematycznego procesu bioadsorpcji żelaza	116
6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE	120
LITERATURA	124

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

- a_p - powierzchnia właściwa porów złoża, m^2/g
- C - stężenie równowagowe Fe(III) w roztworze wodnym (badania statyki), g/dm^3
- C - stężenie lokalne Fe(III) w roztworze wodnym (badania dynamiki), g/dm^3
- C^* - stężenie równowagowe Fe(III) w roztworze wodnym (rozdział 5.2, modelowanie matematyczna), g/dm^3
- C_0 - początkowe stężenie żelaza Fe(III) w roztworze wodnym, g/dm^3
- d_p - średnica porów ziarna bioadsorbentu, m
- d_z - średnica zastępcza ziaren bioadsorbentu, m
- D_{AB} - współczynnik dyfuzji molekularnej, m^2/s
- D_k - średnica kolumny bioadsorpcyjnej, m
- D_L - współczynnik dyspersji osiowej adsorbentu w fazie ciekłej, m^2/s
- D_p - efektywny współczynnik dyfuzji w porach złoża, m^2/s
- E - średnia energia bioadsorpcji, kJ/mol
- ΔG^0 - energia swobodna Gibbsa, J/mol
- h_0 - wysokość strefy wymiany masy, m
- h_z - wysokość złoża w kolumnie bioadsorpcyjnej, m
- H_k - wysokość kolumny bioadsorpcyjnej, m
- ΔH^0 - zmiana entalpii (ciepło bioadsorpcji), kJ/mol
- k_1 - stała szybkości bioadsorpcji pierwszego rzędu, $1/s$
- k_2 - stała szybkości bioadsorpcji drugiego rzędu, $1/s$
- k_f - współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej, m/s
- K_c^0 - standardowa stała równowagi termodynamicznej układu, -
- K_c' - pozorna stała równowagi układu bioadsorpcyjnego, -
- K_z - współczynnik przenikania masy, $1/s$
- m - masa bioadsorbentu, g
- M_{Fe} - masa molowa żelaza, g/mol
- M_W - masa molowa wody, g/mol
- N_L - bezwymiarowa liczba transportu masy do wewnętrznej porowatej struktury ziarna bioadsorbentu, -
- N_s - bezwymiarowa liczba transportu masy w fazie ciekłej do filmu cieczy ziarna bioadsorbentu, -
- q - koncentracja składnika w fazie stałej na powierzchni bioadsorbentu, g/g
- q_e' - równowagowa koncentracja Fe na powierzchni bioadsorbentu, mol/dm^3
- q_{max} - maksymalne stężenie Fe(III) przy monowarstwowym pokryciu powierzchni bioadsorbentu (stała r-ń izoterm Langmuira, Totha, D-R), g/g

- q_t - chwilowe stężenie w fazie stałej bioadsorbentu, g/g
- R - uniwersalna stała gazowa, J/mol·K
- R_p - promień ziarna bioadsorbentu, m
- ΔS° - zmiana entropii, J/mol·K
- t - czas, s
- T - temperatura, K
- V - objętość roztworu wodnego Fe(III), dm³
- \dot{V} - strumień objętościowy przepływu płynu w kolumnie, dm³/s
- w - prędkość liniowa płynu, liczona na pusty przekrój aparatu, m/s
- Δz - współrzędna wysokości złoża (współrzędna osiowa), m

Litery greckie

- β - współczynnik powinowactwa oszacowano na podstawie liniowej zależności równania izotermy DR, -
- δ - średni błąd względny aproksymacji, %
- ε - porowatość złoża, -
- ε° - potencjał Polany'iego, -
- Φ - współczynnik asocjacji (metoda Wilke-Changa), -
- η - lepkość dynamiczna płynu, Pa·s
- λ - liczba falowa, 1/cm
- v_z - prędkość płynu w porach bioadsorbentów, m/s
- ρ_c - gęstość roztworu, g/dm³
- ρ_{us} - gęstość usypowa złoża, g/dm³
- τ - czas bezwymiarowy, -
- τ_0 - czas formowania się frontu bioadsorpcji, s
- τ_k - współczynnik krętości porów, -
- τ_s - czas niezbędny do przemieszczania się frontu bioadsorpcji, s

Indeksy dolne i górne

- exp - wartość doświadczalna
- n - moment nasycenia złoża
- obl - wartość obliczona
- p - moment przebiccia złoża

Liczby bezwymiarowe

$$Pe = \frac{w d_z}{D_L} \quad - \text{liczba Pecleta}$$

$$Re = \frac{w d_z \rho}{\eta} \quad - \text{liczba Reynoldsa}$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho D_{AB}} \quad - \text{liczba Schmidta}$$

$$Sh = \frac{k_f d_z}{D_{AB}} \quad - \text{liczba Sherwooda}$$

$$Z = \frac{z}{H} \quad - \text{bezwymiarowa współrzędna osiowa}$$

$$\tau = \frac{w \rho_c t}{C_0 h_z} \quad - \text{czas bezwymiarowy}$$

Skróty użyte w pracy

- CDOZ - czas ochronnego działania złoża
- D-R - równanie Dubinina - Raduszkiewicza
- NMOL - Numeryczna metoda linii
- RP - równanie Redlicha – Petersona
- TvAH - *T. viride* hodowany na agarze
(forma wodorowa – modyfikowana fizycznie)
- TvANa - *T. viride* hodowany na agarze
(forma sodowa – modyfikowana chemicznie)
- TvOH - *T. viride* hodowany na otrębach
(forma wodorowa – modyfikowana fizycznie)
- TvONa - *T. viride* hodowany na otrębach
(forma sodowa – modyfikowana chemicznie)

WYKAZ RYSUNKÓW

Rys. 2.1. Wiązanie kationów metali przy zastosowaniu bakterii, jako bioadsorbentu.....	19
Rys. 2.2. Transport metalu przez błonę komórkową.....	20
Rys. 2.3. Rozkład stężenia substancji dyfundującej przez błonę	22
Rys. 2.4. Wiązanie jonów metali przez błonę komórkową bakterii <i>Bacillus subtilis</i>	24
Rys. 2.5. Wpływ temperatury na szybkość wzrostu drobnoustrojów.....	28
Rys. 2.6. Kształt izoterm według klasyfikacji BDDT (Brunauer, Demin, Deming, Teller) ..	34
Rys. 2.7. Prędkość przepływu płynu a rozmieszczenie złoża w kolumnie	36
Rys. 2.8. Schemat procesu bioadsorpcji i regeneracji na nieruchomej warstwie złoża	37
Rys. 2.9. Profile stężeń w kolumnie bioadsorpcyjnej	38
Rys. 2.10. Schemat kolumny z nieruchomą warstwą bioadsorbentu	39
Rys. 2.11. Połączenie kaskadowe kolumn bioadsorpcyjnych	40
Rys. 2.12. Schemat kolumny z warstwą fluidalną.....	41
Rys. 2.13. Schemat kolumny z ruchomą warstwą bioadsorbentu.....	42
Rys. 4.1. Forma wodorowa biomasy <i>T. viride</i> hodowana na agarze (TvAH).....	47
Rys. 4.2. Forma sodowa biomasy <i>T. viride</i> hodowana na agarze (TvANa)	47
Rys. 4.3. Forma wodorowa biomasy <i>T. viride</i> hodowana na otrębach pszennych (TvOH).48	
Rys. 4.4. Forma sodowa biomasy <i>T. viride</i> hodowana na otrębach pszennych (TvONa) ..	48
Rys. 4.5. Adsorbent polimerowy Amberlite IRC-748.....	48
Rys. 4.6. Rozkład objętości właściwej porów różnych rodzajów biomasy grzyba <i>T. viride</i> .50	
Rys. 4.7. Rozkład powierzchni właściwej porów różnych rodzajów biomasy grzyba <i>T. viride</i>	50
Rys. 4.8. Wpływ pH roztworu wodnego na efektywność bioadsorpcji Fe(III) na różnych formach nieożywionej biomasy grzyba <i>T. viride</i>	52
Rys. 4.9. Wpływ temperatury na efektywność bioadsorpcji Fe(III) z roztworu wodnego na różnych formach nieożywionej biomasy grzyba <i>T. viride</i>	53
Rys. 4.10. Stanowisko badawcze do wykonywania pomiarów izoterm równowagi	55
Rys. 4.11. Widok ogólny aparatury do ręcznego miareczkowania roztworu wodnego Fe(III).....	56
Rys. 4.12. Wpływ czasu kontaktu dla bioadsorpcji Fe(III) na biomacie <i>T. viride</i> hodowanej na agarze (TvAH i TvANa)	57
Rys. 4.13. Wpływ czasu kontaktu dla bioadsorpcji Fe(III) na biomacie <i>T. viride</i> hodowanej na otrębach pszennych (TvOH i TvONa)	57
Rys. 4.14. Wpływ czasu kontaktu dla adsorpcji Fe(III) na adsorbencie polimerowym Amberlite IRC-748	58
Rys. 4.15. Wpływ czasu kontaktu dla bioadsorpcji Fe(III) na mieszaninach dwóch form biomasy <i>T. viride</i> (TvANa i TvOH) z adsorbentem polimerowym Amberlite IRC-748 (stosunek wagowy 1:1)	58
Rys. 4.16. Izotermy bioadsorpcji Fe(III) z roztworu wodnego na biomacie TvANa	59
Rys. 4.17. Izotermy bioadsorpcji Fe(III) z roztworu wodnego na biomacie TvOH	60
Rys. 4.18. Izotermy adsorpcji Fe(III) z roztworu wodnego na adsorbencie polimerowym Amberlite IRC-748	60
Rys. 4.19. Izotermy bioadsorpcji jonów Fe(III) na mieszaninie TvANa i Amberlite IRC-748	61
Rys. 4.20. Izotermy bioadsorpcji jonów Fe(III) na mieszaninie TvOH i Amberlite IRC-748	61
Rys. 4.21. Dopasowanie izoterm bioadsorpcji Koble-Corrigana do danych pomiarowych; układ: Fe(III)-biomasa TvANa.....	68

Rys. 4.22. Dopasowanie izoterm bioadsorpcji Redlicha-Petersona do danych pomiarowych; układ: Fe(III)-biomasa TvOH	68
Rys. 4.23. Dopasowanie izoterm bioadsorpcji Totha do danych pomiarowych; układ: Fe(III) - mieszanina biomasy TvANA i Amberlite IRC-748	69
Rys. 4.24. Dopasowanie izoterm bioadsorpcji Koble-Corrigana do danych pomiarowych; układ: Fe(III) - mieszanina biomasy TvOH i Amberlite IRC-748.....	69
Rys. 4.25. Dopasowanie izoterm adsorpcji Koble-Corrigana do danych pomiarowych; układ: Fe(III)- Amberlite IRC-748	70
Rys. 4.26. Spektrum FT-IR badanych bioadsorbentów przed procesem bioadsorpcji jonów Fe(III).....	72
Rys. 4.27. Spektrum FT-IR biomasy TvANA przed i po procesie bioadsorpcji Fe(III)	73
Rys. 4.28. Spektrum FT-IR biomasy TvOH oraz TvONa przed i po procesie bioadsorpcji Fe(III)	74
Rys. 4.29. Izotermi liniowe Dubinina-Raduszkiewicza; układ: Fe(III) - biomasa TvANA...	78
Rys. 4.30. Wpływ temperatury na średnią energię bioadsorpcji żelaza(III) na biomacie TvANA i TvOH.....	79
Rys. 4.31. Wpływ temperatury na średnią energię bioadsorpcji Fe(III) na mieszkankach bioadsorbentów: TvANA lub TvOH.....	80
Rys. 4.32. Wpływ temperatury na średnią energię adsorpcji Fe(III) na Amberlite IRC-748	80
Rys. 4.33. Dopasowanie równania kinetyki pseudo pierwszego-rzędu do danych doświadczalnych; $C_0=0,1 \text{ g/dm}^3$	82
Rys. 4.34. Dopasowanie równania kinetyki pseudo drugiego-rzędu do danych eksperymentalnych; $C_0=0,1 \text{ g/dm}^3$	83
Rys. 4.35. Ogólny widok instalacji badawczej procesu bioadsorpcji jonów Fe(III) z roztworów wodnych na badanych nieruchomych złożach.....	86
Rys. 4.36. Schemat instalacji do bioadsorpcji jonów żelaza z roztworów wodnych	87
Rys. 4.37. Schemat rozmieszczenia czujników temp. w kolumnach bioadsorpcyjnych	87
Rys. 4.38. Temperatury w osi kolumny od czasu dla różnych współrzędnych wysokości złoża podczas bioadsorpcji żelaza(III) na TvOH $C_0=0,01 \text{ g/dm}^3$, $h_z=0,38\text{m}$, $\dot{V}=1,39 \cdot 10^{-3}\text{dm}^3/\text{s}$	92
Rys. 4.39. Odczyn pH roztworu na wlocie i wylocie z kolumny bioadsorpcyjnej podczas bioadsorpcji żelaza(III) na biomacie TvOH, $C_0=0,01 \text{ g/dm}^3$, $h_z=0,38\text{m}$, $\dot{V}=1,39 \cdot 10^{-3}\text{dm}^3/\text{s}$	93
Rys. 4.40. Krzywe przebiecia dla bioadsorpcji Fe(III) na TvOH, $\dot{V}=0,417 \cdot 10^{-3}\text{dm}^3/\text{s}$, $C_0=0,01 \text{ g/dm}^3$, kolumna I	94
Rys. 4.41. Krzywe przebiecia dla bioadsorpcji Fe(III) na nieruchomej warstwie złóż, $\dot{V}=1,39 \cdot 10^{-3}\text{dm}^3/\text{s}$, $C_0=0,01 \text{ g/dm}^3$, kolumna I.....	94
Rys. 4.42. Krzywe przebiecia dla bioadsorpcji Fe(III) na nieruchomej warstwie bioadsorbentu TvOH, $\dot{V}=1,39 \cdot 10^{-3}\text{dm}^3/\text{s}$, $C_0=0,1 \text{ g/dm}^3$, kolumna II	95
Rys. 4.43. Krzywe przebiecia dla bioadsorpcji Fe(III) na nieruchomej warstwie złóż, $\dot{V}=1,39 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$, $h_z=0,82 \text{ m}$, kolumna I.....	96
Rys. 4.44. Krzywe przebiecia dla bioadsorpcji Fe(III) na mieszaninie TvOH i Amberlite IRC-748, $h_z=0,38 \text{ m}$, $\dot{V}=1,39 \cdot 10^{-3}\text{dm}^3/\text{s}$, kolumna I	96
Rys. 4.45. Krzywe przebiecia dla bioadsorpcji Fe(III) na TvOH, $\dot{V}=1,39 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$, $h_z=0,82 \text{ m}$, kolumna II	97
Rys. 4.46. Krzywe przebiecia dla bioadsorpcji Fe(III) na nieruchomej warstwie złóż, $h_z=0,25 \text{ m}$, $C_0=0,1 \text{ g/dm}^3$, kolumna I	98
Rys. 4.47. Krzywe przebiecia dla adsorpcji żelaza na Amberlite IRC-748, $h_z=0,25 \text{ m}$, $C_0=0,1 \text{ g/dm}^3$, kolumna I	98

Rys. 4.48. Krzywe przebiecia dla bioadsorpcji Fe(III) na TvOH, $C_0=0,1 \text{ g/dm}^3$, $h_z=0,82 \text{ m}$, kolumna II	99
Rys. 4.49. Pojemności bioadsorpcyjne TvOH i mieszaniny TvOH i Amberlite IRC-748 , $C_0=0,1 \text{ g/dm}^3$, $h_z=0,25 \text{ m}$, $\dot{V}=4,17 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$, kolumna I.....	100
Rys. 4.50. Pojemność adsorpcyjna Amberlite IRC-748 , $C_0=0,1 \text{ g/dm}^3$, $h_z=0,25 \text{ m}$, $\dot{V}=4,17 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$, kolumna I	100
Rys. 5.1. Schemat bioadsorbera z nieruchomą warstwą bioadsorbentu.....	103
Rys. 5.2. Schemat dyskretyzacji złoża w kolumnie bioadsorpcyjnej, do modelowania matematycznego procesu na nieruchomej warstwie złoża bioadsorpcyjnego .	109
Rys. 5.3. Porównanie doświadczalnych (punkty) oraz obliczonych (linia) krzywych przebiecia znormalizowanego stężenia żelaza C/C_0 od czasu na nieruchomej warstwie bioadsorbentu TvOH, $h_z=0,38 \text{ m}$, $\dot{V}=1,39 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$, kolumna I	114
Rys. 5.4. Porównanie doświadczalnych oraz obliczonych krzywych przebiecia znormalizowanego stężenia żelaza C/C_0 od czasu na Amberlite IRC-748 , $C_0=0,1 \text{ g/dm}^3$, $\dot{V}=4,17 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$, kolumna I.....	114
Rys. 5.5. Porównanie doświadczalnych oraz obliczonych krzywych przebiecia znormalizowanego stężenia żelaza C/C_0 od czasu na mieszaninie TvOH i Amberlite IRC-748, $C_0=0,01 \text{ g/dm}^3$, $\dot{V}=0,417 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$, kolumna I	115
Rys. 5.6. Porównanie doświadczalnych oraz obliczonych krzywych przebiecia znormalizowanego stężenia żelaza C/C_0 od czasu na TvOH, $C_0=0,1 \text{ g/dm}^3$, $\dot{V}=4,17 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$, kolumna II.....	115
Rys. 5.7. Porównanie doświadczalnych oraz obliczonych krzywych przebiecia znormalizowanego stężenia żelaza C/C_0 od czasu na nieruchomej warstwie bioadsorbentu TvOH, $C_0=0,05 \text{ g/dm}^3$, $h_z=0,82 \text{ m}$, kolumna II	116
Rys. 5.8. Obliczone krzywe przebiecia dla bioadsorpcji Fe(III) na nieruchomej warstwie bioadsorbentu TvANA w zależności od natężenia przepływu $\dot{V}=1,39 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$, kolumna II.....	117
Rys. 5.9. Obliczone krzywe przebiecia dla bioadsorpcji Fe(III) na nieruchomej warstwie bioadsorbentu TvANA w zależności od wysokości złoża $h_z=0,82 \text{ m}$, kolumna I	117
Rys. 5.10. Obliczone krzywe przebiecia dla bioadsorpcji Fe(III) na nieruchomej warstwie czterech rodzajów złoż dla stałych wartości: $C_0=0,1 \text{ g/dm}^3$, $\dot{V}=4,17 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$, $h_z=0,38 \text{ m}$, kolumna I.....	118
Rys. 5.11. Obliczone krzywe przebiecia dla bioadsorpcji Fe(III) na nieruchomej warstwie czterech rodzajów złoż dla stałych wartości: $C_0=0,01 \text{ g/dm}^3$, $\dot{V}=4,17 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$, dla różnych wysokości złoż, kolumna II	118

WYKAZ TABEL

Tabela 2.1. Związki metali ciężkich - zastosowanie.....	13
Tabela 2.2. Bioadsorbenty stosowane do usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych.....	16
Tabela 2.3. Zestawienie wartości dopuszczalnych stężeń metali ciężkich w roztworach wodnych.....	18
Tabela 2.4. Równania izoterm	33
Tabela 4.1. Zestawienie właściwości fizykochemicznych biomasy <i>T. viride</i> i adsorbentu Amberlite IRC-748	49
Tabela 4.2. Klasyfikacja porów w zależności od ich średnicy	49
Tabela 4.3. Właściwości fizykochemiczne $FeCl_3$	51
Tabela 4.4. Zestawienie stałych równań izoterm równowagi dla układów: Fe(III)- TvANa oraz jony żelaza(III) - TvANa i Amberlite IRC-748	63
Tabela 4.5. Zestawienie stałych równań izoterm równowagi dla układów: Fe(III) - TvOH oraz Fe(III) - TvOH i Amberlite IRC-748	64
Tabela 4.6. Zestawienie stałych równań izoterm równowagi oraz wartości średniego błędę względnę aproksymacji (δ) dla układu: Fe(III) – adsorbent polimerowy Amberlite IRC-748.....	65
Tabela 4.7. Zestawienie wartości średniego błędę względnę aproksymacji (δ) stałych izoterm bioadsorpcji Fe(III) dla badanych układów grzyba <i>T. viride</i>	66
Tabela 4.8. Parametry termodynamiczne dla bioadsorpcji Fe(III) na wybranych formach biomasy <i>T. viride</i>	75
Tabela 4.9. Parametry termodynamiczne dla adsorpcji Fe(III) na adsorbencie polimerowym Amberlite IRC-748.....	76
Tabela 4.10. Parametry termodynamiczne dla bioadsorpcji Fe(III) na mieszaninie Amberlite IRC-748 z biomasą TvANa lub TvOH.....	76
Tabela 4.11. Obliczone wartości średniej energii bioadsorpcji Fe(III) dla badanych układów.....	78
Tabela 4.12. Zestawienie wyników analizy kinetyki bioadsorpcji	84
Tabela 4.13. Rozmieszczenie czujników temperatury w kolumnach bioadsorpcyjnych	88
Tabela 4.14. Zestawienie kombinacji czynników zastosowanych w badaniach procesu bioadsorpcji; kolumna I: D=0,03m H=0,5m; T=317 K.....	90
Tabela 4.15. Zestawienie kombinacji czynników zastosowanych w badaniach procesu bioadsorpcji; kolumna II: D=0,06 m H=1,0 m; T=317 K.....	91
Tabela 4.16. Zestawienie wyników obliczeń parametrów opisujących dynamikę procesu bioadsorpcji	101
Tabela 5.1. Zestawienie wartości bezwymiarowych liczb transportu masy.....	107
Tabela 5.2. Zestawienie zmienności parametrów uzyskanych w badaniach doświadczalnych, kolumna I.....	112
Tabela 5.3. Wartości współczynników kinetycznych w procesie usuwania Fe(III) z roztworu wodnego na wybranych złożach sorpcyjnych.....	113
Tabela 5.4. Zakres zmienności wartości liczb kryterialnych.....	113

1. WPROWADZENIE

Rozwój cywilizacji przyczynił się do zwiększenia zanieczyszczania środowiska wodnego związkami organicznymi i nieorganicznymi, pochodzącymi głównie z zakładów przemysłowych. Stopień zanieczyszczenia środowiska zmniejsza efektywność samooczyszczania się wód środowiska naturalnego. Konsekwencją wprowadzania na rynek przemysłowych środków oczyszczania wód jest powstawanie niebiodegradowalnych odpadów. Niezbędne jest, więc poszukiwanie coraz to nowszych, efektywniejszych i tańszych metod oczyszczania.

Jedną z najbardziej toksycznych grup nieorganicznych związków zanieczyszczających środowisko wodne są metale ciężkie, będące naturalnym składnikiem skorupy ziemskiej.

Czyste pierwiastki metali nie wpływają negatywnie na środowisko, ale i nie mają dużego zastosowania w przemyśle. Znaczne zastosowanie w przemyśle a zarazem duże zagrożenie dla środowiska stanowią związki chemiczne tych metali (tabela 2.1).

Tabela 2.1. Związki metali ciężkich - zastosowanie [1;2]

Związki	Zastosowanie
Arsenu	Preparaty farmaceutyczne, barwniki, środki ochrony roślin i nawozów
Chromu	Barwniki, garbniki, cement, powłoki antykorozyjne
Cynku	Składnik stopów, farby, maści, kremy, warstwa ochronna zabezpieczająca powierzchnię żelaza i stali przed rdzewieniem
Kadmu	Odpady tworzyw sztucznych, zużyte baterie, ścieki bytowe i przemysłowe, nawozy, stabilizator mas plastycznych
Manganu	Utleniacz, preparaty ochrony roślin, nawozy, barwniki
Ołowiu	Akumulatory samochodowe, szkło kryształowe, czcionki drukarskie
Rtęci	Produkcja chloru, łągu, lamp, baterii, urządzeń pomiarowych
Żelaza	Rdzeń elektromagnesów, produkcja pigmentów, żeliwa, stali (budowa maszyn i urządzeń, elektrotechnika, budownictwo,), produkcja H ₂ S

Metalem ciężkim stosowanym w niemal każdej gałęzi przemysłu jest żelazo. Wchodzi ono w skład stali stosowanych, między innymi, w przemyśle okrętowym, samochodowym, zbrojeniowym, budownictwie. Żelazo jest najważniejszym elementem systemów biologicznych - składnik hemoglobiny. Niedobór żelaza w organizmie wywołuje ogólne osłabienie i anemię. Nadmiar natomiast działa

destrukcyjne (zatrucie, hemochromatozy, czyli uszkodzenia narządów głównie wątroby i mięśni).

Przykładowe zastosowanie wybranych soli żelaza:

- siarczek żelaza(II) - produkcja siarkowodoru,
- szczawian żelaza – fotografia,
- limonit i hematyt - pigmenty i materiały ściernie,
- siarczan(VI) żelaza(III) - stosowany jest do czyszczenia wód naturalnych i ścieków kanalizacyjnych, do koagulacji krwi w rzeźniach, w garbowaniu żelazowym, jako środek grzybobójczy, zaprawa farbiarska,
- chlorek żelaza i azotany - odczynniki przemysłowe, stosowane głównie w przemyśle barwników np. „błękit pruski”, „błękit Turnbulla”,
- chlorek żelaza(III) - wywoływacz atramentu sympatycznego (bezbarwnego) dla tekstów pisanych kwasem salicylowym, płyn wytrawiający płytki PCB,
- magnetyt - produkcja elektrod.

W literaturze przedmiotu opisano szereg procesów stosowanych do usuwania żelaza z roztworów wodnych, między innymi: sedymentacja, filtracja, koagulacja. Metody te umożliwiają jego efektywne usuwanie z zanieczyszczonych wód.

Ważnym zagadnieniem jest sprawdzenie możliwości usuwania tego metalu z roztworu wodnego metodą adsorpcji. Nowością jest zastosowania biomasy materii nieożywionej lub ożywionej, jako złóż bioadsorpcyjnych.

Pierwszy artykuł opisujący zjawisko bioadsorpcji opublikowano w 1951 r. [3]. Wzrost zainteresowania tą tematyką nastąpił dopiero na przełomie lat 70/80 [4]. Obecnie wciąż trwają badania dotyczące wyjaśnienia mechanizmu procesu. Stosuje się coraz nowsze metody badawcze i analityczne umożliwiające określenie zmian zachodzących na powierzchni biomasy w wyniku procesu bioadsorpcji. Stosuje się między innymi następujące metody: Scanning Electron Microscope (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) [5].

Niniejsza rozprawa doktorska ma charakter teoretyczno-doświadczalny. Problematyka pracy obejmuje zagadnienia ochrony środowiska. Głównym jej celem jest sprawdzenie możliwości stosowania materiałów pochodzenia naturalnego do usuwania zanieczyszczeń metali ciężkich z roztworów wodnych.

2. PRZEGLĄD LITERATURY

2.1. Bioadsorbenty

Bazując na zjawisku samooczyszczania się wód naturalnych podjęto badania mające na celu zbadanie czy materiały pochodzenia naturalnego można efektywnie stosować, jako złoża bioadsorpcyjne, w procesie sterowanym przez człowieka. Stąd też wyodrębniono nową kategorię materiałów sorpcyjnych, zwanych dalej bioadsorbentami.

Jako efektywne złoża bioadsorpcyjne mogą być stosowane między innymi:

- materiały pochodzenia roślinnego i zwierzęcego (rośliny morskie -algi [6-13], torf [14], siewka słomy zbożowej [15], skórki owoców [16,17] itp.),
- mikroorganizmy (grzyby pleśniowe [18-29], drożdże [30-32], bakterie [33-40]):
 - stanowiące produkty odpadowe procesów przemysłowych [27; 41-43],
 - hodowane na specjalnych pożywkach, zarówno biomasa ożywiona jak i nieożywiona [44-47].

Modyfikacja złóż przyczynia się do wzrostu efektywności usuwania metali z roztworów wodnych. Wyróżniamy modyfikację:

- fizyczną - procesy mechanicznego zniekształcania biomasy, gotowanie, autoklawowanie, suszenie [48],
- chemiczną - oddziaływanie chemicznymi odczynnikami organicznymi lub nieorganicznym [49-51].

W tabeli 2.2 zestawiono najczęściej stosowane w literaturze bioadsorbenty do usuwania jonów metali, wykazano jak różną efektywnością charakteryzują się poszczególne grupy złóż, w konkretnych warunkach temperaturowych i środowiskowych (różne wartości pH roztworów).

Tabela 2.2. Bioadsorbenty stosowane do usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych

Lp.	Bioadsorbent		Jon metalu	Parametry			q · 10 ³ [g/g]	Lit.
	Typ	Rodzaj		C ₀ [g/dm ³]	T [K]	pH		
1.	<i>Spirogyra species</i>	Alga	Cr (VI)	0,005	–	2,0	14,7	[52]
2.	<i>Bacillus circulans</i>	Bakterie	Cr (VI)	0,050	301	2,5	39,3	[53]
3.	<i>Pseudomonas putida</i>		Cu (II)	0,063	303	4,5	12,8	[54]
4.	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>		Cu (II)	0,200	–	5,0	16,7	[55]
5.	<i>Streptococcus equisimilis</i>		Fe (III)	0,050	303	2,0	19,7	[56]
6.	<i>Streptoverticillium cinnamomeum</i>		Pb (II)	1,000	301	4,0	57,7	[35]
7.	<i>Pseudomonas putida</i>		Zn (II)	0,065	303	5,0	12,4	[54]
8.	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>		Zn (II)	0,200	–	6,6	49,6	[55]
9.	<i>Streptomyces rimosus</i>		Zn (II)	0,100	293	7,5	30,0	[57]
10.	<i>Streptoverticillium cinnamomeum</i>		Zn (II)	1,000	301	5,5	21,3	[35]
11.	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>		Drożdże	Fe (III)	0,050	303	2,0	16,9
12.	<i>Inonotus hispidus</i>	Grzyb	As (III)	0,010	293	6,0	51,9	[58]
13.	<i>Inonotus hispidus</i>		As (V)	0,010	293	2,0	59,6	[58]
14.	<i>Rhizopus arrhizus</i>		Cr (VI)	0,100	–	2,0	9,95	[59]
15.	<i>Neurospora crassa</i>		Cr (VI)	0,250	298	1,0	15,8	[60]
16.	<i>Rhizopus arrhizus</i>		Fe (III)	0,210	298	2,0	30,0	[61]
17.	<i>Aspergillus niger</i>		Fe (III)	0,050	303	2,0	22,3	[56]
18.	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>		Hg (II)	0,500	298	7,0	61,0	[62]
19.	<i>Tuja orientalis - szyszki</i>		Inne	Cr (VI)	0,050	289	1,5	16,6
20.	Sieczka słomy zbożowej	Cu (II)		0,015	–	5,0	1,98	[64]
21.	Pang Da Hai	Pb (II)		0,100	298	6,5	27,1	[65]
22.	Skórka pomarańczy	Pb (II)		0,207	298	5,3	252,7	[16]
23.	Muszla kraba	Co (II)		2,000	–	6,0	322,6	[66]

2.2. Metale ciężkie

Metale o gęstości większej od $4,5 \cdot 10^3 \text{ g/dm}^3$ zaliczane są do grupy metali ciężkich. Cechą charakterystyczną tej grupy jest oddawanie elektronów w reakcjach chemicznych tworząc proste kationy.

Pierwiastki zaliczane do grupy metali ciężkich (Hg, Cd, Pb, Al, Fe, Zn, Cu, Ca, Mg, Ni itp.) to naturalne składniki budulcowe skorupy ziemskiej. Odgrywają one istotną rolę w funkcjonowaniu i rozwoju żywego organizmu: cynk, miedź, żelazo, magnez, chrom, kobalt, mangan, nikiel. Występują również pierwiastki o niepoznanej dotąd roli fizjologicznej a o dużym działaniu toksycznym: ołów, kadm, rtęć, arsen [1]. Główne źródło obiegu metali w środowisku naturalnym to: procesy wietrzenia skał, erupcje wulkanów, parowanie oceanów, procesy glebotwórcze. Działalność człowieka w dużej mierze przyczynia się do zanieczyszczania wód, powietrza i gleb związkami tych metali:

- przemysł
 - chemiczny,
 - wydobywczy,
 - energetyczny,
 - metalurgiczny,
 - chemiczny,
 - elektrotechniczny,
- gospodarka komunalna,
- wysypiska odpadów
- komunikacja,
- rolnictwo (nawozy).

Metale ciężkie w dużych stężeniach negatywnie wpływają na zdrowie i życie człowieka oraz bezpieczeństwo środowiska naturalnego. Bardzo ważne jest utrzymywanie stężenia tych metali na jak najniższym poziomie.

Zestawienie (tabela 2.3) dopuszczalnych norm na zawartość poszczególnych metali ciężkich w roztworach wodnych umożliwia dokładne przeanalizowanie toksyczności poszczególnych grup metali (stężenie nie powinno przekraczać 10^{-6} g/dm^3) [67,68].

Tabela 2.3. Zestawienie wartości dopuszczalnych stężeń metali ciężkich w roztworach wodnych [67,68]

Lp.	Pierwiastek	Dopuszczalne stężenie metali		
		Woda do picia [g/dm ³]	Ścieki przemysłowe odprowadzane do wód [g/dm ³]	
1.	Arsen	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	Wszystkie rodzaje ścieków
			3,0 · 10 ⁻⁴	Dotyczy przemysłu szklarskiego
2.	Chrom	5,0 · 10 ⁻⁵	10 ⁻³	Dotyczy przemysłu garbarskiego
			5,0 · 10 ⁻⁴	Wszystkie rodzaje ścieków
3.	Cynk	–	2,0 · 10 ⁻³	Wszystkie rodzaje ścieków
4.	Nikiel	2,0 · 10 ⁻⁵	5,0 · 10 ⁻⁴	Wszystkie rodzaje ścieków
			10 ⁻⁴	Dotyczy przemysłu ceramicznego
5.	Ołów	2,4 · 10 ⁻⁵	5,0 · 10 ⁻⁴	Wszystkie rodzaje ścieków
			10 ⁻⁴	Dotyczy przemysłu ciepłowniczego
6.	Żelazo	2,0 · 10 ⁻⁴	10 ⁻²	Wszystkie rodzaje ścieków
7.	Kadm	5,0 · 10 ⁻⁶	10 ⁻⁴	Przemysł szklarski
			4,0 · 10 ⁻⁴	Produkcja barwników
			4,0 · 10 ⁻⁴	Produkcja akumulatorów
			5,0 · 10 ⁻⁴	Przemysł ciepłowniczy
			4,0 · 10 ⁻⁴	Inne zakłady
8.	Rtęć	10 ⁻⁶	10 ⁻⁴	Produkcja baterii galwanicznych
			6,0 · 10 ⁻⁵	Inne zakłady
			10 ⁻⁴ 10 ⁻⁴	Zakłady przemysłu chemicznego: Produkcja chlorku winylu W innych procesach

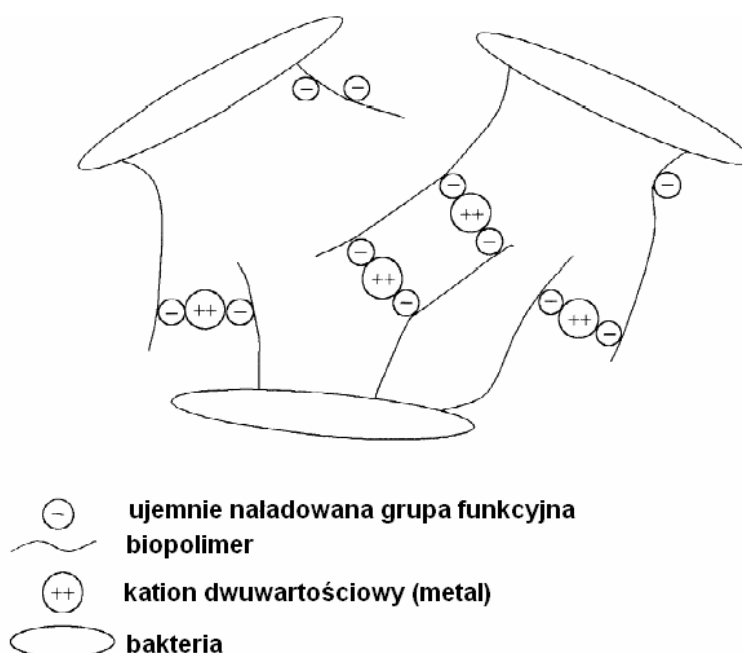
Wartości zarówno dla rtęci jak i kadmu zestawiono dla najwyższych średnich dobowych dopuszczalnych wartości stężenia tych metali dla oczyszczonych ścieków przemysłowych.

2.3. Mechanizm procesu bioadsorpcji

Proces bioadsorpcji w zależności od rodzaju zastosowanej biomasy (ożywionej czy nieożywionej) może przebiegać według mechanizmu:

- aktywnego - biomasa ożywiona – proces metabolicznej przemiany materii, morfologii, fizjologii i genetycznej modyfikacji [18,69],
- biernego - biomasa nieożywiona - niezależny od metabolizmu, dominuje proces wymiany jonowej lub kompleksacji, adsorpcji pojedynczych jonów i hydrolizy jonów metali [18,70].

Ściana komórkowa biomasy odgrywa istotną rolę w procesie przenoszenia jonów metali z roztworu wodnego zarówno przy transporcie biernym jak i aktywnym. Zbudowana jest głównie z polisacharydów, białek i tłuszczów. Związki te w swojej strukturze zawierają wiele grup funkcyjnych (między innymi: karboksylowe, aminowe, fosforanowe, tiolowe [71]) odpowiadających za wiązanie kationów metali na powierzchni bioadsorbentu. Zmiana parametrów procesu takich jak temperatura czy pH roztworu, przyczyniają się do jonizacji / dysocjacji [11,72,74] lub blokowania [12,75] grup funkcyjnych stanowiących miejsca aktywne bioadsorbentu.



Rys. 2.1. Wiązanie kationów metali przy zastosowaniu bakterii, jako bioadsorbentu [33]

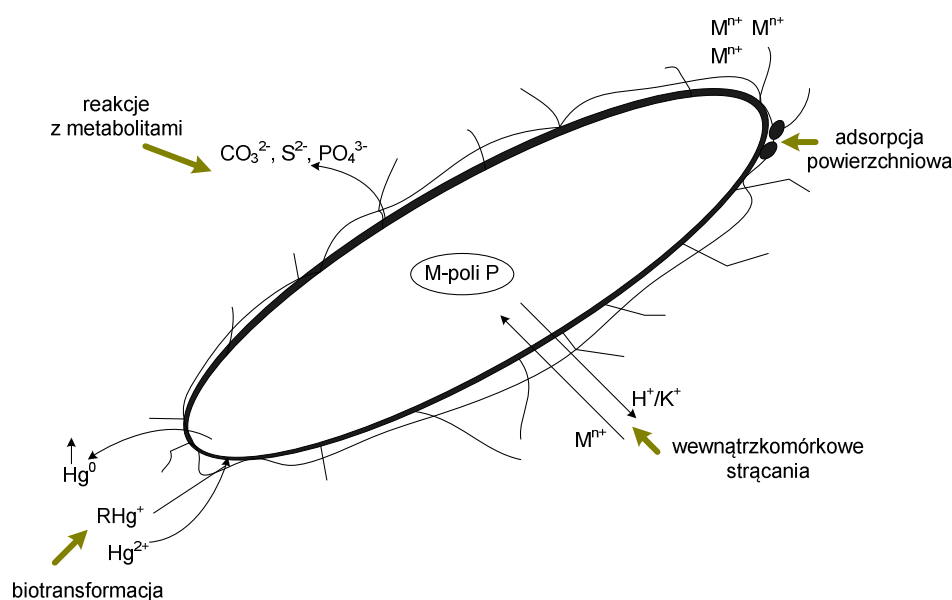
Wiązanie kationów metali zachodzi w obrębie ściany komórkowej między ujemnie naładowanymi grupami funkcyjnymi [76].

Dysocjacja grup funkcyjnych na powierzchni bioadsorbentu przyczynia się do wzrostu ładunku ujemnego, tzn. powstania warunków optymalnych do wiązania

kationów metali. Powierzchnia ściany komórkowej, biomasy nieożywionej, może funkcjonować, jako żywica jonowymienna – kationit [77-80]. Na żywicach jonowymiennych głównym mechanizmem bioadsorpcji jest wymiana jonowa [81].

2.3.1. Mechanizm aktywny

Mechanizm aktywny przebiega wbrew gradientowi stężeń, w kierunku termodynamicznie niekorzystnym. Odbywa się za pomocą białek transportujących (przetworników energii) osadzonych w błonach komórkowych wykorzystujących energię do przenoszenia cząstek wbrew gradientowi stężeń. Rolą białek jest zwiększanie stężenia po jednej stronie błony, kosztem stężenia po drugiej stronie. Ponieważ energia pochodzi z innego źródła niż różnica stężeń mechanizm zwany jest mechanizmem aktywnym [82-86].



Rys. 2.2. Transport metalu przez błonę komórkową [70]

Metale mogą być usuwane za pomocą mikroorganizmów na drodze:

- adsorpcji metalu z grupami reaktywnymi biopolimerów i makrocząsteczek, z których zbudowane są ściany komórkowe mikroorganizmów,
- reakcji chemicznej z wydzielanymi metabolitami, prowadzącej do wytrącenia się nierozpuszczalnych osadów (siarczków, węglanów, fosforanów itp.),
- transportu przez błonę komórkową oraz wewnątrzkomórkowa kumulacja metali (rys.2.2),
- wytwarzania nierozpuszczalnych lub lotnych związków w wyniku utleniania, redukcji metali czy tworzenia połączeń metaloorganicznych [70,87].

Odporność biomasy na metale ciężkie wynika z jej funkcji metabolicznych. Biomasa zawiera układy komórek umożliwiające kumulację metali, ich wydalanie i przemianę enzymatyczną prowadzącą do powstawania mniej toksycznych form zakumulowanych metali.

Podczas wzrostu mikroorganizmów zmianie ulega odczyn pH. Zmiana tego odczynu w procesie kumulacji metali wywołuje przesunięcie równowagi między formami metali występującymi w roztworze - zwiększenie powinowactwa grup funkcyjnych biopolimerów względem jonów metalu. W wyniku przekształcenia form chemicznych metali ich rozpuszczalność ulega zmianom. W środowisku alkalicznym zazwyczaj tworzą się słabo rozpuszczalne hydrokompleksy metali i wodorotlenki, w kwaśnym dominują formy zdysocjowane [70].

Innym możliwym mechanizmem umożliwiającym usuwanie metali przez żywe komórki to zdolność mikroorganizmów do wydzielania organicznych metabolitów. Niektóre kwasy organiczne czy niskocząsteczkowe białka uwalniane poza komórkę łatwo reagują z metalem. Powstające kompleksy są zatrzymywane na powierzchni komórek [70,87].

2.3.2. Mechanizm bierny

Zagęszczenie metali na powierzchni ściany komórkowej w wyniku mechanizmu biernego (zastosowanie martwej dezaktywowanej biomasy) zwany jest procesem bioadsorpcji [88]. Mechanizm ten nie wymaga udziału białek transportujących ani dodatkowej energii, a szybkość przenoszenia kationów jest wprost proporcjonalna do gradientu stężeń po obu stronach błony [83].

Bioadsorpcja to powierzchniowe wiązanie metali. Ilość związanego metalu zależy od budowy chemicznej ścian komórkowych, w szczególności od rodzaju i liczby dostępnych miejsc aktywnych (ligandów), ich rozmieszczenia przestrzennego oraz powinowactwa chemicznego względem danego metalu. Zagęszczanie metali na powierzchni biomasy może być wynikiem wymiany jonowej, przyciągania elektrostatycznego oraz innych reakcji chemicznych [70].

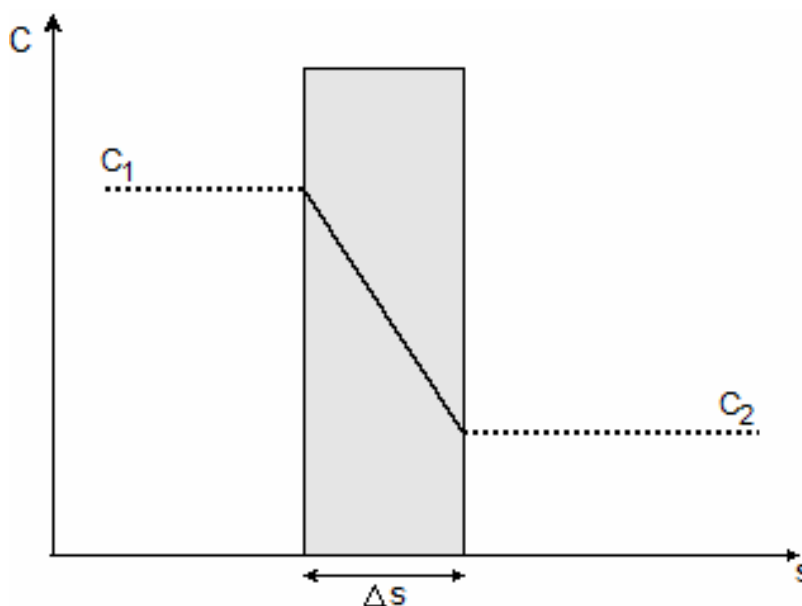
Cechą charakterystyczną mechanizmu biernego jest transport masy zgodnie z gradientem stężeń.

Występuje tu zjawisko zwane dyfuzją prostą, opisywane pierwszym prawem Fick'a, równanie 2.1 [84,89,90]:

$$J_A = -D_{AB} \frac{\Delta C}{\Delta s} \quad (2.1)$$

gdzie J_A strumień przenoszenia masy w kierunku osi x , D_{AB} współczynnik dyfuzji molekularnej, ΔC różnica stężeń substancji dyfundującej, Δs droga dyfuzji.

Na rysunku 2.3 przedstawiono ogólny schemat dyfuzji substancji przez błonę, zgodnie z gradientem stężeń.



Rys. 2.3. Rozkład stężenia substancji dyfundującej przez błonę [91]

Przy założeniu, że gradient stężeń występuje tylko w błonie komórkowej, o przepuszczalności $P = D_{AB} / \Delta s$ wówczas równanie 2.1 przyjmuje postać [92]:

$$J_A = -P \Delta C \quad (2.2)$$

gdzie P przepuszczalność błony.

Ściana komórkowa mikroorganizmów ma charakter anionowy. Rozpatrując mechanizm bierny należy uwzględnić występowanie pola elektrycznego wraz z dyfuzją składnika. Strumień przenoszenia masy można wówczas opisać następującą zależnością [92]:

$$J_A = \frac{D_{AB} C z F}{RT} \frac{dv}{ds} \quad (2.3)$$

Jeżeli w rozpatrywanym układzie będzie występować zarówno różnica stężeń jak i różnica potencjału elektrycznego to strumień jonów będzie złożeniem procesów dyfuzji i migracji. Zależność strumienia jonu od gradientu stężenia i potencjału opisano poniższym równaniem [92]:

$$J_A = -D_{AB} \frac{dC}{ds} - \frac{D_{AB} C z F}{RT} \frac{dv}{ds} \quad (2.4)$$

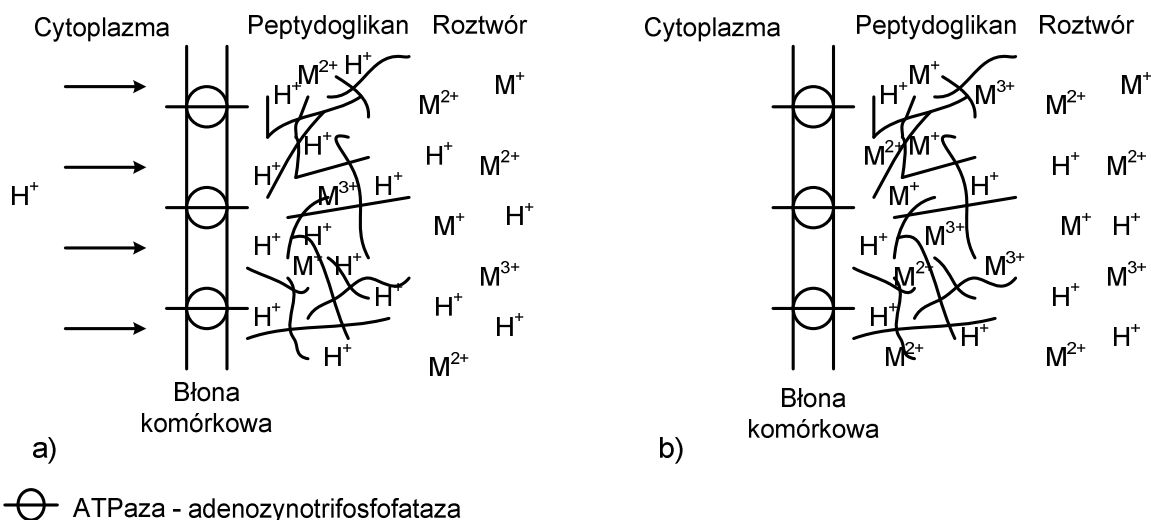
gdzie F stała Faradaya, z ładunek elementarny przenoszony przez jeden jon, dv/ds prędkość przenoszenia masy na drodze s , T temperatura, R uniwersalna stała gazowa.

2.3.3. Mechanizm bierny a mechanizm aktywny

Według Gadd i Griffiths usuwanie metali przez mikroorganizmy to przede wszystkim mechanizm bierny. Udowodniono, że martwe komórki drobnoustrojów usuwają metale ciężkie w takim samym stopniu jak ich żywe komórki [93]. Przewagą materii nieożywionej nad ożywioną jest:

- nie uleganie toksyczności metali w trakcie trwania procesu,
- brak konieczności dostarczania środków odżywczych do układu,
- możliwość poddawania biomasy różnym modyfikacjom pozwalającym na zwiększenie efektywności usuwania metali (metody fizyczna i chemiczne),
- możliwość przechowywania do późniejszego zastosowania,
- łatwiejsza kontrola przebiegu procesu - brak konieczności kontrolowania środków odżywczych czy poziomu tlenu,
- możliwość regeneracji materii nieożywionej i ponowne zastosowanie [70].

Mechanizm wiązania metali w transporcie biernym i aktywnym (rys.2.4) uzależniony jest od aktywności błony cytoplazmatycznej. W transporcie aktywnym występuje aktywna cytoplazma w wyniku, czego zachodzi współzawodnictwo jonów metali (M^+ , M^{2+} , M^{3+}) z jonami wodorowymi (H^+) roztworu. Wiązane są tylko niektóre jony metali.



Rys. 2.4. Wiązanie jonów metali przez błonę komórkową bakterii *Bacillus subtilis*;
 a) mechanizm aktywny-żywa biomasa; b) mechanizm bierny -martwa biomasa [94]

Biomasa nieożywiona nie ma aktywnej błony cytoplazmatycznej. Na granicy faz brak gradientu wodorowego. W wyniku, czego uzyskano lepsze warunki do wiązania kationów metali.

2.3.4. Wpływ parametrów procesu na bioadsorpcję metali ciężkich

Bioadsorpcja metali, z roztworów wodnych, zależy przede wszystkim od właściwości i budowy ściany komórkowej, stężenia początkowego adsorbentu, masy bioadsorbentu, temperatury procesu oraz wartości pH roztworu [23,95].

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne mające znaczny wpływ na proces bioadsorpcji metali ciężkich to pH i temperatura roztworu.

Odczyn pH roztworu

Oczyszczanie roztworów wodnych ściśle powiązane z wpływem pH roztworu na efektywność usuwania zanieczyszczeń. Każdy układ bioadsorpcyjny (jony metali - bioadsorbent) charakteryzuje się własną optymalną wartością, pH, dla której otrzymywano maksymalną pojemność bioadsorpcyjną:

- drożdże *Saccharomyces cerevisiae* – jony miedzi, optymalne pH ~5÷9,
- drożdże *Saccharomyces cerevisiae* – jony uranu, pH ~4÷5,
- szczep bakterii *Pantoea sp.* – jony kadmu, pH ~6,
- szczep bakterii *Ochrobactrum anthropi* – jony kadmu, pH ~8 [44,96,97].

Nie można ustalić stałej wartości pH dla wszystkich badanych układów bioadsorpcyjnych. Wynika to z protonowania i deprotonowania (jonizacja i dysocjacja) grup funkcyjnych (miejsca aktywnych) w wyniku zmiany

pH roztworu [11,72,98]. Przy niskich wartościach pH, powinowactwo miejsc aktywnych do wiązania jonów wodorowych (H^+) jest dużo wyższe niż jonów metali ciężkich [61]. Jony wodorowe blokują dostęp jonom metali (proces protonowania) [12,75]. Wzrasta ładunek dodatni na powierzchni i odpychanie kationów metali [16].

Deprotonowanie grup funkcyjnych, wzrost liczby miejsc aktywnych i efektywności usuwania metali ciężkich [9,27,99-102].

Optymalne warunki procesu bioadsorpcji powinny charakteryzować się małą ilością jonów wodorowych, dużą ilością ujemnie naładowanych miejsc aktywnych [6,15,35,103].

Temperatura procesu

Duży wpływ na bioadsorpcję jonów metali ma temperatura procesu [20,104-114]. Proces bioadsorpcji może mieć charakter zarówno endotermiczny [30,106,107,112] jak i egzotermiczny [108]. Bioadsorpcja jonów chromu na szyszce drzewa *Thuja orientalis* jest procesem egzotermicznym [63], a bioadsorpcja tych samych jonów na kaktusie *Agave lechuguila* jest procesem endotermicznym [109].

W literaturze przedmiotu opisano zmianę efektywności usuwania metali wraz ze wzrostem temperatury. W przedziale od 278 K do około 303 K obserwowano wzrost pojemności wraz ze wzrostem temperatury (dysocjacja miejsc aktywnych) [8,13,24,99]. Przy dalszym wzroście temperatury (powyżej 303 K) zaobserwowano spadek pojemności bioadsorpcyjnej, procesów endotermicznych [56]. Najprawdopodobniej wzrost temperatury przyczynia się do deformacji/zniekształcenia miejsc aktywnych [112,113].

2.3.5. Parametry termodynamiczne procesu bioadsorpcji

Zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki energia wewnętrzna układu (roztwór - bioadsorbent) to zależność funkcyjna parametrów stanu (temperatury, ciśnienia). Nie można określić chwilowej wartości energii, możliwe jest określenie zmian energii na przykład między stanem początkowym a końcowym.

Zmianę energii zdefiniowano, jako parametry termodynamiczne (entalpia ΔH° , entropia ΔS° , energia swobodna Gibbsa ΔG°), określające odchylenie układu od stanu równowagi (w stanie równowagi ΔH° , ΔS° , $\Delta G^\circ=0$) [12,115-127].

Zmianę entalpii (ΔH°) utożsamiono z ciepłem bioadsorpcji. Dodatnia wartość entalpii to proces endotermiczny, ujemna – egzotermiczny [84].

Zmiana entropii (ΔS°) wyraża stan uporządkowania układu oraz kierunek procesu. Najbardziej prawdopodobnym stanem jest stan równowagi termodynamicznej - stan największego nieuporządkowania cząstek układu. Stopień uporządkowania cząstek układu wzrasta ze wzrostem dodatniej wartości entropii ($\Delta S^\circ > 0$), proces nieodwracalny. Gdy $\Delta S^\circ = 0$ proces odwracalny. Głównym kryterium samorzutności procesu w układzie zamkniętym jest energia swobodna Gibbsa (ΔG°). Proces jest samorzutny, gdy $\Delta G^\circ < 0$ [21,84,122].

Zmianę energii swobodnej Gibbsa opisano równaniem [115-121]:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.5)$$

Wartości entropii i entalpii oszacowywano w oparciu o znajomość pozornej stałej równowagi procesu bioadsorpcji (K'_c) opisanej zależnością:

$$K'_c = \frac{q'}{C} \quad (2.6)$$

gdzie q' jest równowagową koncentracją jonów żelaza(III) na powierzchni bioadsorbentu w równowadze z roztworem wodnym Fe(III) o koncentracji C .

Wartość stałej K_c^0 można wyznaczyć na podstawie wartości pozornej stałej równowagi (K'_c) dla różnych koncentracji początkowych i ekstrapolacji tych wartości dla roztworu przy zerowej koncentracji metalu w roztworze. Ekstrapolację można przeprowadzić dla zlinearyzowanego równania izotermi Langmuira:

$$\frac{C}{q} = \frac{C}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K} \quad (2.7)$$

Wartość standardowej stałej równowagi $K_c^0 = q/C$ jest równa odwrotności wartości rzędnej przecięcia linii prostej, wykreślonej w układzie $C/q=f(C)$, czyli wynosi $q_{\max} K$.

Obliczone w ten sposób wartości $K_c^0 = q_{\max} K$ posłużyły następnie do wyznaczenia zmiany energii swobodnej Gibbsa (ΔG°) w różnych temperaturach:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c^0 \quad (2.8)$$

Wartości ΔH° oraz ΔS° wyznaczono metodą regresji liniowej z zależności Van'Hoffa $\ln K_c^{\circ} = f(1/T)$ [117]:

$$\ln K_c^{\circ} = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (2.9)$$

Entropię obliczono, jako wyraz wolny, a entalpię, jako współczynnik kierunkowy prostej [118].

Średnia energia bioadsorpcji (E)

Średnia wartość energii bioadsorpcji umożliwia określenie charakteru procesu, wiązanie chemiczne czy oddziaływania sił van der Waalsa. Średnią energią bioadsorpcji opisano zależnością [121]:

$$E = \sqrt{\frac{1}{2\beta}} \quad (2.10)$$

Model równowagi bioadsorpcji Dubinina-Raduszkiewicza zakłada stałość potencjału bioadsorpcyjnego [102]:

$$q = q_{\max} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (2.11)$$

gdzie q_{\max} odpowiada pojemności bioadsorpcyjnej monowarstwy, C jest równowagową koncentracją w roztworze, β jest współczynnikiem powinowactwa związanym z energią bioadsorpcji.

Liniowa postać równania izotermy D-R jest następująca [43]:

$$\ln q = \ln q_{\max} - \beta (\varepsilon)^2 \quad (2.12)$$

Wartość potencjału Polanyi'ego oszacowano z poniższej zależności [123-127]:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C} \right) \quad (2.13)$$

Maksymalna wartość stężenia składnika zaadsorbowanego w fazie stałej bioadsorbentu q_{\max} oraz potencjał Polanyi'ego obliczono z regresji liniowej zależności:

$$\ln q = f(\varepsilon)^2 \quad (2.14)$$

Wartości energii bioadsorpcji w zakresie od 8 do 16 kJ/mol wskazuje na chemiczną naturę procesu, natomiast poniżej 8 kJ/mol oddziaływania sił van der Waalsa [53,109,125-127].

2.4. Warunki hodowli mikroorganizmów

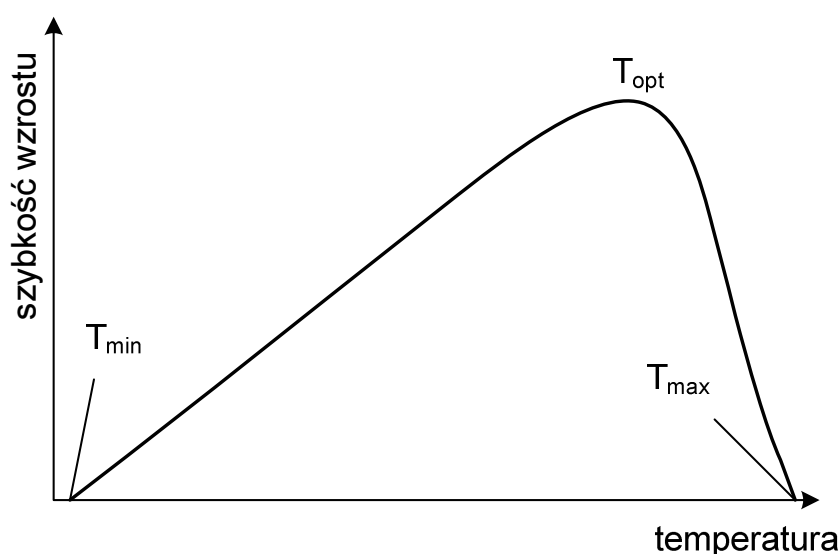
W niniejszym rozdziale opisano czynniki wywierające duży wpływ na wzrost i rozwój komórek drobnoustrojów hodowanych w warunkach laboratoryjnych. Do najważniejszych czynników zaliczono temperaturę, tlenowość, kwasowość podłoża oraz zawartość składników odżywczych [128,129].

2.4.1. Temperatura

Temperatura wpływa bezpośrednio na szybkość wzrostu mikroorganizmu, budowę ściany komórkowej, aktywność enzymów jak i wymagania pokarmowe. Każdy gatunek ma trzy główne zakresami temperatur warunkujących wzrost ich komórek:

- minimalna - poniżej tej temperatury wzrost jest zahamowany,
- optymalna - w tej temperaturze komórka rozwija się najlepiej i najszybciej; jej wartość jest bardziej zbliżona do temperatury maksymalnej niż minimalnej,
- maksymalna - powyżej tej temperatury wzrost komórki jest zahamowany [128].

Wpływ temperatury na szybkość wzrostu komórek drobnoustrojów przedstawiono na rysunku 2.5.



Rys. 2.5. Wpływ temperatury na szybkość wzrostu drobnoustrojów [128]

W zależności od różnic w minimalnych, optymalnych i maksymalnych wartościach temperatur wzrostu mikroorganizmów wyodrębnia się na ogół trzy podstawowe grupy drobnoustrojów:

- Psychrofile (zimnolubne) - zdolne do rozwoju w środowisku naturalnym o niskich temperaturach (rejon podbiegunowy, szczyty wysokich gór, dna oceanów, osady głębokich jezior), temperatury wzrostu:

- minimalna ≤ 278 K,
- optymalna $283 \div 293$ K,
- maksymalna około 303 K.

Przedstawiciele - bakterie należące do rodzaju *Pseudomonas*, drożdże *Candida*, grzyby pleśniowe - *Botrytis cinerea* [128,129].

- Mezofile (ciepłolubne) - mikroorganizmy zdolne do wzrostu w temperaturach umiarkowanych:

- minimalna około 283 K,
- optymalna $293 \div 313$ K,
- maksymalna około 318 K.

Przedstawiciele - większość drobnoustrojów występujących w środowisku (glebie, wodzie, na powierzchni roślin i zwierząt), najczęściej saprofity oraz organizmy chorobotwórcze dla roślin, zwierząt i człowieka [128,129],

- Termofile (gorącólubne) - wysokie optymalne temperatury wzrostu:

- minimalna około 318 K,
- optymalna $323 \div 333$ K,
- maksymalna około 343 K.

Występowanie - gorące źródła, fermentujące resztki roślin (tytoniu, sianie, nawozie i kiszonkach), przewód pokarmowy niektórych zwierząt.

Przedstawiciele - bakterie (*Desulfovibrio desulfuricans*), bakterie zielone i sinice, grzyby pleśniowe (*Absidia ramosa*, *Aspergillus fumigatus*) [128,129].

2.4.2. Tlenowość

Podział drobnoustrojów w zależności od zapotrzebowania na tlen podczas wzrostu komórek:

- bezwzględne tlenowce (aeroby) – niezbędna obecność tlenu, przedstawiciele - grzyby pleśniowe: *Aspergillus*, *Penicillium*, *Nocardia*, promieniowce *Sterptomyces*, *Micromonospora*, bakterie *Bacillus* [128],

- względne beztlenowce – obecność tlenu korzystna, jego brak nie wyklucza wzrostu komórek, rozwijają się na produktach żywnościowych szczelnie opakowanych, ale nieodpowietrzonych, przedstawiciele - bakterie *Escherichia coli*, drożdże *Saccharomyces cerevisiae* [128,129],
- bezwzględne beztlenowce (anaeroby) – nie wymagają tlenu, energię uzyskują na drodze fermentacji lub oddychania beztlenowego, przedstawiciele – bakteria *Clostridium tetani* [128].

Wybór metody hodowli drobnoustrojów zależy od ich preferencji umożliwiających maksymalny i efektywny wzrost komórek [128-130].

Tlenowe metody hodowli mikroorganizmów

- hodowla okresowa - substraty odżywcze dostarczane są jednorazowo w początkowej fazie wzrostu; mikroorganizmy namnażane są w systemie zamkniętym do całkowitego wyczerpania składników odżywczych; ze środowiska hodowlanego nie usuwa się biomasy ani metabolitów w trakcie trwania procesu (wyjątek mogą stanowić produkty gazowe - głównie, CO₂); w warunkach przemysłowych i półprzemysłowych tlenowe hodowle prowadzone są w bioreaktorach (fermentorach) napowietrzanych sprężonym i oczyszczonym powietrzem; w warunkach laboratoryjnych hodowle okresowe można prowadzić metodą:
 - powierzchniową - na pożywkach zestalonych agarem (skosy, płytki Pietriego); drobnoustroje rosną w postaci murawy lub kolonii, których zabarwienie, struktura, zarys brzegu są cechami charakterystycznymi w diagnostyce danego drobnoustroju,
 - wgłębną - w pożywkach płynnych, w fermentorach, kolbach płaskodennych umieszczonych na wytrząsarkach (drobnoustroje tlenowe) [128],
- hodowla ciągła - stałe stężenie pożywki z jednoczesnym odprowadzaniem zużytej pożywki zawierającej biomasę i szkodliwe metabolity [128].

Beztlenowe metody hodowli mikroorganizmów

- fizyczny - mechaniczne usunięcie tlenu z pożywki płynnej poprzez jej zagotowanie, szybkie schłodzenie, zalanie warstwą jałowego, płynnego oleju parafinowego lub agaru wodnego lub adsorpcja tlenu poprzez dodanie do pożywki tkanek zwierzęcych (pożywka Wrzoska) bądź roślinnych (marchew, ziemniaki),

- chemiczny - zastosowanie substancji wiążących tlen (podsiarczynu sodu, alkalicznego roztworu trioksybenzenu), bądź środków redukujących tlen (glukoza, kwas askorbinowy, cysteina, siarczyn sodowy),
- biologiczny - wspólna hodowla tlenowych i beztlenowych mikroorganizmów w dwóch oddzielonych od siebie częściach płytki Petriego, szczelnie oklejonej parafilmem lub plasteliną; wyrastający wcześniej organizm tlenowy wykorzystuje tlen ze środowiska umożliwiając rozwój organizmu beztlenowego (metoda Fortnera); niezbędnym jest zastosowanie pożywki odpowiedniej zarówno dla tlenowców jak i beztlenowców [128].

2.4.3. Kwasowość - odczyn środowiska

Produkty metabolizmu powodują znaczne zmiany kwasowości. Niezbędne jest utrzymanie stałej wartości pH dla zapewnienia szybkiego wzrostu komórek [129]. Mikroorganizmy charakteryzują się różnymi wartościami punktów kardynalnych, większości bakteriom odpowiada na ogół odczyn lekko zasadowy lub obojętny (pH 6,5 ÷ 7,7), grzyby pleśniowe i drożdże rozwijają się lepiej przy niższych wartościach (pH 4,0 ÷ 6,0).

Podział mikroorganizmów w zależności od wymaganego stężenia jonów wodorowych (kwasowość środowiska) w etapie wzrostu komórek:

- alkalofile – środowisko zasadowe (optymalna wartość pH roztworu 8,0 ÷ 11,0) przedstawiciele – bakterie: *Nitrobacter*, *Streptococcus pneumoniae*, glony,
- neutrofile – środowisko obojętne (pH 6,5 ÷ 7,5), przedstawiciele – bakterie: *Deinococcus geothermalis*, *Actinomycetales*,
- acydofile – środowisko kwaśne (pH 2,0 ÷ 5,0), przedstawiciele – grzyby pleśniowe: *Aspergillus*, *T.*, *Penicillium* [128].

2.4.4. Składniki odżywcze

Odpowiednie składniki odżywcze umożliwiają optymalny wzrost komórek. Hodowla zależy od stałego dopływu związków mineralnych i organicznych, od których zależy przebieg wzrostu mikroorganizmów. Metabolizm komórki opiera się na dwóch przeciwstawnych procesach, łączących proces wytwarzania, gromadzenia i przekazywania energii:

- anabolizm (asymilacja) – proces metaboliczny związany ze wzrostem tkanek organizmów reakcja syntez związków o dużej złożoności z prostszych, przy dostarczeniu energii zgromadzonej w ATP,

- katabolizm (dysymilacja) – proces metaboliczny związany z rozkładem i zanikiem materii organicznej, z jednoczesnym uwolnieniem energii [128-130].

2.5. Metody wyznaczania pojemności bioadsorpcyjnej złoza

Znajomość statyki, kinetyki i dynamiki procesu bioadsorpcji związane jest z wykonaniem szeregu badań. Mają one na celu przybliżenie informacji o pojemności bioadsorpcyjnej wybranego złoza, optymalnych parametrach procesu (wyznaczanie izoterm), wpływie stężenia początkowego, natężenia strumienia płynu, czasu przebywania i wymiarów kolumny bioadsorpcyjnej na efektywność usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych.

2.5.1. Statyka procesu bioadsorpcji

Statka procesu bioadsorpcji dotyczy opisu ustalania się równowagi stężeń usuwanej substancji pomiędzy jej stężeniem w fazie ciekłej i stałej. Wyróżnia się dwie podstawowe procedury wyznaczania różnic stężeń procesu bioadsorpcji z roztworu wodnego [131,132]:

- stała masa i różne wartości stężenia - do określonej objętości roztworu wprowadzana jest stała znana ilość bioadsorbentu, dla różnych wartości początkowych stężeń jonów metali, przy zachowaniu stałych warunków temperaturowych i pH roztworu,
- stałe stężenie i różne wartości masy bioadsorbentu - pomiary wykonuje się przy stałej wartości stężenia początkowego jonów metali w roztworze dla różnych naważek bioadsorbentu.

Do opisu statyki procesu bioadsorpcji stosowane są równania izoterm adsorpcji przedstawiających stężenie substancji zaadsorbowanej w fazie stałej bioadsorbentu.

W tabeli 2.4 dokonano zestawienia powszechnie stosowanych równań izoterm adsorpcji uwzględniając ich podział na równania jednoparametrowe, dwuparametrowe i trójparametrowe.

Tabela 2.4. Równania izoterm [133-135]

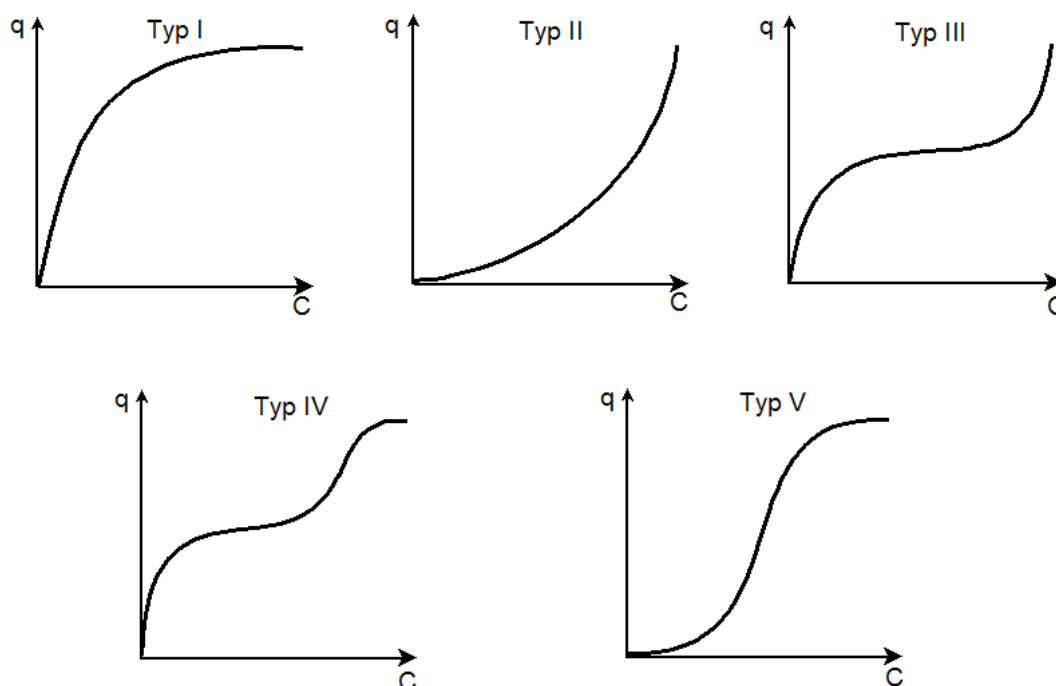
Autor	Równanie	Literatura
Jednoparametrowe modele izoterm		
Henry	$q = K C$	[136-138]
Dwuparametrowe modele izoterm		
Freundlich	$q = K C^{1/n}$	[9,28]
Langmuir	$q = \frac{q_{\max} K C}{1 + K C}$	[139]
Temkin	$q = K + B \ln(C)$	[15,133,140]
BET	$q = \frac{q_{\max} B \frac{C}{C_0}}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left(1 + (B-1) \frac{C}{C_0}\right)}$	[131]
Dubinina-Raduszkiewicza	$\ln q = \ln(q_{\max}) - \beta(\varepsilon^0)^2$ $\varepsilon^0 = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C}\right)$	[119]
Trójparametrowe równania izoterm		
Koble-Corrigan	$q = \frac{K C^n}{1 + B C^n}$	[15,139]
Toth	$q = \frac{q_{\max} B C}{\left(1 + (B C)^n\right)^{1/n}}$	[133,141,142]
Redlicha-Peterson	$q = \frac{K C}{1 + B C^n}$	[140]

gdzie: q – stężenie adsorbentu w fazie stałej bioadsorbentu, C - stężenie równowagowe w roztworze, C_0 - stężenie początkowe w roztworze B, K, n - stałe izoterm równowagi

Na rysunku 2.6 przedstawiono pięć podstawowych kształtów izoterm adsorpcji według klasyfikacji BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller).

Izoterma typu I charakteryzuje monowarstwowe zapełnianie powierzchni bioadsorbentu, typowa dla mikroporowatego ciała stałego - izoterma Langmuira. Typ II - adsorpcja fizyczna z wielowarstwowym zapełnianiem powierzchni bioadsorbentu. Typ III - rzadko spotykany, występuje jedynie wówczas, gdy ciepło adsorpcji jest równe lub mniejsze od ciepła kondensacji czystego składnika. Typ

IV i V opisują ten sam typ, co II i III uwzględniając granicę funkcji $C \rightarrow C_s$ spowodowanej występowaniem ograniczenia objętością porów bioadsorbentu [132,144].



Rys. 2.6. Kształt izoterm według klasyfikacji Brunauer, Deming, Deming, Teller (BDDT) [143,144]

Typ i kształt najlepiej dopasowującego się modelu informuje o sposobie wiązania jonów metali na powierzchni ściany komórkowej mikroorganizmu (monowarstwa, wielowarstwa).

2.5.2. Kinetyka procesu bioadsorpcji

Szybkość wysycania pojemności sorpcyjnej opisano równaniami kinetyki wiążącymi szybkość procesu (dq_t/dt) zależnością funkcyjną ze stężeniem żelaza w fazie stałej bioadsorbentu ($q - q_t$). Analizę szybkości procesu bioadsorpcji umożliwia zastosowanie równań Lagergren'a pseudo pierwszego- oraz pseudo drugiego-rzędu.

W modelu kinetyki pseudo pierwszego-rzędu szybkość reakcji jest wprost proporcjonalna do różnicy równowagowego stężenia adsorbentu w fazie stałej bioadsorbentu i stężenia chwilowego w fazie stałej [145-147]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q - q_t) \quad (2.15)$$

Model kinetyki pseudo drugiego-rzędu, zakłada proporcjonalność szybkości procesu do kwadratu różnicy stężeń równowagowego adsorbentu w fazie stałej i stężenia chwilowego w fazie stałej bioadsorbentu [147]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q - q_t)^2 \quad (2.16)$$

W celu określenia stężenia żelaza w fazie stałej bioadsorbentu w zależności od czasu należy równania różniczkowe 2.15 i 2.16 scałkować w następujących warunków brzegowych:

$$\begin{cases} t = 0 & q_t = 0 \\ t = t & q_t = q_t \end{cases} \quad (2.17)$$

Po scałkowaniu i uporządkowaniu równania 2.15 i 2.16 przyjmują następującą postać liniową:

- model pseudo pierwszego-rzędu [145-147]

$$\log(q - q_t) = \log(q) - k_1 t \quad (2.18)$$

- model pseudo drugiego-rzędu [146,147]

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q^2} + \frac{1}{q} \quad (2.19)$$

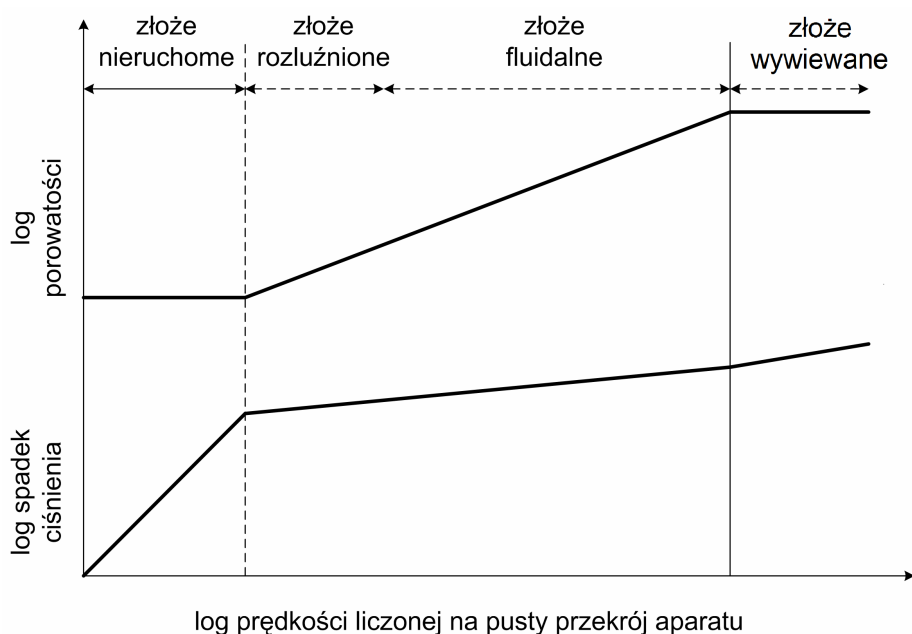
Wykreślenie powyższych zależności umożliwia oszacowanie modelowej wartości stężenia adsorbentu na powierzchni bioadsorbentu oraz stałych szybkości wysycania pojemności bioadsorbentu (k_1 oraz k_2). Jeżeli wykreślone krzywe układają się w linii prostej wówczas otrzymano potwierdzenie, którego rzędu jest proces wysycania złoża (pierwszego, czy drugiego).

Wykonanie regresji liniowej dla obu modelu umożliwiło wyznaczenie zarówno modelowej wartości stężenia jonów metalu na powierzchni bioadsorbentu oraz wartości szybkości procesu (k_1 , k_2).

2.5.3. Dynamika procesu bioadsorpcji

Dynamika procesu bioadsorpcji odnosi się do czasoprzestrzennego rozkładu stężenia składnika adsorbowanego w złożu bioadsorpcyjnym. Umożliwia określenie stężenia adsorbentu w fazie stałej bioadsorbentu, zależnie od warunków hydrodynamicznych procesu.

Procesy bioadsorpcyjnego oczyszczania roztworów wodnych wykonywane są w aparatach zwanych bioadsorberami. Wewnątrz tych aparatów następuje wymiana masy pomiędzy fazą ciekłą i stałą. W zależności od sposobu usypania złoża bioadsorpcyjnego i prędkości przepływu roztworu przez kolumnę bioadsorpcyjną, aparaty te dzieli się na instalacje z nieruchomą lub ruchomą warstwą bioadsorbentu. Zazwyczaj procesy bioadsorpcyjne prowadzone są na nieruchomej warstwie złoża, w celu uniknięcia strat złoża w wyniku ścierania cząstek ciała stałego [148].



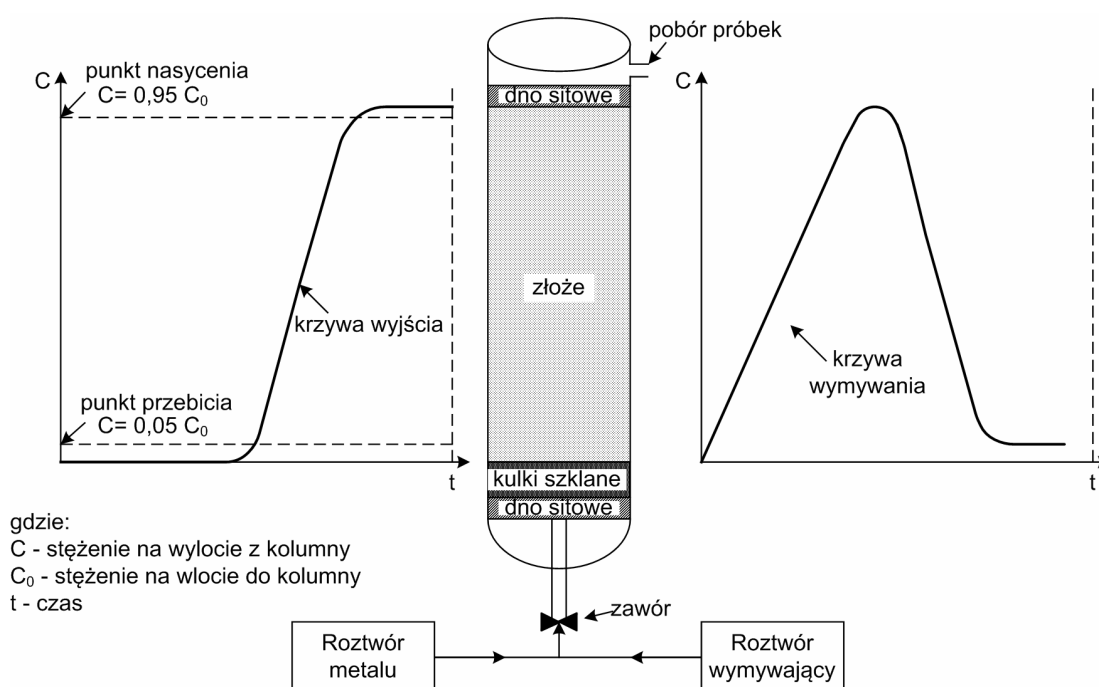
Rys. 2.7. Prędkość przepływu płynu a rozmieszczenie złoża w kolumnie [149]

Różnice pomiędzy poszczególnymi złożami kształtują się na poziomie zastosowanych prędkości przepływu płynu oraz stopnia rozluźnienia złoża w kolumnie bioadsorpcyjnej (porowatość złoża) (rys. 2.7). W złożu nieruchomym stosowane są niskie prędkości przepływu. Złoże rozszerzone wymaga zastosowania takiej prędkości przepływu płynu, która pozwoli na zwiększenie objętości całkowitej złoża (podczas procesu) o 15 ÷ 30%. Natomiast w przypadku złoża fluidalnego, wymagane jest zastosowanie znacznie większych prędkości przepływu płynu - takich, które spowodują zwiększenie objętości ziaren o 25÷300%. W złożu rozszerzonym ziarna unoszone są zarówno w wyniku przepływu płynu o ustalonej prędkości jak również od sąsiadujących ziaren. W złożu fluidalnym rozmieszczenie cząstek bioadsorbentu uzależnione jest jedynie od przepływającego płynu [149].

Różnice projektowe, aparatury do badań dynamiki, polegają na dobraniu odpowiedniej wysokości i średnicy kolumny do procesu, w sposobach doprowadzania zanieczyszczonego roztworu wodnego (od góry lub od dołu kolumny) oraz ustaleniu odpowiedniej prędkości przepływu zanieczyszczonego roztworu przez kolumnę bioadsorbpcyjną.

Kolumna z nieruchomą warstwą bioadsorbentu

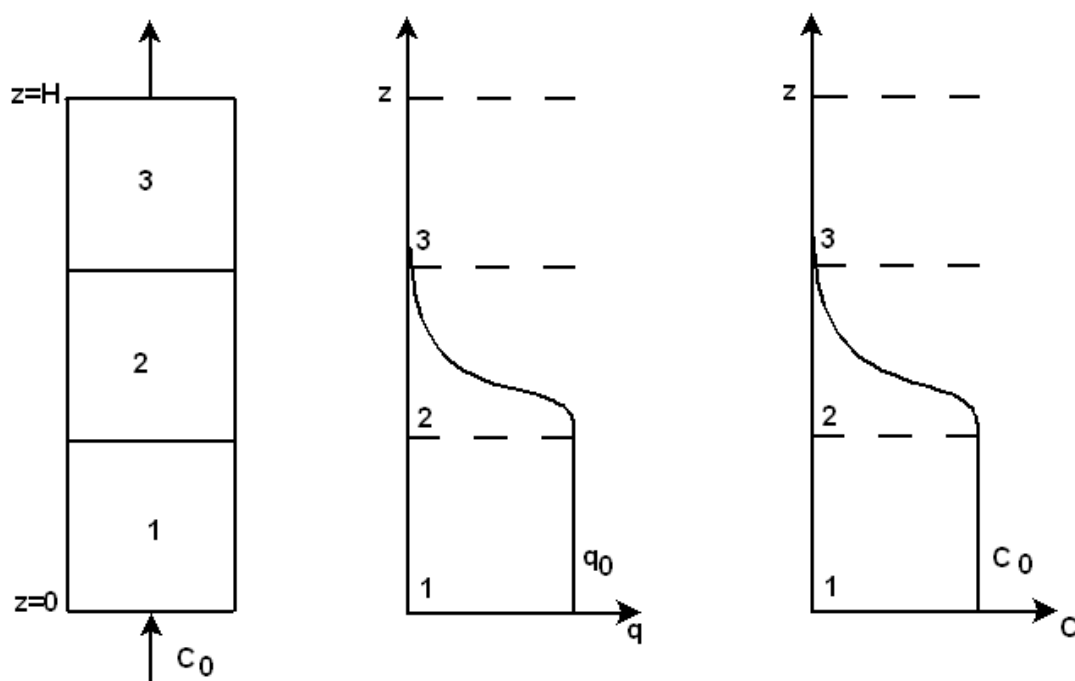
Ideą zastosowania tego typu kolumny jest okresowe przetłaczanie zanieczyszczonego roztworu wodnego przez nieruchomą warstwę złoża do momentu wysycenia miejsc aktywnych cząstkami adsorbowanego składnika (stężenie na wylocie jest równe stężeniu na wlocie do kolumny). Schemat wyznaczania krzywych wyjścia na nieruchomej warstwie złoża przedstawiono na rysunku 2.8 [150]. W początkowym etapie zastosowane złożo charakteryzuje się dużą ilością wolnych miejsc aktywnych. W efekcie duża ilość adsorbatu jest usuwana z roztworu i na wylocie stężenie tego składnika jest zerowe.



Rys. 2.8. Schemat procesu bioadsorpcji i regeneracji na nieruchomej warstwie złoża [150]

Proces usuwania zanieczyszczeń na nieruchomej warstwie złoża przebiega w trzech umownych strefach. Obszary te różnią się stężeniem składnika adsorbowanego zarówno w fazie stałej q jak i ciekłej C (rys.2.9). Pierwsza i trzecia strefa są nieaktywne. W pierwszej przeważają nasycone ziarna bioadsorbentu. W trzeciej brak jest składnika adsorbowanego. Aktywną strefą jest strefa druga,

w której zarówno w fazie ciekłej jak i stałej nieosiągnane są stany równowagi bioadsorpcyjnej. Wraz z upływem czasu front adsorpcji przesuwa się ku górze kolumny. Profile stężeń oraz szerokości stref adsorpcji ulegają zmianie. Zwiększa się szerokość strefy pierwszej a zmniejsza szerokość strefy trzeciej. Na wylocie z kolumny zwiększa się stężenie adsorbentu [130,131,151,152].



Rys. 2.9. Profile stężeń w kolumnie bioadsorpcyjnej [130]

Charakterystyczne parametry dynamiki procesu bioadsorpcji [131]:

- czas niezbędny do przemieszczania się frontu adsorpcji (τ_s)

$$\tau_s = \frac{V_w}{\dot{V}} = \frac{V_n - V_p}{\dot{V}} \quad (2.20)$$

gdzie V_w to całkowita objętość roztworu w strefie wymiany masy, V_n całkowita objętość roztworu w strefie wymiany masy do momentu nasycenia złoża, V_p całkowita objętość roztworu w strefie wymiany masy do momentu przebiccia złoża \dot{V} strumień objętościowy przepływu płynu w kolumnie,

- czas formowania się frontu adsorpcji (τ_0)

$$\tau_0 = (1 - \phi) \tau_s \quad (2.21)$$

gdzie ϕ to czynnik kształtu,

- wysokość strefy wymiany masy (h_0)

$$h_0 = h_z \frac{\tau_n - \tau_p}{\tau_n - (1 - \phi)(\tau_n - \tau_p)} \quad (2.22)$$

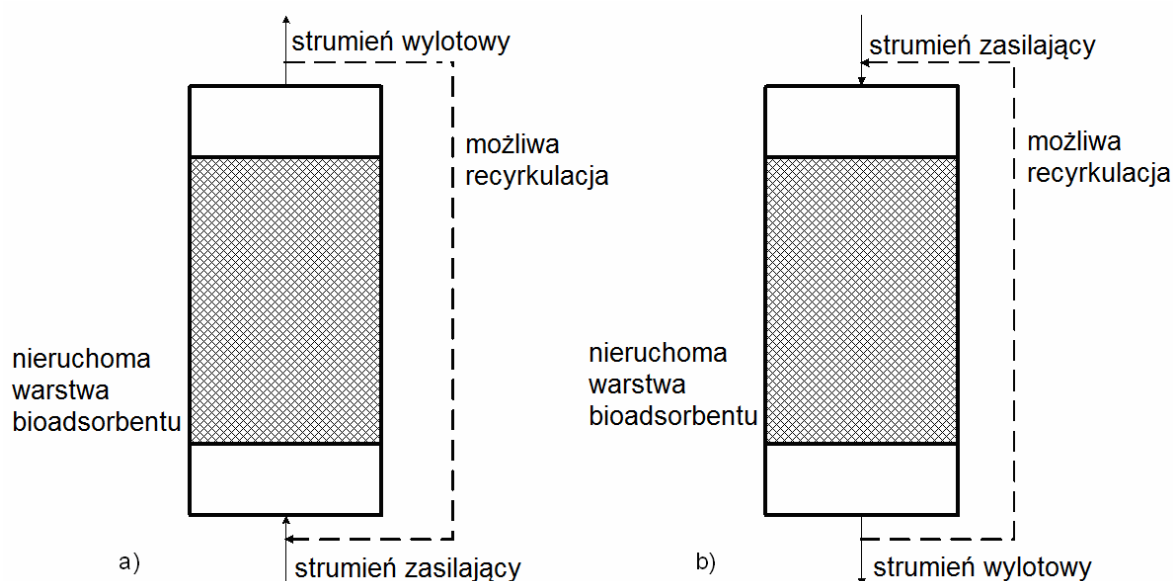
gdzie h_z wysokość złoża w kolumnie bioadsorpcyjnej, τ_n czas całkowitego nasycenia złoża, τ_p czas przebicia złoża,

- prędkość przemieszczania się frontu adsorpcji (u)

$$u = \frac{h_z}{\tau_n - \tau_0} \quad (2.23)$$

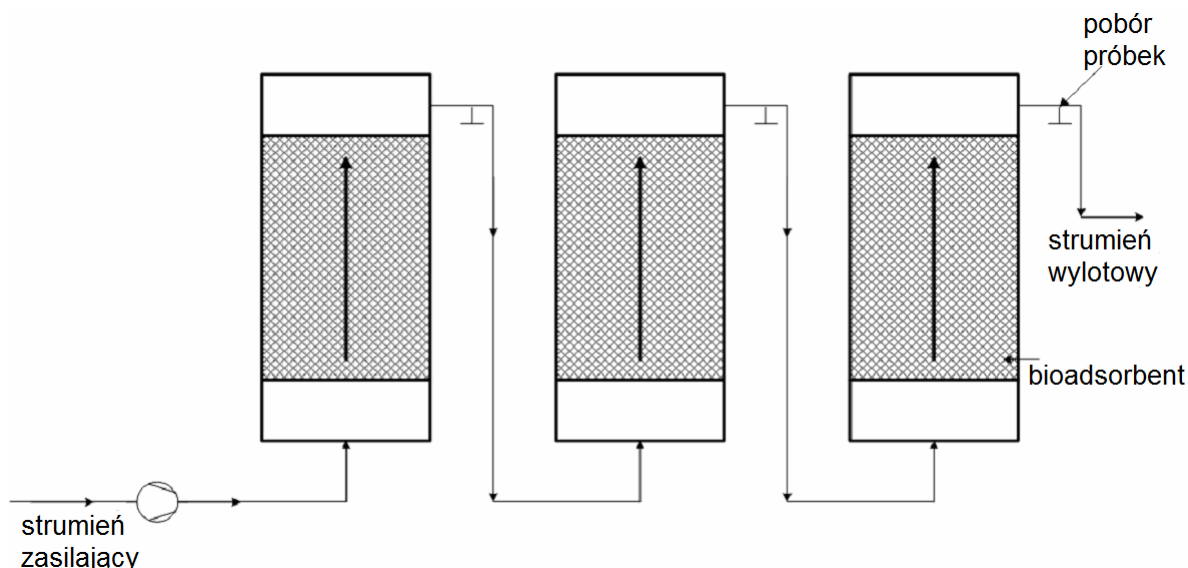
gdzie τ_0 czas formowania się czoła adsorpcji.

Badania dynamiki bioadsorpcji z nieruchomą warstwą złoża wykonuje się na instalacji z cylindrycznymi poziomymi lub pionowymi kolumnami. Roztwór surówki można doprowadzać do dołu (rys. 2.10.a) lub od góry kolumny (rys.2.10.b) [153].



Rys. 2.10. Schemat kolumny z nieruchomą warstwą bioadsorbentu:
 a) zasilenie od dołu kolumny, b) zasilenie od góry kolumny [153]

W instalacjach produkcyjnych stosowany jest zazwyczaj ruch ciągły. W efekcie montuje się instalacje z co najmniej dwiema kolumnami bioadsorpcyjnymi pracującymi zamiennie (rys.2.11). Gdy w jednej przeprowadzany jest proces bioadsorpcji, to w drugiej złoża może być poddawane regeneracji [148]. W początkowym etapie regeneracji złoża obserwuje się wzrost stężenia wcześniej zaadsorbowanego składnika (rys.2.8).



Rys. 2.11. Połączenie kaskadowe kolumn bioadsorpcyjnych [154]

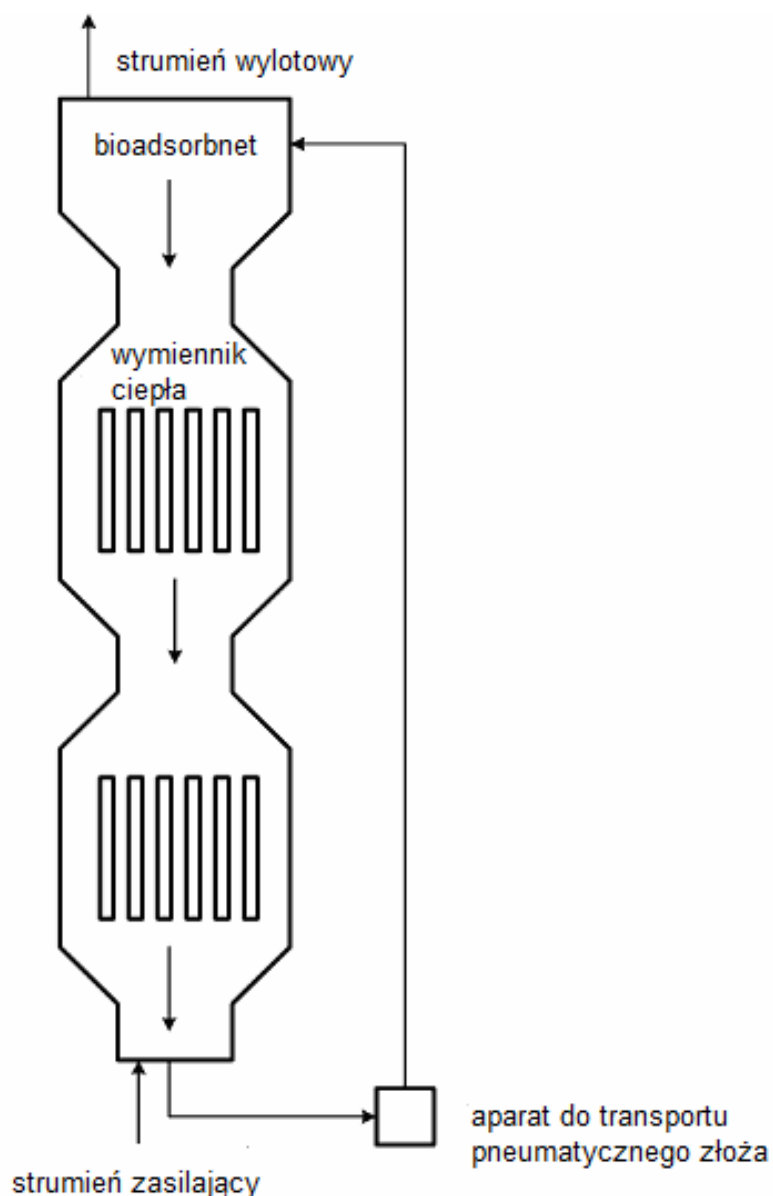
Zastosowanie kolumny z nieruchomą warstwą bioadsorbentu umożliwia uzyskanie dużego stopnia oczyszczenia wlotowego, zanieczyszczonego strumienia cieczy, optymalnych wartości pojemności bioadsorpcyjnych przy niskich prędkościach przepływu zanieczyszczonego roztworu [155].

Kolumny bioadsorpcyjne z nieruchomą warstwą bioadsorbentu są powszechnie stosowane w różnych gałęziach przemysłu (farbiarstwo, cukiernictwo, browarnictwo) do oczyszczania strumienia wyjściowego.

Kolumna z ruchomą warstwą bioadsorbentu

Bioadsorbery te stanowią kolumny, w których bioadsorbent przesuwają się pod wpływem własnego ciężaru z góry do dołu lub przemieszcza się za pomocą specjalnych urządzeń transportowych (ślimaki, podnośniki). Bioadsorber z ruchomą warstwą złoża przedstawiono na rysunku 2.12.

W tego typu bioadsorberach proces przebiega w sposób ciągły bez wyłączenia aparatu z ruchu na czas regeneracji warstwy. W wyniku tego proces bioadsorpcji ulega intensyfikacji. Zasadniczym elementem jest pionowa, cylindryczna kolumna z perforowanymi półkami lub bez. Strumień zregenerowanego bioadsorbentu jest podawany na górę kolumny, skąd pod wpływem siły ciężkości ruchem tłokowym przesuwają się w dół lub przesypuje, gdy kolumna zaopatrzona jest w półki. Zanieczyszczony roztwór wpływając od dołu kolumny, płynie do góry pustymi kanałami wypełnienia w przeciwnym kierunku do opadającej warstwy bioadsorbentu, przy czym zachodzi zjawisko bioadsorpcji wydzielanych składników.



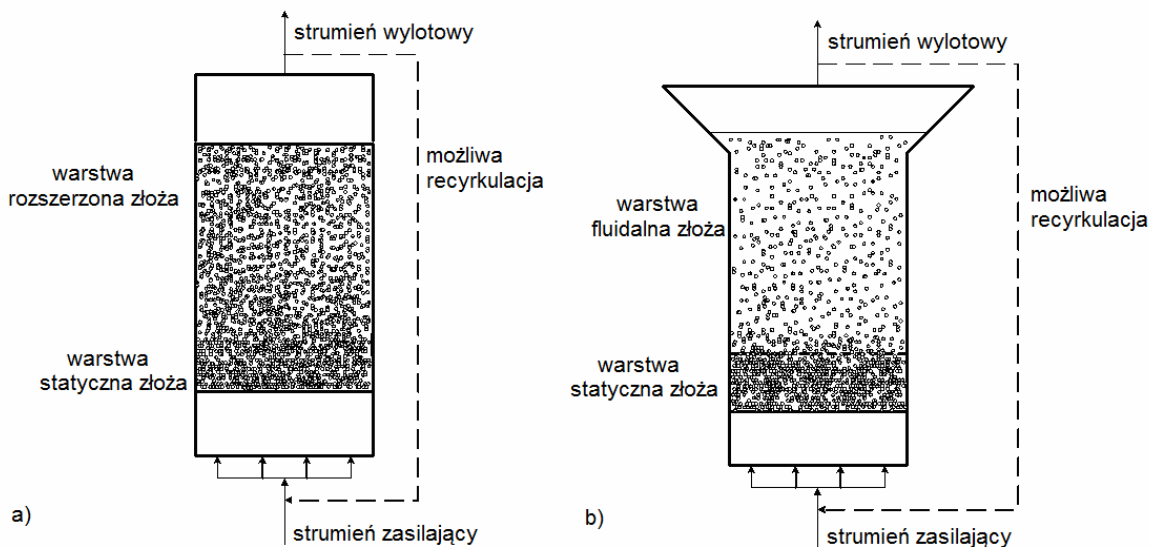
Rys. 2.12. Schemat kolumny z warstwą fluidalną [88,148]

Oczyszczony roztwór odbierany jest u góry kolumny. Nasycony adsorbentem bioadsorbent kierowany jest do dołu kolumny gdzie następuje jego regeneracja. Zregenerowany bioadsorbent kierowany jest ponownie do strefy adsorpcyjnej (górze kolumny) [88,153,156].

Najpowszechniej znane i stosowane metody rozdziału z ruchomą warstwą bioadsorbentu to kolumna ze złożem rozszerzonym lub fluidalnym, rys. 2.13.

Procesy na ruchomej warstwie bioadsorbentu charakteryzują się małym oporem hydraulicznym złoża, dzięki czemu prędkości przepływu zanieczyszczonego strumienia mogą być kilka razy większe niż w przypadku nieruchomej warstwy złoża. Proces bioadsorpcji można znacznie zintensyfikować, dobierając odpowiednio duże prędkości przepływu z bioadsorbentem o bardzo

mocno rozwiniętej powierzchni właściwej. Przy intensywnym mieszaniu cząstek, w ruchomym złożu następuje szybkie wyrównanie temperatur, zapobiegające przegrzewaniu się ziaren bioadsorbentu.



Rys. 2.13. Schemat kolumny z ruchomą warstwą bioadsorbentu:
a) złoże rozszerzone [157,158], b) złoże fluidalne [88,94,156]

Na wylocie ze strefy wznoszenia ziaren, może nastąpić częściowa desorpcja przy zetknięciu się oczyszczonego roztworu użytymi nasyconymi cząstkami bioadsorbentu. Przy intensywnym mieszaniu zachodzi silne ścieranie twardych cząstek bioadsorbentu, w związku, z czym dla prowadzenia opisanego procesu należy stosować złoże o dostatecznie dużej wytrzymałości mechanicznej. W przeciwnym wypadku można przyczynić się do wytwarzania większej ilości pyłów w strumieniu wylotowym [153,156].

2.6. Model matematyczny

Opis matematyczny procesu bioadsorpcji obejmuje równania bilansu masowego bioadsorbentu, równania izoterm i kinetyki bioadsorpcji. Dynamika procesu opisywana jest za pomocą krzywych przebiecia – jako wykres zależności stężenia znormalizowanego (C/C_0) od czasu trwania procesu. Kształt krzywej przebiecia odwzorowuje równowagi i rodzaj procesu transportu usuwanego zanieczyszczenia na powierzchni bioadsorbentu. Najbardziej efektywny proces oczyszczania jest wówczas, gdy kształt krzywej jest jak najbardziej stromy [159].

W literaturze przedmiotu najczęściej modele matematyczne usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych oparte są na równaniach dyspersyjno – konwekcyjno – sorpcyjnych [160]. W niniejszym rozdziale przedstawiono dwa

możliwe do zastosowania modele matematyczne procesu bioadsorpcji z uwzględnieniem transportu przez proces dyfuzji jak również proces dyfuzji i reakcji chemicznej.

Model zakładający transport metalu w wyniku dyfuzji

Według Chen i współpracowników [161] na proces bioadsorpcji wpływa jedynie efekt dyfuzji składnika przez powierzchnię bioadsorbentu. Model opracowano w oparciu o II prawo Fick'a przy znikomej różnicy wielkości ziaren bioadsorbentu, zmiany gradientu pola elektrycznego nie powodują zmian fizycznych własności parametrów kinetycznych, fizycznych i stałej równowagi procesu. Przy takich założeniach, model matematyczny procesu przyjmuje następującą postać:

$$D_s \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) = \frac{\partial q}{\partial t}, \quad 0 \leq r \leq a_p, \quad t > 0 \quad (2.24)$$

Równanie rozwiązano przy założeniu następujących warunków początkowych i brzegowych:

$$\frac{\partial q}{\partial r} = 0, \quad r = 0 \quad (2.25)$$

$$D \frac{\partial q}{\partial r} \rho_s = K_f (C - C^*), \quad r = a_p \quad (2.26)$$

$$q = 0, \quad t = 0 \quad (2.27)$$

Inną postać modelu transportu jonów metali w wyniku dyfuzji składnika zaproponowali Volesky i współpracownicy [162]:

$$-D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + w \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\rho_s}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (2.28)$$

Model zakładający transport metalu w wyniku dyfuzji i reakcji chemicznej

W pracy [163] przedstawiono model matematyczny procesu bioadsorpcji chromu na *Agavie Lechuguilla*. W bilansie masowym tego modelu uwzględniono prędkość reakcji chemicznej r_n i współczynnik dyspersji D_L .

Równanie wyjściowe do wyprowadzenia równanie bilansu masy:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{w}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial z} + D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\rho_s (1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} + r_n \quad (2.29)$$

Równanie rozwiązano w oparciu o następujące warunki początkowe i brzegowe:

$$\begin{cases} C(z,0) = C_i \\ \left(-D_L \frac{\partial C}{\partial z} + vC \right)_{z=0} = \begin{cases} vC_0 & 0 < t \leq t_0 \\ 0 & t > t_0 \end{cases} \\ \frac{\partial C}{\partial z}(\infty, t) = 0 \end{cases} \quad (2.30)$$

Szybkość przemieszczania się czoła adsorpcji wyrażona jest, jako prędkość liniowa roztworu o danej wartości stężenia składnika adsorbowanego:

$$u = \left(\frac{dz}{d\tau} \right)_C = \frac{v_z \varepsilon}{\varepsilon + (1-\varepsilon) \frac{dq}{dC}} \quad (2.31)$$

gdzie dq/dC gradient stężeń określany na podstawie równowagi, U_z prędkość płynu w porach bioadsorbentów, ε porowatość złoża.

2.7. Wnioski z przeglądu literatury

Z przedstawionej analizy literatury przedmiotu dotyczącej: równowagi, kinetyki, dynamiki, mechanizmu bioadsorpcji metali ciężkich z roztworów wodnych oraz warunków hodowli mikroorganizmów wyciągnięto następujące wnioski:

- najczęściej stosowanymi bioadsorbentami do usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych są mikroorganizmy hodowane w warunkach laboratoryjnych (bakterie, grzyby pleśniowe, drożdże),
- głównym mechanizmem transportu masy jest transport bierny, przebiegający zgodnie z gradientem stężeń – zgodnie z dyfuzją opisaną prawem Fick'a,
- głównymi parametrami wpływającymi na efektywność bioadsorpcyjnego usuwania metali ciężkich są temperatura i pH roztworu,
- mechanizm bioadsorpcji można określić za pomocą analizy FT-IR złożą po zakończeniu procesu bioadsorpcji oraz oszacować za pomocą parametrów termodynamicznych (ΔG^0 , ΔH^0 i ΔS^0) i średniej energii bioadsorpcji (E),
- zestawione informacje na temat hodowli mikroorganizmów umożliwiły określenie optymalnych warunków hodowli grzyba pleśniowego: temperatura 300 K, środowisko kwaśne pH 2,5 oraz sposobu hodowli: metoda tlenowa okresowa-powierzchniowa, na pożywce agarowej lub otrębach pszennych,
- równowaga procesu bioadsorpcji może być opisana przy zastosowaniu modeli: Henriego, Freundlicha, Langmuira, Temkina, BET, Dubinina-Raduszkiewicza (D-R), Koble-Corrigana, Totha, Redlicha-Petersona (RP) itp.,
- równanie kinetyki reakcji bioadsorpcji należy wyznaczać na podstawie pomiarów własnych, kinetyka bioadsorpcji może być opisana za pomocą modeli pseudo pierwszego- lub pseudo drugiego-rzędu,
- proces bioadsorpcji przebiega najefektywniej na nieruchomym złożu bioadsorbentu w kolumnie bioadsorpcyjnej,
- należy wykonać modelowanie matematyczne periodycznego procesu bioadsorpcji Fe(III) z roztworu wodnego na nieruchomym złożu bioadsorbentu. Umożliwi to przewidywanie procesu oczyszczania roztworów wodnych z jonów żelaza(III) w zależności od wszystkich istotnych parametrów oraz efektywne projektowanie instalacji w większej skali.

3. CEL I ZAKRES PRACY

W pracy doktorskiej podejmuje się próbę poszerzenia wiedzy z zakresu wciąż mało znanego procesu bioadsorpcji metali ciężkich z roztworów wodnych. Wzorcowym metalem ciężkim jest jon Fe(III), natomiast bioadsorbentem biomasa nieożywiona grzyba pleśniowego *T. viride*. W celach porównawczych wykonane zostaną pomiary usuwania Fe(III) z roztworu wodnego na adsorbencie polimerowym Amberlite IRC-748 oraz mieszaninie *T. viride* i Amberlite IRC-748 w stosunku wagowym 1:1.

Przewiduje się wykonania następujących etapów pracy:

- wyznaczenie optymalnych warunków (temperatura, pH roztworu) prowadzenia procesu bioadsorpcji Fe(III) na biomacie *T. viride*, wyhodowanej na dwóch różnych podłożach (agarze i otrębach pszennych),
- wyznaczenie izoterm równowagi bioadsorpcji jonów żelaza(III) z roztworów wodnych na nieożywionych biomasach *T. viride* (TvOH i TvANa),
- wyznaczenie izoterm równowagi bioadsorpcji jonów żelaza(III) z roztworów wodnych na adsorbencie polimerowym Amberlite IRC-748 (badania porównawcza),
- wyznaczenie izoterm równowagi bioadsorpcji jonów żelaza(III) z roztworów wodnych na mieszaninie biomas i adsorbentu polimerowego,
- dopasowanie najważniejszych modeli równowagi (równań izoterm) do uzyskanych wyników doświadczalnych,
- wyznaczenie modelu kinetycznego procesu bioadsorpcji,
- zaprojektowanie instalacji badawczej z kolumną bioadsorpcyjną do badań dynamiki usuwania Fe(III) z roztworu wodnego na badanych złożach,
- wykonanie zaplanowanej serii pomiarów dynamiki procesu bioadsorpcji Fe(III), w celu określenia wpływu: stężenia początkowego roztworu C_0 , strumienia przepływu płynu przez kolumnę \dot{V} oraz wysokości złoża usypanego w kolumnie h_z na efektywność usuwania Fe(III) z roztworu wodnego,
- opracowanie całościowego modelu matematycznego procesu bioadsorpcji,
- przeprowadzenie symulacji komputerowej i walidacji modelu w oparciu o uzyskane wyniki badań doświadczalnych.

4. BADANIA DOŚWIADCZALNE

W niniejszej pracy, jako źródło pochodzenia naturalnego zastosowano szczep grzyba pleśniowego *T. viride*. Czyste kultury tego mikroorganizmu pozyskano z Zakładu Mikrobiologii, Instytutu Biotechnologii Przemysłu w Warszawie. Mikroorganizmy hodowano na dwóch rodzajach podłoża: pożywce agarowej i otrębach pszennych. Czas inkubacji *T. viride* na obu podłożach wynosił trzy, cztery dni w temperaturze około 300 K.

Po upływie czasu inkubacji zebraną plechę grzyba z pożywki agarowej poddawano modyfikacji fizycznej (forma wodorowa, rys. 4.1) i chemicznej (forma sodowa, rys. 4.2). Modyfikacja fizyczna polegała na trzykrotnym przepłukiwaniu wodą destylowaną i suszeniu w temperaturze 373 K przez 24 godziny. Modyfikacja chemiczna to oddziaływanie 1 M roztworem wodorotlenku sodu, przez 24 godziny, trzykrotne przepłukiwanie wodą destylowaną i suszenie przez 24 godziny w temperaturze 373 K.



Rys. 4.1. Forma wodorowa biomasy *T. viride* hodowana na agarze (TvAH)



Rys. 4.2. Forma sodowa biomasy *T. viride* hodowana na agarze (TvANa)

Szczep grzyba pleśniowego *T. viride* hodowany na wilgotnych otrębach pszennych również poddawano modyfikacji fizycznej i chemicznej. Fizyczna polegała na sterylizacji w temperaturze 394 K w autoklawie parowym przez 30 min, (forma wodorowa biomasy, rys.4.3). Chemiczna – oddziaływanie wodorotlenkiem sodu (forma sodowa biomasy, rys.4.4).



Rys. 4.3. Forma wodorowa biomasy *T. viride* hodowana na otrębach pszennych (TvOH)



Rys. 4.4. Forma sodowa biomasy *T. viride* hodowana na otrębach pszennych (TvONa)

Jako źródło porównawcze zastosowano adsorbent polimerowy Amberlite IRC-748. Źródło to przepłukiwano trzykrotnie wodą destylowaną i suszono na filtrze próżniowym w temperaturze pokojowej 298 K przez 1 godzinę.



Rys. 4.5. Adsorbent polimerowy Amberlite IRC-748

Suszenie adsorbentu w wyższych temperaturach powoduje zmniejszenie jego pojemności adsorpcyjnej względem jonów Fe(III).

4.1. Charakterystyka źródeł wybranych do badań

Właściwości fizykochemiczne *T. viride* i Amberlite IRC-748

W tabeli 4.1 zestawiono ważniejsze właściwości fizykochemiczne stosowanych źródeł bioadsorpcyjnych i adsorbentu polimerowego. Charakterystykę

bioadsorbentów opracowano na podstawie badań porozymetrii rtęciowej. Właściwości adsorbentu polimerowego Amberlite IRC-748 opracowano na podstawie karty charakterystyki złoża oraz z pracy M.V Dinu [164,165].

Tabela 4.1. Zestawienie właściwości fizykochemicznych biomasy *T. viride* i adsorbentu Amberlite IRC-748

Właściwość	Amberlite IRC-748	<i>T. viride</i>			
		Otręby pszenne		Pożywka agarowa	
Postać fizyczna	Ciało stałe				
Forma jonowa	Na	H	Na	H	Na
Symbol	---	TvOH	TvONa	TvAH	TvANa
a_p [m ² /g]	29,04	9,5	6,6	11,7	5,4
V_p 10 ³ [dm ³ /g]	0,458	0,136	0,036	1,294	0,243
ρ_{us} [g/dm ³]	686	1060	1411	485	1145
ϵ [-]	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
d_z 10 ³ [m]	0,120	0,050		0,068	

Struktura porowata bioadsorbentów

Właściwości materiałów stosowanych w procesach bioadsorpcyjnych zależą od stopnia rozwinięcia powierzchni i struktury kapilarnej (porowatej). Na podstawie średnicy porów oraz mechanizmu bioadsorpcji (zgodnie z zaleceniami IUPAC) pory dzieli się na mikropory, mezopory i makropory. W tabeli 4.2 przedstawiono klasyfikację porów w zależności od ich średnicy [132,138,166].

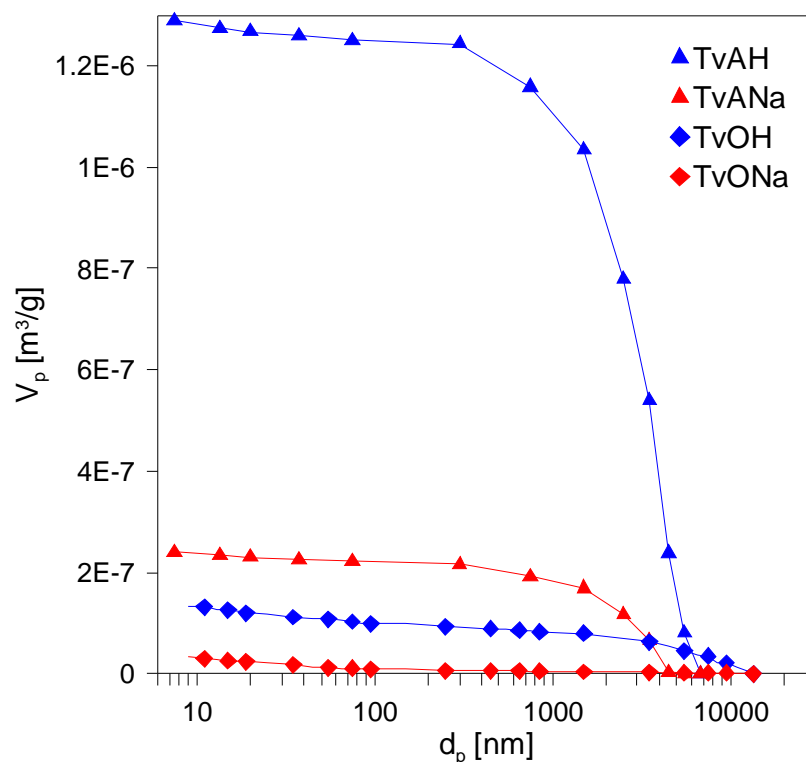
Tabela 4.2. Klasyfikacja porów w zależności od ich średnicy [132,138,166]

Lp.	Rodzaj porów	Średnica porów* [nm]	Średnica porów* [μm]	Średnica porów* [Å]
1	Mikropory	<2,0	<0,002	<20
2	Mezopory	2 ÷ 50	0,002 ÷ 0,050	20 ÷ 500
3	Makropory	> 50	> 0,050	> 500

*zakresy średnic porów sklasyfikowano dla porów cylindrycznych i szerokości porów szczelinowych

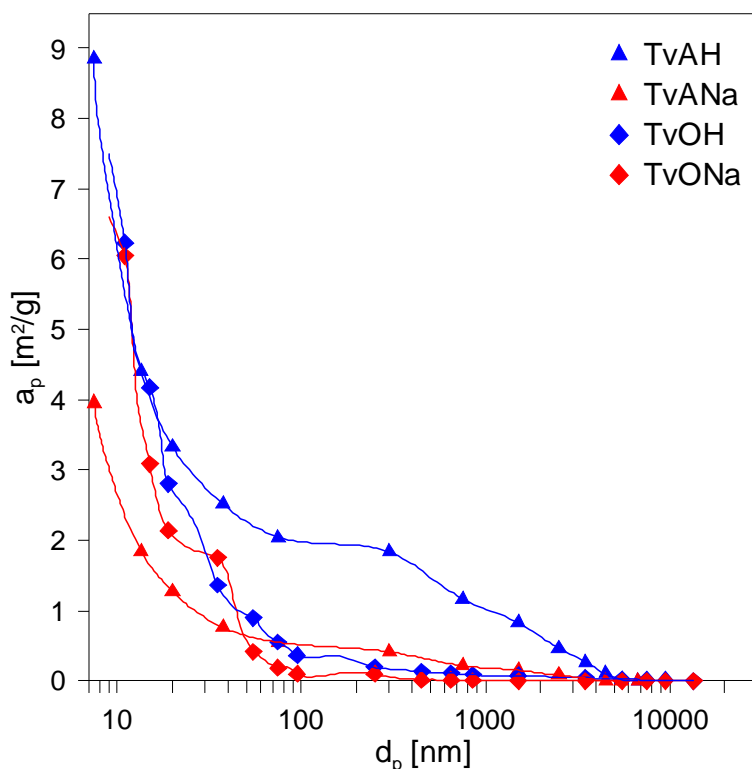
Objętość, powierzchnię właściwą i średnicę porów bioadsorbentu wyznaczono za pomocą porozymetru rtęciowego PASCAL 440 pod ciśnieniem 0,144 ÷ 200 MPa. Metoda porozymetrii rtęciowej oparta jest na włączaniu rtęci w pory ciała stałego pod wysokim ciśnieniem.

Wyniki pomiarów rozkładu objętości właściwej i powierzchni właściwej porów biomasy *T. viride* przedstawiono, odpowiednio na rysunkach 4.6 oraz 4.7.



Rys. 4.6. Rozkład objętości właściwej porów różnych rodzajów biomasy grzyba *T. viride*

Biomasa hodowana na agarze TvAH charakteryzuje się znacznie większą objętością właściwą porów w porównaniu do hodowanej na otrębach pszennych TvOH. Formy modyfikowane *T. viride* (TvANa, TvONa) charakteryzują się mniejszymi objętościami właściwymi porów. Spowodowane jest to prawdopodobnie zapełnieniem tych porów atomem sodu.



Rys. 4.7. Rozkład powierzchni właściwej porów różnych rodzajów biomasy grzyba *T. viride*

Z powyższego rysunku wynika, że formy wodorowe biomasy TvAH oraz TvOH charakteryzują się większą powierzchnią właściwą porów w porównaniu do ich form modyfikowanych.

4.2. Wybór i charakterystyka adsorbentu

Badania bioadsorpcji wykonano dla jednego rodzaju adsorbentu: żelaza na trzecim stopniu utlenienia. Roztwór jonów Fe(III) przygotowano przez rozpuszczenie chlorku żelaza (III) w wodzie destylowanej, w obecności stężonego kwasu solnego. Podstawowe właściwości fizykochemiczne FeCl₃ przedstawiono w tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Właściwości fizykochemiczne FeCl₃ [167]

Właściwości	Chlorek żelaza (III)
Wzór chemiczny	FeCl ₃
Stan skupienia (298 K)	Krystaliczne ciało stałe, silnie higroskopijne, o barwie granatowo-zielonej
Masa molowa, [g/mol]	162,2
Temperatura topnienia, [K]	579
Temperatura wrzenia, [K]	588
Gęstość (393 K), [g/dm ³]	2898
Rozpuszczalność (293 K), [g/dm ³]	919

Odczyn pH roztworu regulowano za pomocą 0,1 M roztworu HCl lub 0,1 M NaOH, przed rozpoczęciem badań procesu bioadsorpcji. Wartość pH kontrolowano za pomocą pehametru laboratoryjnego typu CP-501.

4.3. Wpływ pH roztworu i temperatury na efektywność usuwania Fe(III)

Z przeprowadzonego przeglądu literatury wynika, że duży wpływ na efektywność usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych na biomacie nieożywionej wykazuje zarówno odczyn pH roztworu jak i temperatura procesu. Wpływ tych parametrów badano przy stałych wartościach: koncentracji masowej jonów Fe(III) C₀=0,1 g/dm³, masy bioadsorbentu m=0,23 g oraz objętości wodnego roztworu jonów żelaza(III) V=0,23 dm³. Wynika stąd, że dozowanie biomasy wynosiło 1 g/dm³.

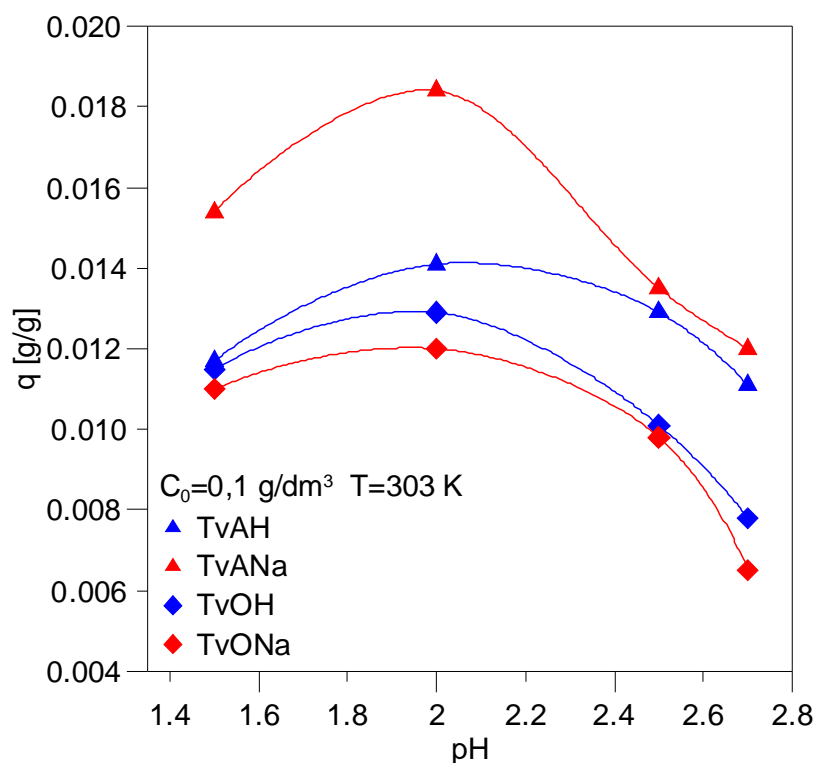
Badanie wpływu pH i temperatury roztworu wodnego Fe(III) na proces jego bioadsorpcji na biomacie *T. viride* wykonano dla następujących układów:

- roztwór wodny Fe(III) – nieożywiona biomasa grzyba pleśniowego (TvAH),
- roztwór wodny Fe(III) – nieożywiona biomasa grzyba pleśniowego (TvANa),
- roztwór wodny Fe(III) – nieożywiona biomasa grzyba pleśniowego (TvOH),
- roztwór wodny Fe(III) – nieożywiona biomasa grzyba pleśniowego (TvONa).

Wpływ pH roztworu

Z analizy literatury wynika, że każdy układ: wodny roztwór jonów metalu – bioadsorbent charakteryzuje się indywidualną wartością pH roztworu, przy której uzyskuje się maksymalną pojemność bioadsorpcyjną użytej biomasy. Wartość ta zapewnia zrównoważoną ilość jonów wodorowych i wodorotlenowych w roztworze, która nie powoduje zakłócania przebiegu procesu bioadsorpcji. Wartość pH roztworu wodnego w badaniach porównawczych adsorpcji na adsorbencie polimerowym (Amberlite IRC-748) przyjęto, jako pH 2, według zaleceń producenta.

Na rysunku 4.8 przedstawiono wyniki badań wpływu pH roztworu wodnego na wartość stężenia Fe(III) w fazie stałej bioadsorbentu, dla wymienionych wcześniej układów. Wpływ pH roztworu wodnego badano dla czterech poziomów wartości: $pH_1=1,5$, $pH_2=2,0$, $pH_3=2,5$, $pH_4=2,7$, w stałej temperaturze procesu 303 K.

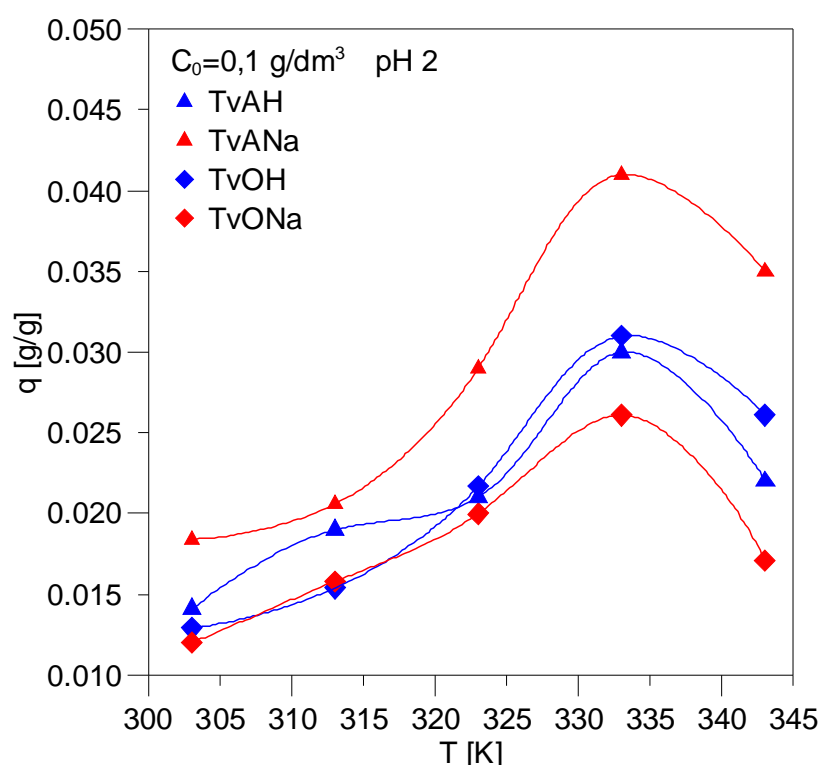


Rys. 4.8. Wpływ pH roztworu wodnego na efektywność bioadsorpcji Fe(III) na różnych formach nieożywionej biomasy grzyba *T. viride*; dozowanie biomasy 1 g/dm^3

W każdym badanym układzie maksymalną pojemność bioadsorpcyjną uzyskiwano dla odczynu roztworu pH 2. Spadek pojemności bioadsorpcyjnej dla wartości pH mniejszych od 2 jest spowodowany prawdopodobnie występowaniem dużego stężenia jonów wodorowych w roztworze wodnym. Wpływa to na wzrost konkurencji pomiędzy jonami wodorowymi a jonami żelaza o miejsca aktywne na powierzchni bioadsorbentu. Natomiast dla wyższych wartości pH roztworu, zaobserwowany spadek efektywności bioadsorpcji Fe(III) wynika z powstawania nierozpuszczalnego w wodzie wodorotlenku żelaza(III). Podsumowując optymalna wartość pH roztworu dla wszystkich badanych układów wynosi 2.

Wpływ temperatury

Na rysunku 4.9 przedstawiono wpływ temperatury na efektywność bioadsorpcji Fe(III) z roztworu wodnego na nieożywionych formach biomasy grzyba *T. viride*. Wpływ temperatury badano w zakresie od 303 do 343 K, dla wyznaczonej uprzednio optymalnej wartości odczynu roztworu pH 2.



Rys. 4.9. Wpływ temperatury na efektywność bioadsorpcji Fe(III) z roztworu wodnego na różnych formach nieożywionej biomasy grzyba *T. viride*; dozowanie biomasy 1 g/dm³

Zaobserwowano, że w zakresie temperatur od 303 do 333 K następuje wzrost pojemności bioadsorpcyjnej biomasy *T. viride* - usuwanie Fe(III) z roztworu wodnego jest procesem endotermicznym. Powyżej temperatury 333 K następuje

spadek pojemności bioadsorpcyjnej biomasy *T. viride*, spowodowany prawdopodobnie deformacją miejsc aktywnych bioadsorbentu [112,113].

Na podstawie uzyskanych wyników wpływu pH roztworu i temperatury stwierdza się, że najefektywniej proces bioadsorpcji przebiega przy zastosowaniu modyfikowanej biomasy hodowanej na agarze TvANa. W przypadku biomasy hodowanej na otrębach pszennych wyższą efektywność bioadsorpcji Fe(III) uzyskuje się przy zastosowaniu niemodyfikowanej formy TvOH. Dlatego w dalszych badaniach statyki i kinetyki bioadsorpcji jonów żelaza z roztworu wodnego zastosowano bioadsorbenty TvANa i TvOH.

4.4. Statyka bioadsorpcji Fe(III) na biomase *T. viride* i adsorbencie polimerowym Amberlite IRC-748

Izotermy równowagi bioadsorpcji Fe(III) z roztworu wodnego wykonano dla następujących układów:

- roztwór wodny Fe(III) – bioadsorbent TvANa,
- roztwór wodny Fe(III) – bioadsorbent (TvOH),
- roztwór wodny Fe(III) – adsorbent polimerowy Amberlite IRC-748,
- roztwór wodny Fe(III) – mieszanina biomasy TvANa i adsorbentu polimerowego Amberlite IRC-748 w stosunku wagowym 1:1,
- roztwór wodny Fe(III) – mieszanina biomasy TvOH i adsorbentu polimerowego Amberlite IRC-748 w stosunku wagowym 1:1.

Badania efektywności usuwania jonów żelaza(III) z roztworu wodnego na adsorbencie polimerowym Amberlite IRC-748 wprowadzono w celu porównania ich z wynikami dla biomasy grzyba pleśniowego *T. viride*. Dodatkowo, wykonano badania dla dwóch mieszanek składających się z adsorbentu polimerowego Amberlite IRC-748 i bioadsorbentu TvANa lub TvOH. W procesach usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych metodą bioadsorpcji istotne jest dobranie odpowiedniego rodzaju bioadsorbentu. Złóże bioadsorbentu powinno wykazywać dużą pojemność bioadsorpcyjną oraz niską cenę. W niniejszej pracy podjęto próbę sprawdzenia efektywności usuwania Fe(III) na mieszaninie wybranych form biomasy z powszechnie stosowanym adsorbentem polimerowym Amberlite IRC-748.

4.4.1. Metodyka pomiarów izoterm równowagi bioadsorpcji

Badania przeprowadzono w wytrząsarce (rys. 4.10.) zbudowanej z platformy i termometru umożliwiającego kontrolę temperatury w zbiorniku cieczy termostatującej. W zbiorniku tym nastawiano odpowiednią temperaturę cieczy.

Na platformie umieszczano 16 szczelnie zamkniętych butelek szklanych o pojemności $0,24 \text{ dm}^3$. Ilość butelek ustalono na podstawie badań wstępnych wskazujących odstępy w poborze poszczególnych próbek jak również maksymalny czas ustalania się procesu równowagi.

W każdej butelce umieszczano $0,23 \text{ g}$ biomasy *T. viride*, adsorbentu polimerowego Amberlite IRC-748 lub mieszaniny (biomasa TvANa + adsorbent polimerowy lub biomasa TvOH + adsorbent polimerowy), następnie wlewano $0,23 \text{ dm}^3$ roztworu wodnego Fe (III) o stałej koncentracji C_0 i odczynie pH 2.

Wartości koncentracji masowych Fe(III) stosowanych w badaniach były następujące: $C_{01}=0,1 \text{ g/dm}^3$, $C_{02}=0,2 \text{ g/dm}^3$, $C_{03}=0,3 \text{ g/dm}^3$, $C_{04}=0,4 \text{ g/dm}^3$, $C_{05}=0,5 \text{ g/dm}^3$, $C_{06}=0,6 \text{ g/dm}^3$, $C_{07}=0,8 \text{ g/dm}^3$, $C_{08}=1,0 \text{ g/dm}^3$, $C_{09}=2,0 \text{ g/dm}^3$, $C_{10}=3,0 \text{ g/dm}^3$.



Rys. 4.10. Stanowisko badawcze do wykonywania pomiarów izoterm równowagi

Pojedynczy punkt izotermi równowagi wyznaczano poprzez pobieranie próbek roztworu w odpowiednich odstępach czasowych kolejno z osobnych butelek. Objętość robocza pobieranej próbki do analizy wynosiła $0,025 \text{ dm}^3$. Taka objętość próbki pobieranej z tej samej butelki mogłoby zakłócić proces ustalania się równowagi. Pobrane próbki poddawano sączeniu przez bibułę filtracyjną w celu usunięcia bioadsorbentu. Następnie określano wartość koncentracji masowej Fe(III) w roztworze wodnym. Próbkę pobierano do momentu zaniku zmian

wartości koncentracji masowej żelaza(III) w roztworach pobieranych z trzech kolejnych butelek.

Koncentrację masową żelaza(III) w pobieranych próbkach określano metodą miareczkową według normy PN-C-04586-05:1993, dwuwersenianem potasu (EDTA) w obecności kwasu sulfosalicylowego (rys.4.11).



Rys. 4.11.Widok ogólny aparatury do ręcznego miareczkowania roztworu wodnego Fe(III)

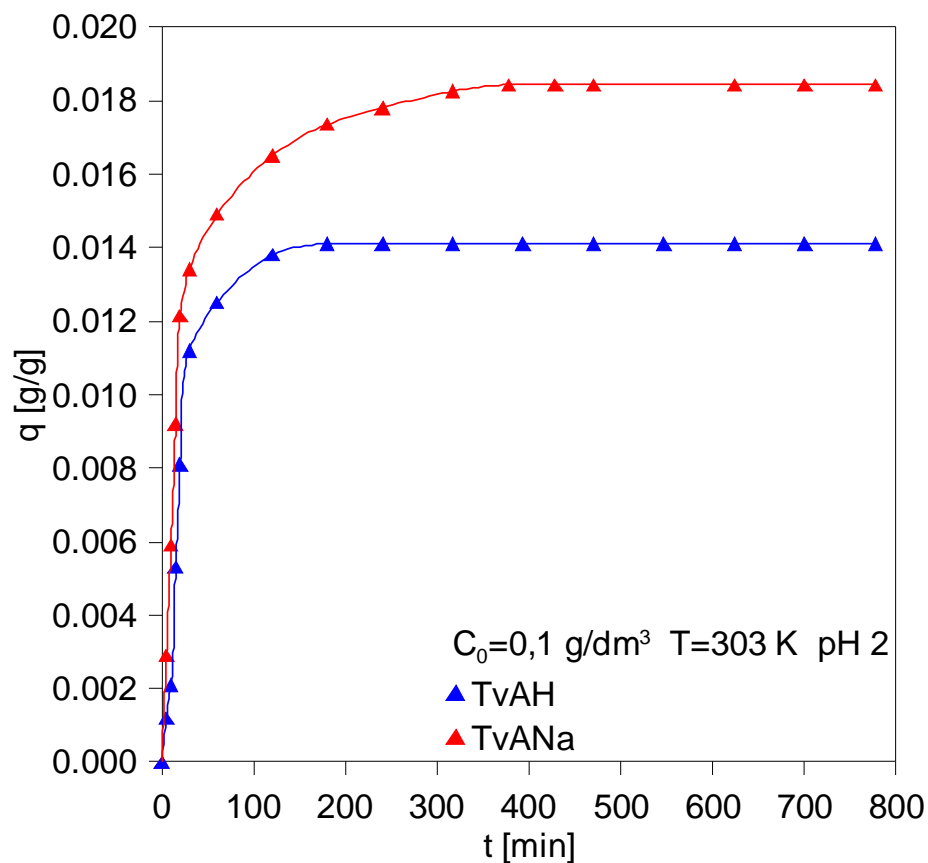
Stężenie jonów Fe(III) w fazie stałej na powierzchni bioadsorbentu obliczano z zależności:

$$q = \frac{V}{m}(C_0 - C) \quad (4.1)$$

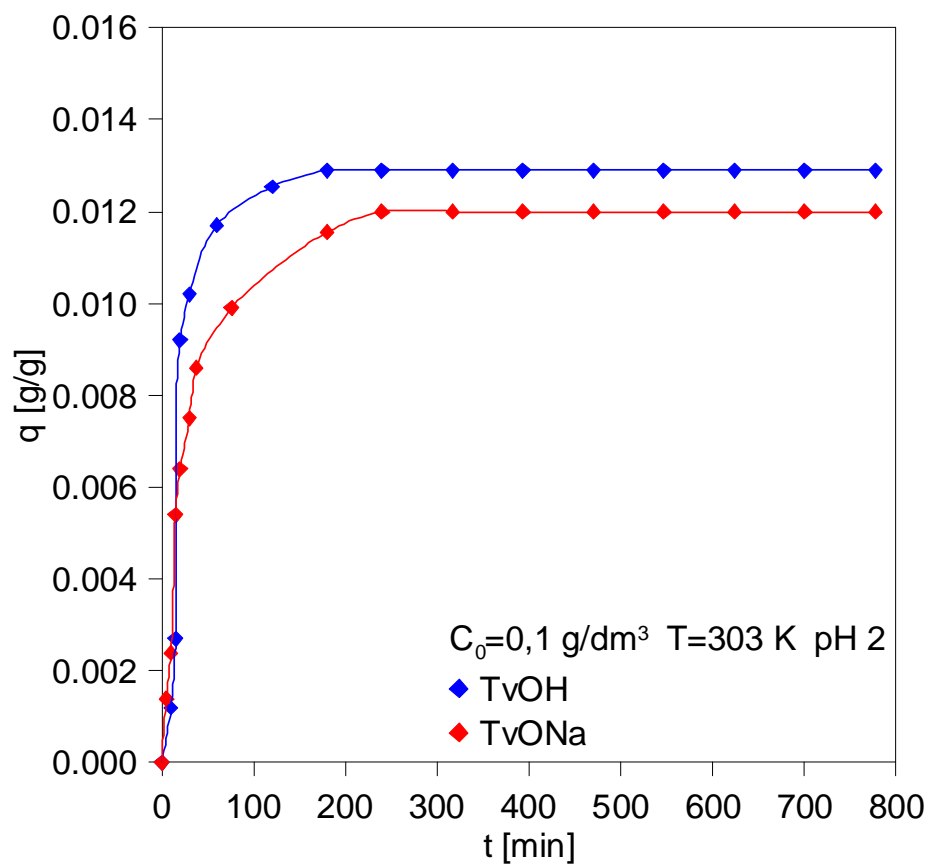
gdzie q pojemność bioadsorpcyjna, V objętość robocza, m masa bioadsorbentu, C_0 początkowa wartość koncentracji masowej, C równowagowa wartość koncentracji masowej żelaza.

4.4.2. Równowagowy czas kontaktu

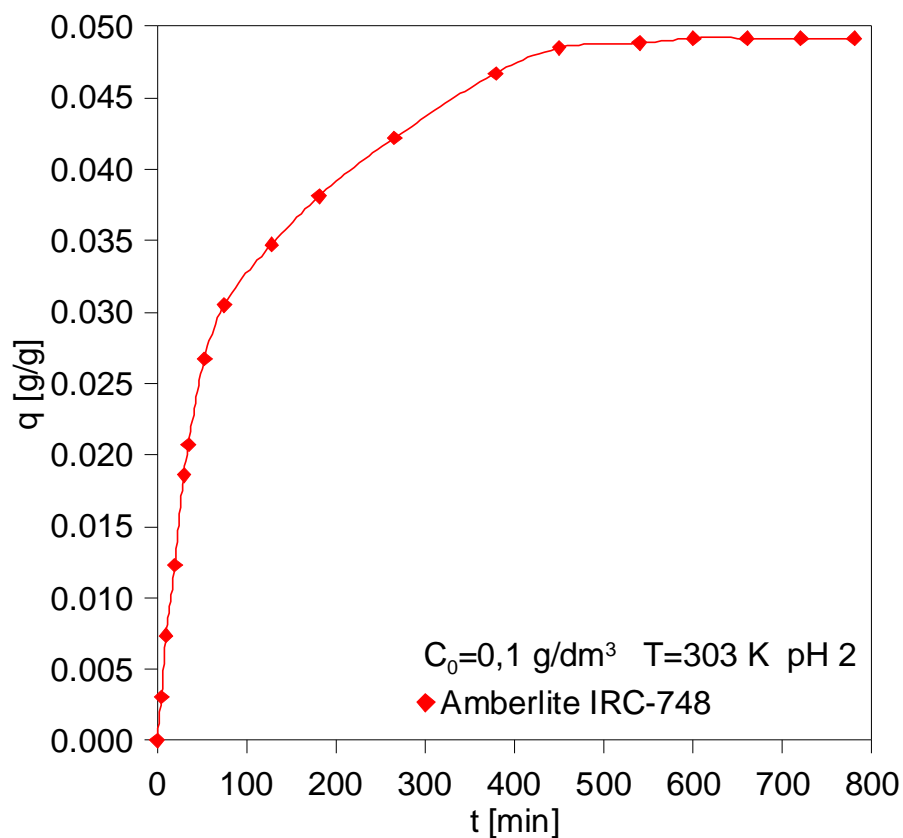
Wpływ czasu na usuwanie żelaza(III) z roztworu wodnego metodą bioadsorpcyjną dla badanych układów przedstawiono na rysunkach 4.12 ÷ 4.15. Badania wykonano dla stałej wartości koncentracji masowej Fe(III) $C_0=0,1 \text{ g/dm}^3$, stałej temperatury procesu $T=303 \text{ K}$ oraz stałej wartości odczynu roztworu $\text{pH} 2$.



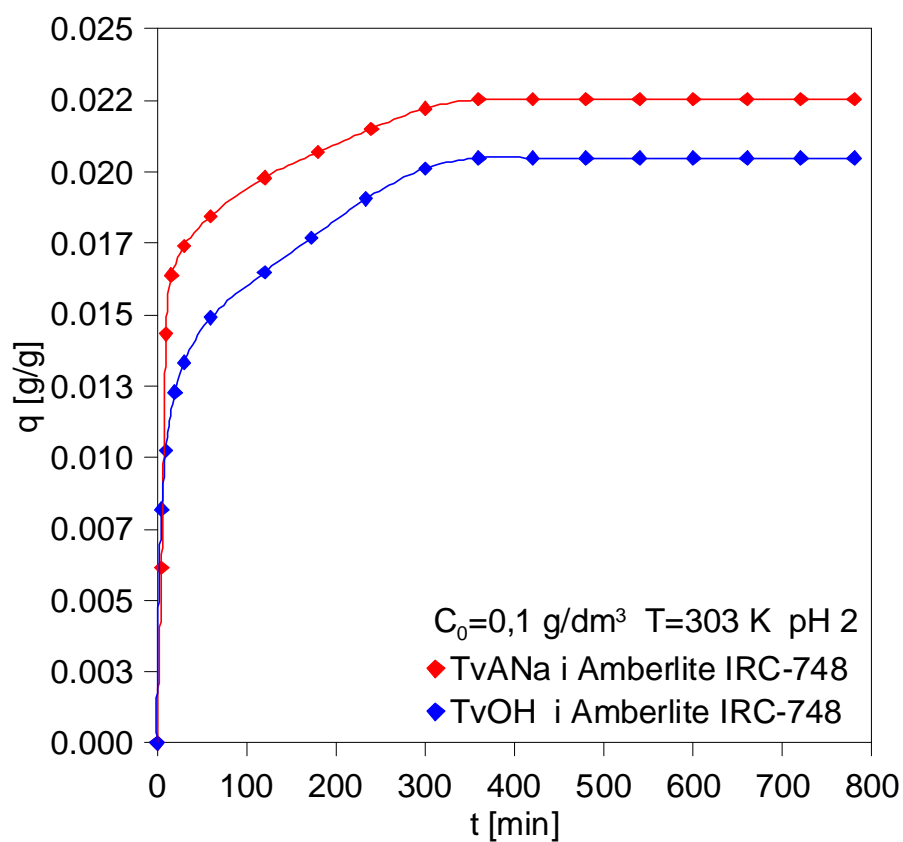
Rys. 4.12. Wpływ czasu kontaktu dla bioadsorpcji Fe(III) na biomacie *T. viride* hodowanej na agarze (TvAH i TvANa); dozowanie biomasy 1 g/dm³



Rys. 4.13. Wpływ czasu kontaktu dla bioadsorpcji Fe(III) na biomacie *T. viride* hodowanej na otrębach pszennych (TvOH i TvONa); dozowanie biomasy 1 g/dm³



Rys. 4.14. Wpływ czasu kontaktu dla adsorpcji Fe(III) na adsorbencie polimerowym Amberlite IRC-748; dozowanie biomasy 1 g/dm^3



Rys. 4.15. Wpływ czasu kontaktu dla bioadsorpcji Fe(III) na mieszaninach dwóch form biomasy *T. viride* (TvANA i TvOH) z adsorbentem polimerowym Amberlite IRC-748 (stosunek wagowy 1:1); dozowanie biomasy 1 g/dm^3

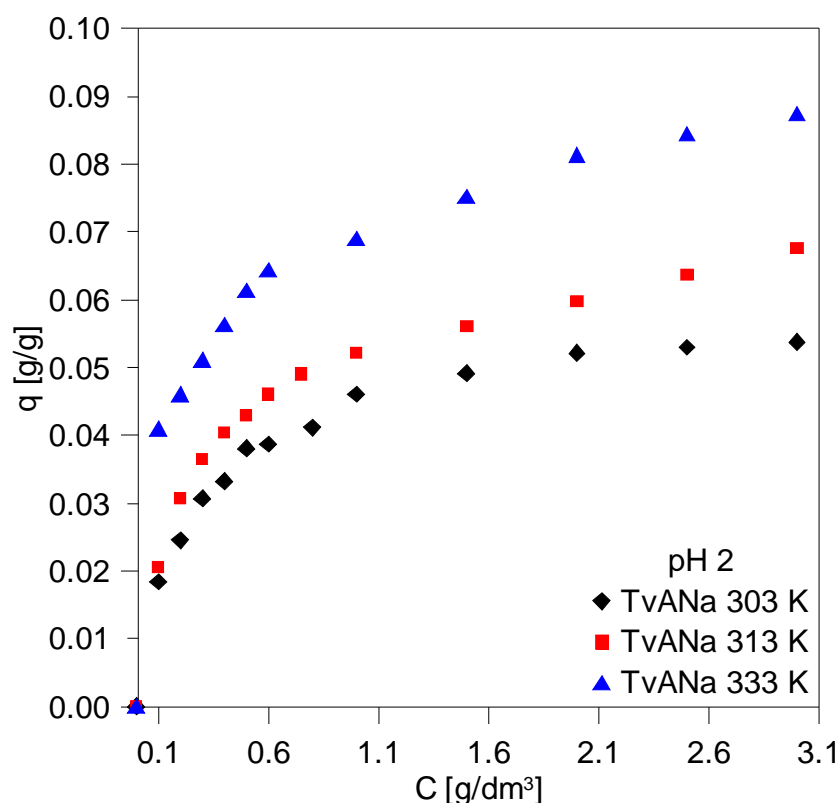
Z analizy uzyskanych danych doświadczalnych wynika, że czasy ustalenia się równowagi wynoszą odpowiednio: dla bioadsorbentu TvOH 200 min, bioadsorbentu TvANa 400 min, adsorbentu polimerowego Amberlite IRC-748 600 min, Optymalne czasy kontaktu dla obu mieszanin: bioadsorbentu TvOH i Amberlite IRC-748 oraz bioadsorbentu TvANa i Amberlite IRC-748 są identyczne i wynoszą 380 min. Dlatego wszystkie powyższe czasy zostały przyjęte jako optymalne czasy kontaktu w dalszych badaniach doświadczalnych.

4.4.3. Analiza wyników pomiarów izoterm równowagi

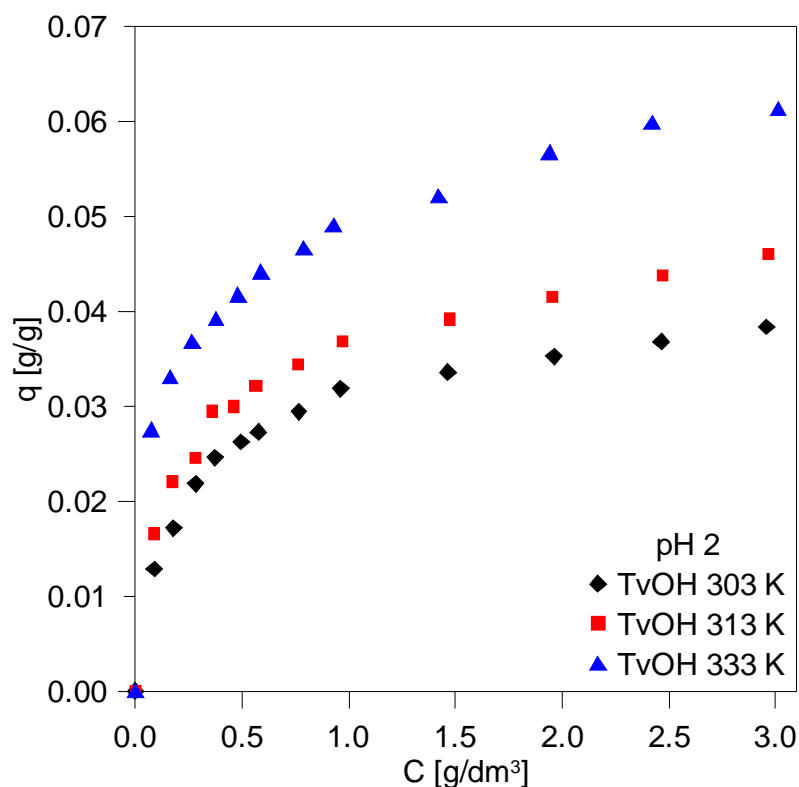
Analiza uzyskanych wyników pomiarów obejmuje izotermę równowagi bioadsorpcji Fe(III) z roztworu wodnego na bioadsorbencie *T. viride* w temperaturach 303, 313, 333 K, adsorbencie polimerowym Amberlite IRC-748 w temperaturach 293, 303 i 313 K lub mieszaninach bioadsorbentu i adsorbentu polimerowego w temperaturach 303 i 313 K.

Izotermę bioadsorpcji Fe(III) na biomacie T. viride

Na rysunkach 4.16, 4.17 przedstawiono izotermę bioadsorpcji Fe(III), odpowiednio, na biomacie hodowanej na pożywce agarowej w formie sodowej (TvANa) oraz na biomacie hodowanej na otrębach pszennych w formie wodorowej (TvOH).



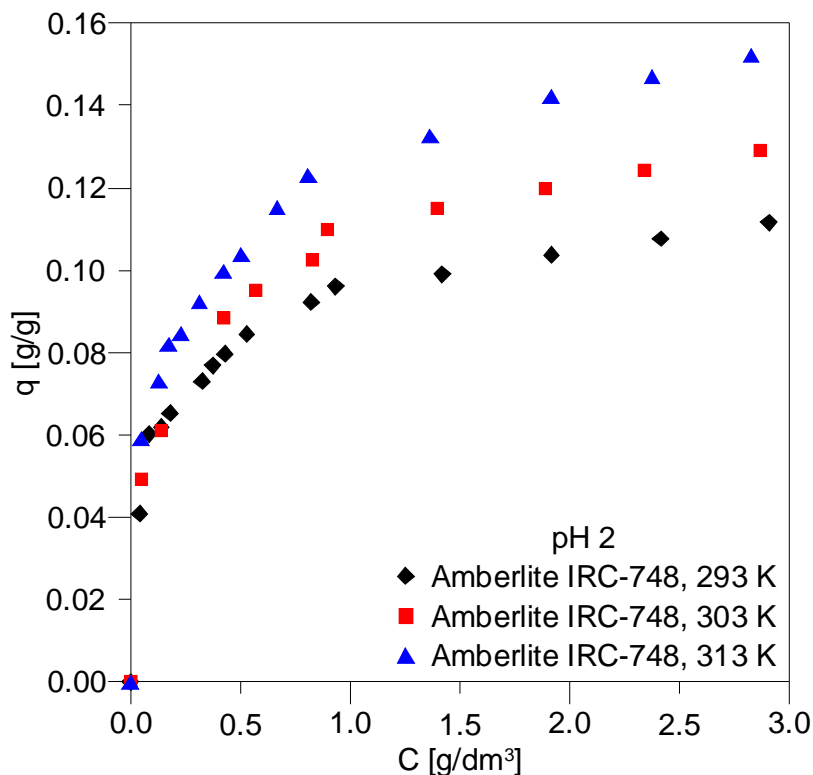
Rys. 4.16. Izotermę bioadsorpcji Fe(III) z roztworu wodnego na biomacie TvANa (dozowanie biomasy 1 g/dm³; czas kontaktu: 400 min)



Rys. 4.17. Izotermi bioadsorpcji Fe(III) z roztworu wodnego na biomase TvOH (dozowanie biomasy 1 g/dm³; czas kontaktu: 200 min)

Izotermi adsorpcji Fe(III) na adsorbencie polimerowym Amberlite IRC-748

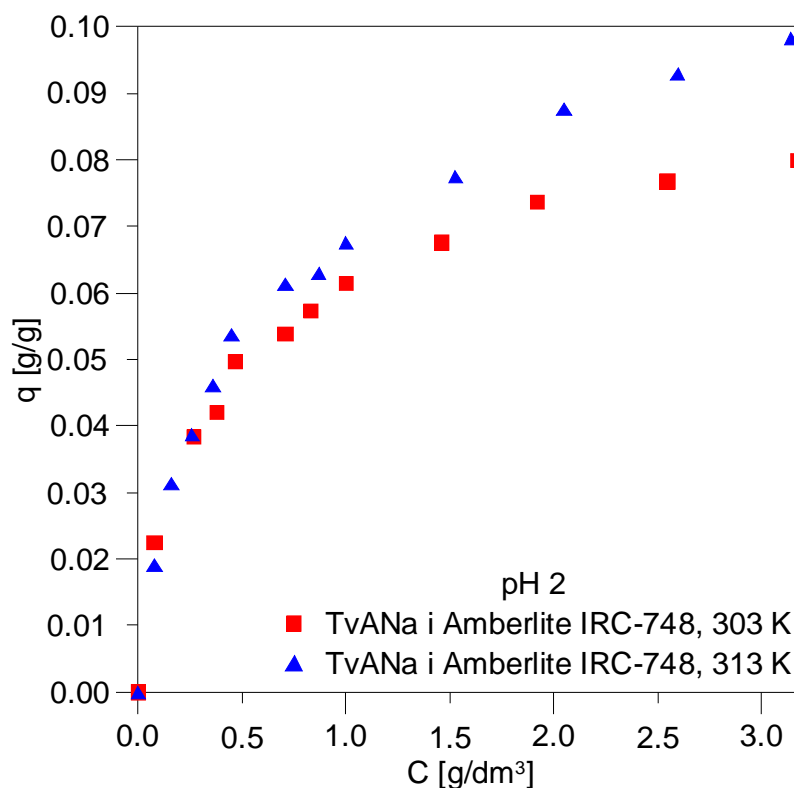
Izotermi adsorpcji jonów żelaza(III) na adsorbencie polimerowym przedstawiono na rysunku 4.18.



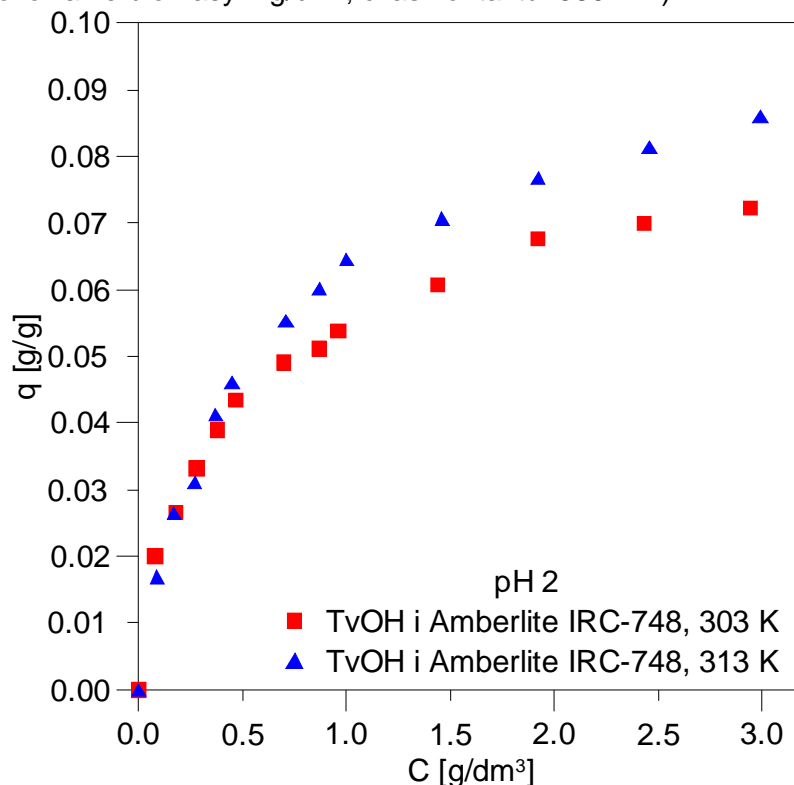
Rys. 4.18. Izotermi adsorpcji Fe(III) z roztworu wodnego na adsorbencie polimerowym Amberlite IRC-748 (dozowanie biomasy 1 g/dm³; czas kontaktu: 600 min)

Izotermie bioadsorpcji Fe(III) na mieszaninie *T. viride* i Amberlite IRC-748

Doświadczalne izotermie bioadsorpcji Fe(III) na mieszaninie TvANA i Amberlite IRC-748 przedstawia rysunek 4.19, a izotermie bioadsorpcji Fe(III) na mieszaninie TvOH i Amberlite IRC-748 rysunek 4.20.



Rys. 4.19. Izotermie bioadsorpcji jonów Fe(III) na mieszaninie TvANA i Amberlite IRC-748 (dozowanie biomasy 1 g/dm³; czas kontaktu: 380 min)



Rys. 4.20. Izotermie bioadsorpcji jonów Fe(III) na mieszaninie TvOH i Amberlite IRC-748 (dozowanie biomasy 1 g/dm³; czas kontaktu: 380 min)

Uzyskane wyniki pomiarów izoterm równowagi wykazują, że najwyższe wartości pojemności adsorpcyjnej jonów Fe(III) uzyskano dla adsorbentu polimerowego Amberlite IRC-748. Niższe wartości uzyskano dla mieszanin biomasy *T. viride* z Amberlite IRC-748. Maksymalne wartości pojemności bioadsorpcyjnej Fe(III) na biomacie TvANa są około dwukrotnie niższe niż na Amberlite IRC-748. Należy tutaj zauważyć, że koszt uzyskania adsorbentu polimerowego Amberlite IRC-748 jest wielokrotnie wyższy od biomasy grzyba pleśniowego *T. viride*.

Zmierzone izotermy bioadsorpcji Fe(III) na biomacie *T. viride* (formy TvANa i TvOH), mieszaninach tych form biomasy z adsorbentem polimerowym Amberlite IRC-748 oraz izotermy adsorpcji żelaza(III) na Amberlite należy opisać za pomocą najważniejszych modeli równowagi stosowanych w literaturze naukowej.

4.4.4. Dopasowanie izoterm równowagi do danych doświadczalnych

Opis ilościowy uzyskanych pomiarów równowagi bioadsorpcji dotyczy, omówionych uprzednio w przeglądzie literatury przedmiotu (rozdz. 2.6.1) jedno-, dwu- i trójparametrowych modeli równowagi adsorpcji jednoskładnikowej. Wartości stałych poszczególnych równań izoterm zostały dopasowywane do danych doświadczalnych. Wartości liczbowe stałych zostały wyznaczone metodą estymacji nieliniowej w programie Statistica, przy zastosowaniu algorytmu Levenberga-Marquardta.

Wartość średniego błędu względnego aproksymacji, zdefiniowanego poniższym równaniem, umożliwiła określenie dokładności przewidywania poszczególnych modeli równowagi oraz dokonywanie porównań.

$$\delta = \frac{1}{N} \sum \left| \frac{q_i^{\text{exp}} - q_i^{\text{obl}}}{q_i^{\text{exp}}} \right| 100\% \quad (4.2)$$

W tabeli 4.4, 4.5 i 4.6 zestawiono wartości dopasowanych stałych izoterm równowagi: Henry'ego, Freundlicha, Langmuira, Temkina, BET, D-R, Koble-Corrigana, Totha i Redlicha-Petersona odpowiednio dla układów:

- Fe(III) - TvANa oraz Fe(III) - mieszanina biomasy TvANa i Amberlite IRC-748,
- Fe(III) - TvOH oraz Fe(III) - mieszanina biomasy TvOH i Amberlite IRC-748,
- Fe(III) – Amberlite IRC-748.

Dodatkowo w tabeli 4.6 zamieszczono wartości średniego błędu względnego aproksymacji, dla układu roztwór jonów żelaza – adsorbent polimerowy.

Tabela 4.4. Zestawienie stałych równań izoterm równowagi dla układów: jony żelaza(III) - TvANa oraz jony żelaza(III) - TvANa i Amberlite IRC-748

Parametry	TvANa			TvANa i Amberlite IRC-748	
	303 K	313 K	333 K	303 K	313 K
Model Henry'ego					
K [dm ³ /g]	0,0266	0,0323	0,0403	0,0362	0,0425
Model Freundlich					
K [dm ³ /g]	0,0429	0,0511	0,0701	0,0588	0,0662
n [-]	3,7419	3,6402	4,9241	3,2570	2,6709
Model Langmuira					
K [dm ³ /g]	4,0592	4,0688	7,6620	2,7851	2,0554
q _{max} [g/g]	0,0572	0,0679	0,0833	0,0858	0,1075
Model Temkina					
K [dm ³ /g]	0,0442	0,0526	0,0713	0,0609	0,0699
B [dm ³ /g]	0,0046	0,0055	0,0056	0,0070	0,0094
Model BET					
q _{max} [g/g]	0,0732	0,0804	0,0907	0,1032	0,1659
B [dm ³ /g]	0,0647	0,1034	0,2921	0,0819	0,0463
Model Dubinina-Raduszkiewicza					
q _{max} [g/g]	0,0780	0,0920	0,1020	0,0730	0,1470
β [mol ² /kJ ²]	5,348·10 ⁻³	4,970·10 ⁻³	2,865·10 ⁻³	3,232·10 ⁻³	6,810·10 ⁻³
Model Koble-Corrigana					
K [dm ³ /g]	0,1450	0,1295	0,0918	0,1263	0,1231
B [dm ³ /g]	2,2162	1,4428	0,3006	1,0705	0,7795
n [-]	0,7375	0,6028	0,2641	0,6088	0,6412
Model Totha					
q _{max} [g/g]	0,0684	0,1025	2,5849	0,1440	0,2074
B [dm ³ /g]	7,2486	14,101	2,73 · 10 ⁹	9,4699	4,4668
n [-]	0,6165	0,4251	0,0630	0,3978	0,3987
Model Redlicha-Petersona					
K [dm ³ /g]	0,3389	0,5761	15,927	0,5591	0,4545
B [dm ³ /g]	6,5645	9,9526	225,62	8,2371	5,6092
n [-]	0,8970	0,8364	0,7991	0,8043	0,7697

Tabela 4.5. Zestawienie stałych równań izoterm równowagi dla układów: Fe(III) - TvOH oraz Fe(III) - TvOH i Amberlite IRC-748

Parametry	TvOH			TvOH i Amberlite IRC-748	
	303 K	313 K	333 K	303 K	313 K
Model Henry'ego					
K [dm ³ /g]	0,0183	0,0216	0,0293	0,0340	0,0389
Model Freundlich					
K [dm ³ /g]	0,0301	0,0356	0,0490	0,0528	0,0593
n [-]	3,8594	3,9652	4,6194	3,0042	2,5883
Model Langmuira					
K [dm ³ /g]	4,2291	4,5631	6,6490	2,5795	1,8881
q _{max} [g/g]	0,0398	0,0464	0,0593	0,0791	0,0986
Model Temkina					
K [dm ³ /g]	0,0309	0,0366	0,0499	0,0551	0,0628
B [dm ³ /g]	0,0032	0,0036	0,0041	0,0067	0,0089
Model BET					
q _{max} [g/g]	0,0456	0,0449	0,0622	0,1057	0,0838
B [dm ³ /g]	0,0681	0,1360	0,2114	0,0561	0,0948
Model Dubinina-Raduszkiewicza					
q _{max} [g/g]	0,0530	0,0601	0,0730	0,1040	0,139
β [mol ² /kJ ²]	5,214·10 ⁻³	4,475·10 ⁻³	3,054·10 ⁻³	5,813·10 ⁻³	7,370·10 ⁻³
Model Koble-Corrigan					
K [dm ³ /g]	0,1082	0,0902	0,0604	0,1058	0,1489
B [dm ³ /g]	2,4219	1,4504	0,2262	0,9328	1,3510
n [-]	0,7517	0,5615	0,2618	0,6103	0,8453
Model Totha					
q _{max} [g/g]	0,0465	0,0711	0,1455	0,1452	0,1165
B [dm ³ /g]	7,3736	22,768	625,93	7,8301	2,6654
n [-]	0,6367	0,3909	0,2119	0,3833	0,7206
Model Redlicha-Petersona					
K [dm ³ /g]	0,2432	0,4786	6,8434	0,4589	0,2316
B [dm ³ /g]	6,7327	12,091	138,25	7,4278	2,6654
n [-]	0,9025	0,8413	0,7931	0,7872	0,8936

Tabela 4.6. Zestawienie stałych równań izoterm równowagi oraz wartości średniego błędu względnego aproksymacji (δ) dla układu: Fe(III) – adsorbent polimerowy Amberlite IRC-748

Parametr	Amberlite IRC-748					
	Wartości parametrów modeli			δ [%]		
	293 K	303 K	313 K	293 K	303 K	313 K
Model Henry'ego						
K [dm ³ /g]	0,0586	0,0640	0,0813	65,4	56,1	65,8
Model Freundlich						
K [dm ³ /g]	0,0929	0,1051	0,1239	3,78	4,50	3,49
n [-]	4,9407	4,3414	4,2759			
Model Langmuira						
K [dm ³ /g]	10,862	7,5789	6,5425	7,78	8,30	9,10
q _{max} [g/g]	0,1038	0,1248	0,1485			
Model Temkina						
K [dm ³ /g]	0,0942	0,1073	0,1256	18,8	25,6	18,8
B [dm ³ /g]	0,0070	0,0089	0,0106			
Model BET						
q _{max} [g/g]	0,2169	0,1285	0,1581	27,2	19,7	49,2
B [dm ³ /g]	13,782	0,9888	1,0650			
Model Dubinina-Raduszkiewicza						
q _{max} [g/g]	0,1350	0,1620	0,1860	2,37	2,39	2,97
β [mol ² /kJ ²]	3,668·10 ⁻³	3,948·10 ⁻³	3,639·10 ⁻³			
Model Koble-Corrigan						
K [dm ³ /g]	0,2281	0,2448	0,2343	2,41	2,43	2,56
B [dm ³ /g]	1,4107	1,2744	0,8618			
n [-]	0,4195	0,4598	0,4017			
Model Totha						
q _{max} [g/g]	0,1960	0,2433	0,4485	2,34	2,51	2,62
B [dm ³ /g]	392,70	149,84	857,84			
n [-]	0,2613	0,2750	0,1910			
Model Redlicha-Petersona						
K [dm ³ /g]	3,6069	3,1550	6,2776	2,37	2,86	2,94
B [dm ³ /g]	37,429	28,563	49,356			
n [-]	0,8481	0,8274	0,7967			

Z przedstawionych w powyższej tabeli wartości δ , obliczonych z równania 4.2, wynika, że najlepsze dopasowanie do danych doświadczalnych uzyskano za pomocą trójparametrowych izoterm równowagi. Średni błąd względny aproksymacji dla trójparametrowych modeli równowagi (Koble-Corrigan, Totha i Redlicha-Petersona) zawierał się w granicach $\delta = 2,34 \div 2,94 \%$,

W tabeli 4.7 zestawiono wartości średniego błędu względnego aproksymacji stałych izoterm równowagi: Henry'ego, Freundlicha, Langmuira, Temkina, BET, D-R, Koble-Corrigan, Totha i Redlicha-Petersona. Zestawione, przewidywane wartości stałych dotyczą bioadsorpcji Fe(III) na formie sodowej *T. viride* hodowanej na agarze (TvANa), formie wodorowej hodowanej na otrębach pszennych (TvOH) oraz ich mieszaninach z adsorbentem polimerowym Amberlite IRC-748 (TvANa+Amberlite IRC-748 oraz TvOH+Amberlite IRC-748).

Tabela 4.7. Zestawienie wartości średniego błędu względnego aproksymacji (δ) stałych izoterm bioadsorpcji Fe(III) dla badanych układów grzyba *T. viride*

Równanie izotermy adsorpcji	δ [%]									
	T. viride						Mieszanina złóż			
	303 K		313 K		333 K		303 K		313 K	
	TvANa	TvOH	TvANa	TvOH	TvANa	TvOH	TvANa+Amberlite	TvOH+Amberlite	TvANa+Amberlite	TvOH+Amberlite
Henry'ego	58,4	52,1	57,7	52,1	61,5	52,7	53,9	48,0	52,9	46,4
Freundlicha	6,20	6,14	5,23	4,22	2,18	4,52	5,51	4,97	6,74	8,99
Langmuira	3,85	3,33	5,19	5,20	8,36	7,85	6,75	5,16	6,96	3,74
Temkina	21,3	18,0	21,4	16,8	16,4	13,7	22,8	24,5	35,7	33,1
BET	50,4	50,1	22,2	35,2	26,6	16,5	27,3	30,5	35,8	49,2
D-R	2,84	3,94	2,66	1,33	3,79	2,45	1,62	2,19	2,91	4,15
Koble-Corrigan	2,03	1,37	1,73	1,72	2,28	0,72	1,87	2,35	3,03	2,06
Totha	2,14	1,40	1,50	1,62	2,37	1,58	2,56	2,45	2,73	2,16
Redlicha-Petersona	2,41	1,42	1,04	1,62	2,32	0,73	2,53	2,71	2,38	2,28

Z zestawionych wartości δ wynika, że najlepsze dopasowanie do danych doświadczalnych uzyskano za pomocą trójparametrowych izoterm równowagi.

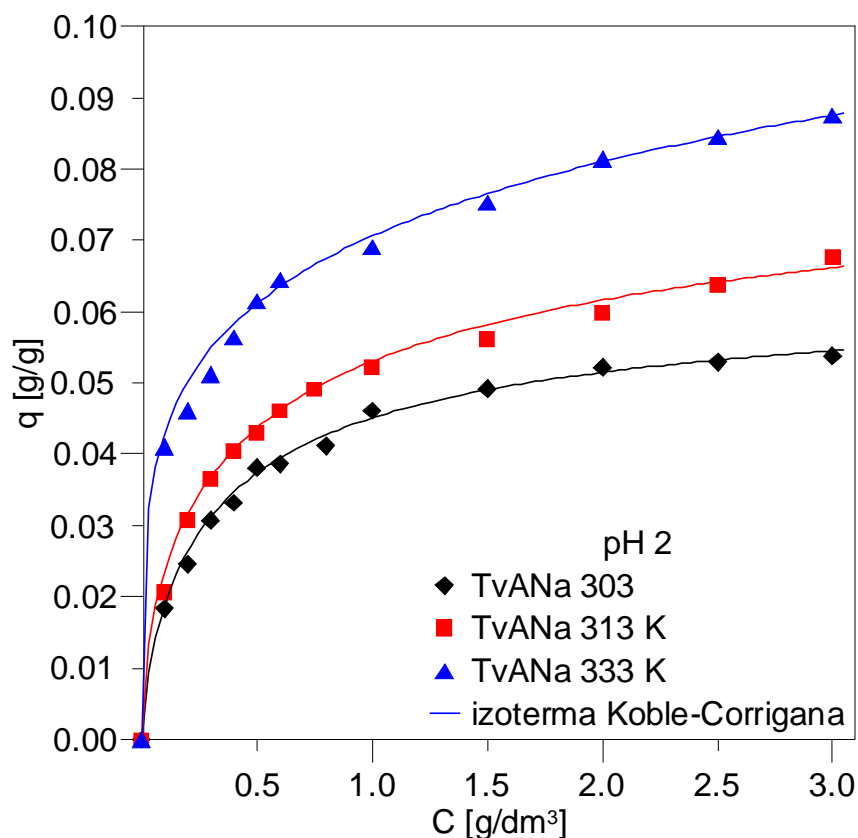
Średni błąd względny aproksymacji dla trójparametrowych modeli równowagi (Koble-Corrigana, Redlicha-Petersona i Totha) zawierał się w granicach $\delta=0,72 \div 3,03$ %, dwuparametrowych (Freundlicha, Langmuira, Temkina, BET i D-R) $\delta=2,18 \div 50,4$ %, a jednoparametrowego (Henry'ego) $\delta= 52,9 \div 61,5$ %.

Średnie wartości δ dla najlepszych trójparametrowych modeli równowagi obliczone dla wszystkich 10-ciu badanych układów wynoszą: dla Koble-Corrigana $\delta=1.916$ %; dla Redlicha-Petersona $\delta=1,944$ %; dla Totha $\delta=2,051$ %.

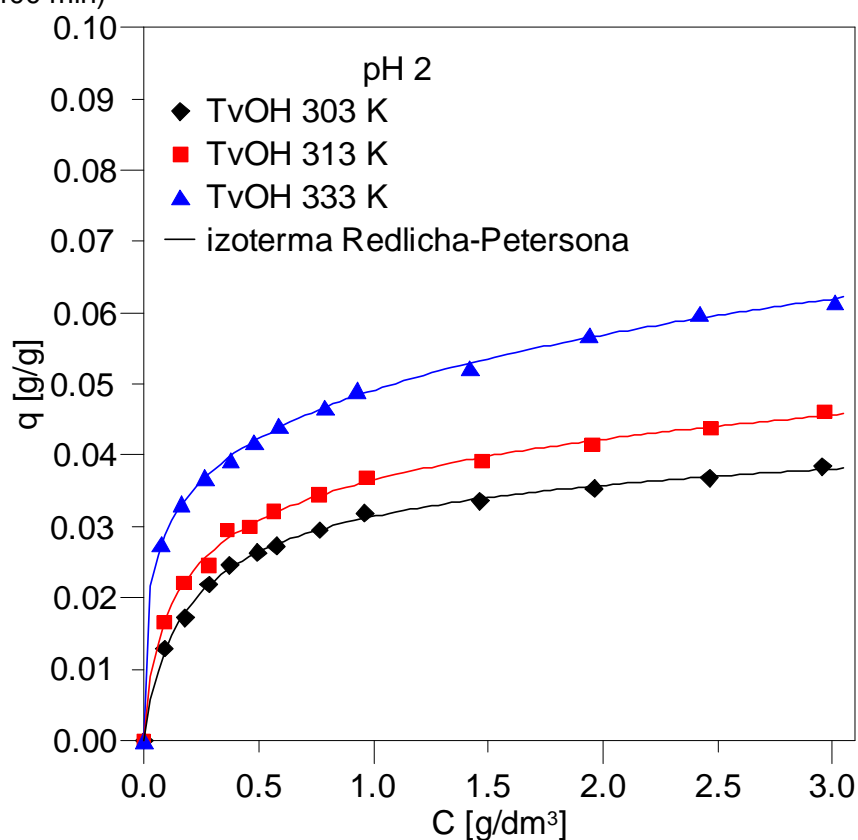
Uzyskane wyniki wskazują, że wszystkie trójparametrowe równania izoterm bioadsorpcji mogą być z powodzeniem zastosowane w modelowaniu matematycznym procesu usuwania Fe(III) z roztworów wodnych na wybranych złożach biomasy *T. viride* lub ich mieszaninach z Amberlite IRC-748, a także dla czystego adsorbentu polimerowego. Nieznacznie niższa wartość $\delta=1,916$ % uzyskana dla modelu Koble-Corrigana stanowi przesłankę do jego zastosowania w modelowaniu matematycznym i symulacji dynamiki bioadsorpcji w kolumnie przeprowadzonym w niniejszej pracy.

Na poniższych rysunkach przedstawiono przykładowe dopasowanie jednego z trójparametrowych modeli izoterm bioadsorpcji (Koble-Corrigana, Redlicha-Petersona lub Totha) do uzyskanych danych doświadczalnych:

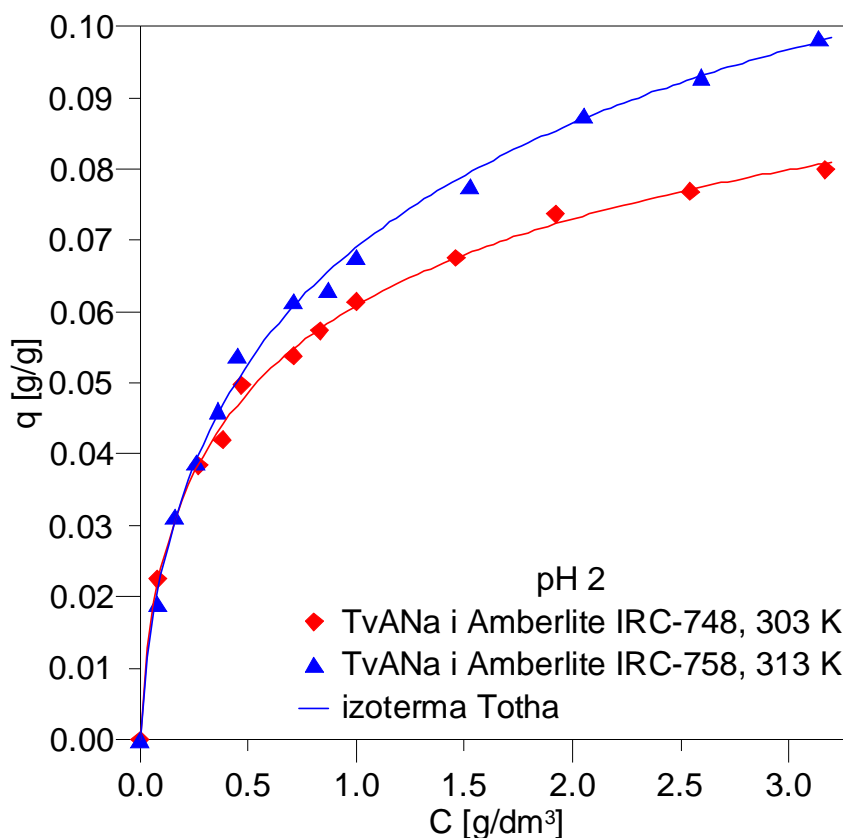
- Na rysunku 4.21 model Koble-Corrigana w układzie Fe(III) - biomasa TvANa,
- Na rysunku 4.22 model Redlicha-Petersona w układzie Fe(III)- biomasa TvOH,
- Na rysunku 4.23 model Totha w układzie Fe(III) - mieszanina biomasy TvANa i adsorbentu polimerowego Amberlite IRC-748,
- Na rysunku 4.24 model Koble-Corrigana w układzie Fe(III) - mieszanina biomasy TvOH i adsorbentu polimerowego Amberlite IRC-748,
- Na rysunku 4.25 izotermy adsorpcji jonów żelaza(III) na Amberlite IRC-748 aproksymowane za pomocą modelu Koble-Corrigana.



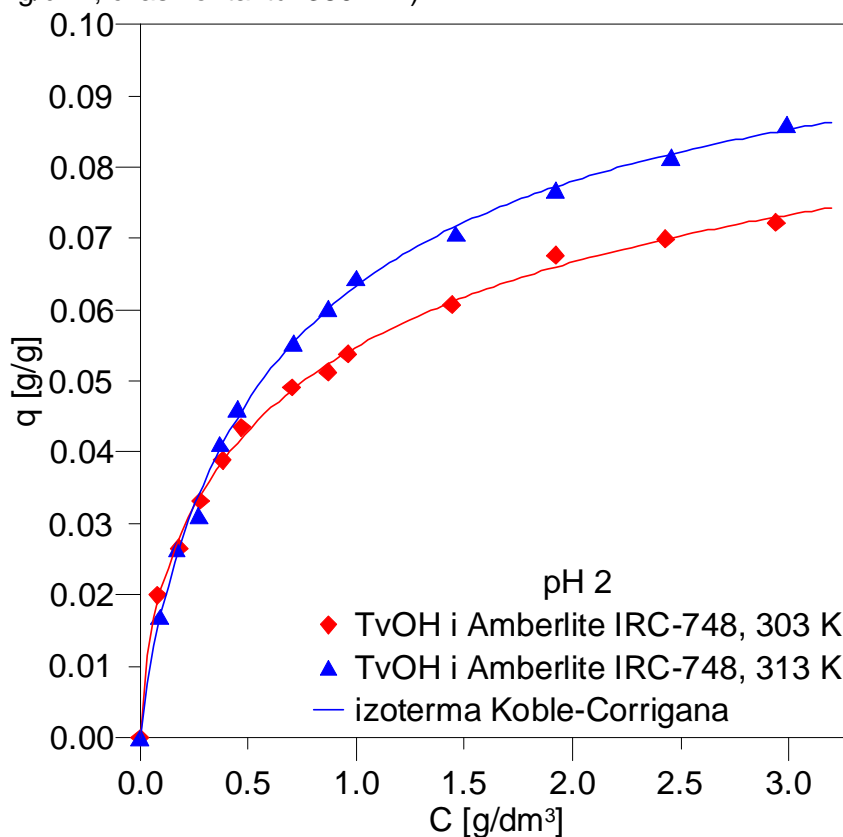
Rys. 4.21. Dopasowanie izoterm bioadsorpcji Koble-Corrigana do danych pomiarowych; układ: Fe(III)-biomasa TvANa (dozowanie biomasy 1 g/dm³; czas kontaktu: 400 min)



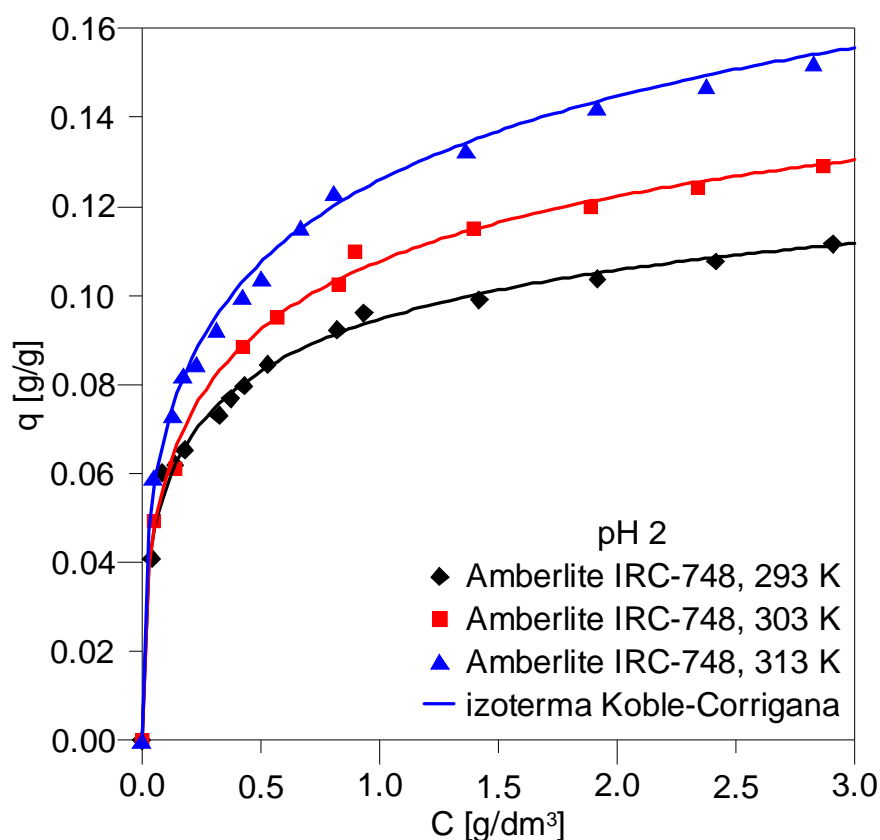
Rys. 4.22. Dopasowanie izoterm bioadsorpcji Redlicha-Petersona do danych pomiarowych; układ: Fe(III)-biomasa TvOH (dozowanie biomasy 1 g/dm³; czas kontaktu: 200 min)



Rys. 4.23. Dopasowanie izoterm bioadsorpcji Totha do danych pomiarowych; układ: Fe(III) - mieszanina biomasy TvANa i Amberlite IRC-748 (dozowanie biomasy 1 g/dm³; czas kontaktu: 380 min)



Rys. 4.24. Dopasowanie izoterm bioadsorpcji Koble-Corrigana do danych pomiarowych; układ: Fe(III) - mieszanina biomasy TvOH i Amberlite IRC-748 (dozowanie biomasy 1 g/dm³ m=0.23 g; czas kontaktu: 380 min)



Rys. 4.25. Dopasowanie izoterm adsorpcji Koble-Corrigana do danych pomiarowych; układ: Fe(III)- Amberlite IRC-748 (Dozowanie biomasy 1 g/dm³; czas kontaktu: 600 min)

4.5. Regeneracja złóż

Po zakończonym procesie bioadsorpcji złoża można poddać regeneracji w celu sprawdzenia przydatności danych złóż do wielokrotnego zastosowania w danym procesie. Badane próbki zebrane na filtrach po zakończonych badaniach równowagi przeprowadzanych w temperaturach 303 i 333 K były oczyszczane z jonów Fe(III) przez płukanie za pomocą 1M roztworu wodnego HCl lub wody destylowanej. Wymywanie jonów żelaza(III) przeprowadzono w dwóch oddzielnych butelkach (0,250 dm³) zawierających 0,100 dm³ roztworu kwasu (1 M HCl) oraz wody destylowanej.

Przykładowo, przeprowadzono regenerację biomasy TvANa. Wymywanie jonów Fe(III) z za pomocą roztworu kwasu HCl oraz wody destylowanej spowodowało usunięcie odpowiednio 91 % i 85 % żelaza.

4.6. Mechanizm procesu bioadsorpcji

4.6.1. Analiza FT-IR

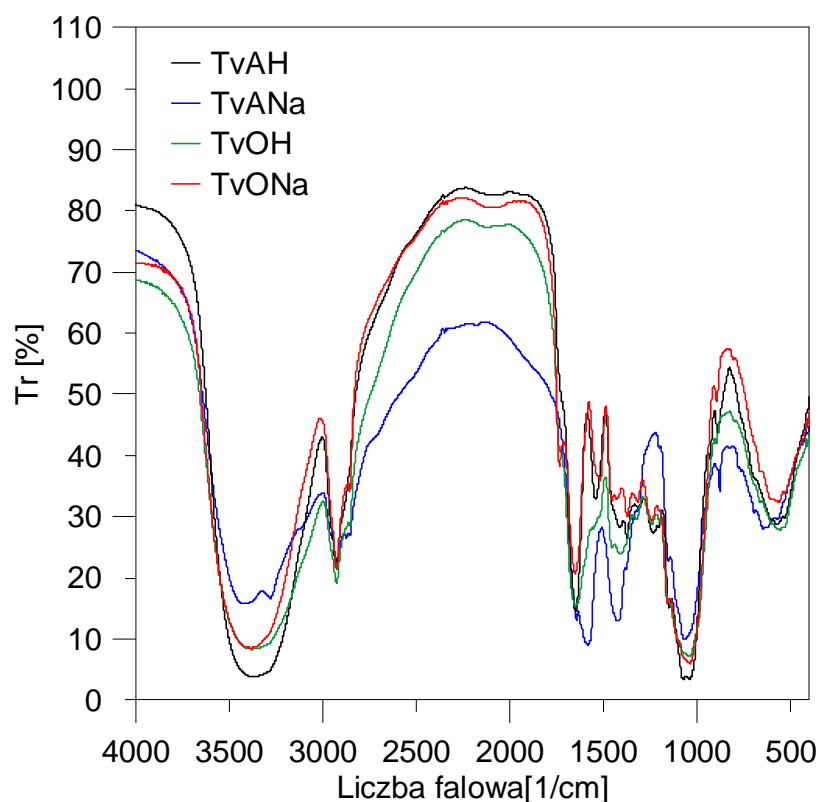
Głównym zadaniem metod spektroskopowych jest dostarczanie informacji o strukturze materiału organicznego. Wiedza ta oparta jest na znajomości charakterystycznych pasm absorpcyjnych opisujących wybraną grupę funkcyjną związków organicznych (aminową, amidową, karboksylową, hydroksylową itp.).

Położenie pasm absorpcyjnych w widmach FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroskopy) związane jest ze zmianami energii cząsteczek wynikającej z rozciągających i deformacyjnych (zginających) drgań połączonych ze sobą atomów. Drgania rozciągające występują wzdłuż osi wiązań i polegają na zwiększeniu lub zmniejszeniu odległości między atomami. Drgania zginające powodują zmianę kąta pomiędzy nimi. Pasma absorpcji przypisane danym grupom funkcyjnym występują w określonych charakterystycznych przedziałach liczb falowych. Intensywność pasma zależy od liczby wiązań jak również zmiany momentu dipolowego cząsteczki wywołanego absorpcją promieniowania elektromagnetycznego [168].

Serię pomiarów FT-IR wykonano na złożach bioadsorpcyjnych przed i po procesie bioadsorpcji jonów Fe(III). Analizowano wpływ modyfikacji fizycznej i chemicznej złoża na efektywność usuwania jonów żelaza(III) z roztworów wodnych, na podstawie zmiany szerokości pasm poszczególnych widm.

Pomiary wykonano na próbkach zawierającej $1,8 \cdot 10^{-3}$ g bioadsorbentu i 0,2g bezwodnego bromku potasu, przy rozdzielczości aparatu 4 (Perkin-Elmer System 2000 FT-IR). Serię pasm absorpcyjnych uzyskano w wyniku zmiany zakresu częstotliwości promieniowania podczerwieni przechodzącego przez badaną próbkę. Promieniowanie wzbudza cząsteczki absorbujące długości fal promieniowania odpowiadających ich częstościom drgań. Położenie maksimów pasm absorpcyjnych określono podając liczbę falową z zakresu $400 \div 4000 \text{ cm}^{-1}$, a natężenie określono za pomocą transmitancji Tr (stosunku natężenia promieniowania przepuszczonego do natężenia padającego na próbkę).

Pasma widm podczerwieni czterech form biomasy *T. viride* przedstawiono na rysunku 4.26.



Rys. 4.26. Spektrum FT-IR badanych bioadsorbentów przed procesem bioadsorpcji jonów Fe(III)

Widmo TvAH wskazuje na występowanie drgań:

- rozciągających grup OH i/lub NH (szerokie, intensywne pasmo 3375 cm^{-1}),
- rozciągających grup alifatycznych CH (2928 cm^{-1}),
- rozciągających C=O (1649 cm^{-1}) i deformacyjnych grup NH (1542 cm^{-1}), co świadczy o obecności grupy –CONH–,
- rozciągających i deformacyjnych grup alifatycznych CH, CN lub CO ($1500\div 1200\text{ cm}^{-1}$),
- rozciągających grup P=O lub C–O polisacharydów (1232 cm^{-1}),
- grup CO od eterów lub alkoholi (polisacharydów) ($1150\div 1100\text{ cm}^{-1}$),
- deformacyjnych CC, CN i deformacji płaszczyzny OH i/lub NH zaangażowanych w wiązanie wodorowe (650 cm^{-1}).

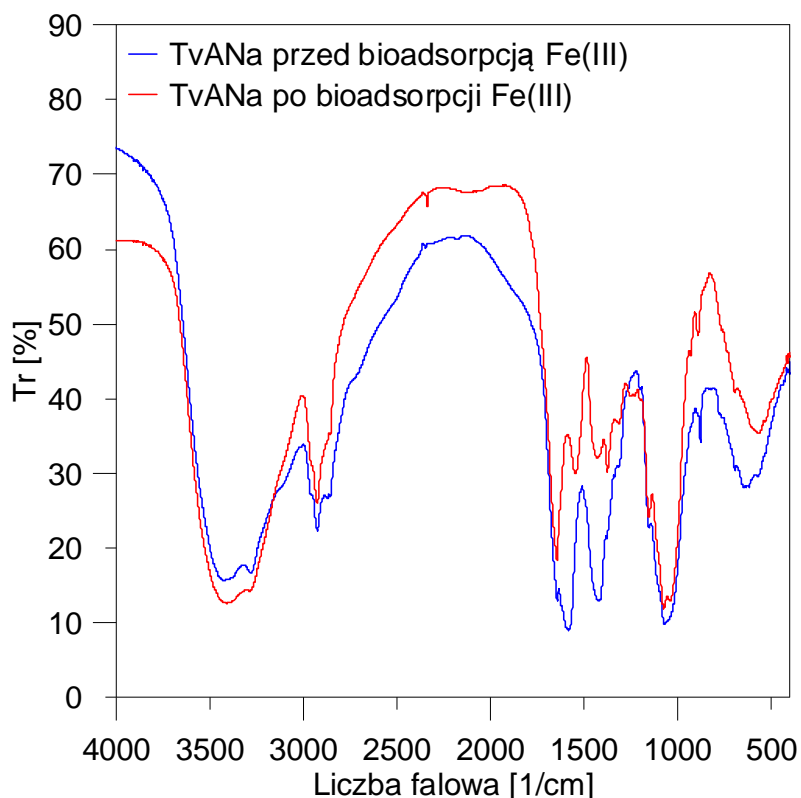
Modyfikacja chemiczna struktury biomasy *T. viride* hodowanej na agarze (TvANa) powoduje zmniejszenie intensywności pasma rozciągającego drgań OH i NH. Skutkuje także wzrostem absorpcji w regionie pasm $2560\div 1180\text{ cm}^{-1}$ w porównaniu do podstawowej struktury (TvAH). Uwidocznienie się nowych pasm sugerujących obecność grup karboksylanowych COO– ($1587\div 1423\text{ cm}^{-1}$). Zanik pasma absorpcji 1232 cm^{-1} . Drobne zmiany zaobserwowano również w zakresie wiązań $1150\div 1100\text{ cm}^{-1}$ oraz 600 cm^{-1} .

Widmo podczerwieni bioadsorbentu TvOH wskazuje na występowanie drgań:

- rozciągających grup OH i/lub NH (szerokie, intensywne pasmo 3375 cm^{-1}),
- rozciągających grup alifatycznych CH_2 (2926 cm^{-1}),
- grup eterowych COC lub alkoholowych CO (1046 cm^{-1}),
- grup amidowych CO, karboksylowych COO lub pierwszej grupy amidowej (1652 cm^{-1}),
- deformacyjnych fenoli, amidowych lub H (559 cm^{-1}).

Na zmodyfikowanej formie biomasy *T. viride* (TvONa) zaobserwowano, w porównaniu do formy TvOH, zmiany w paśmie $1450\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, charakterystyczne dla grup karboksylanowych.

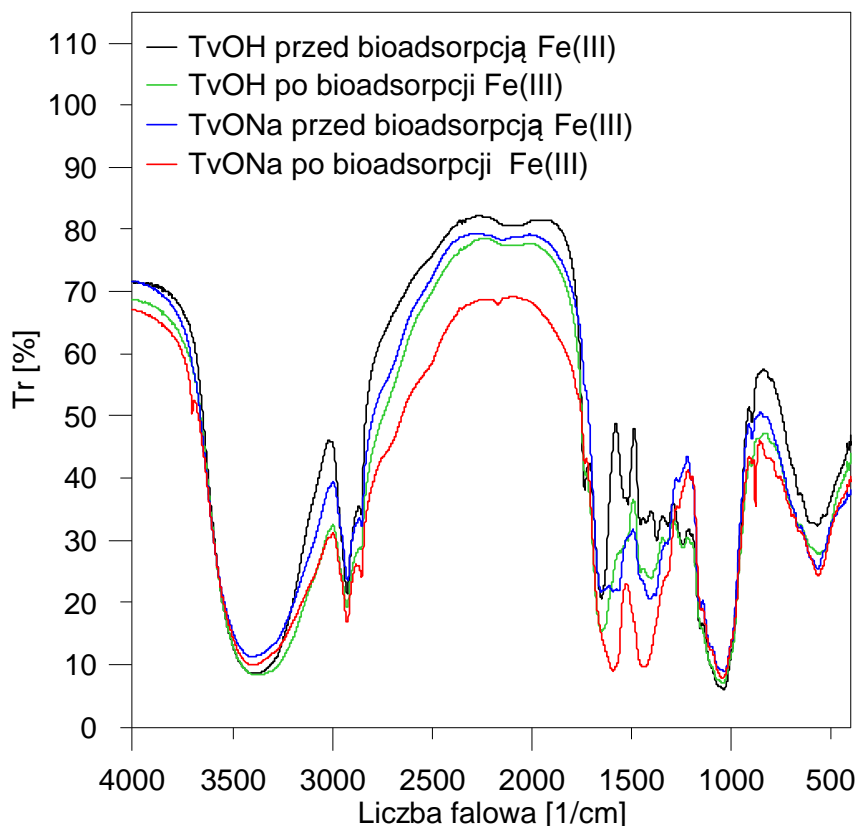
Na rysunku 4.27 przedstawiono widma podczerwieni FT-IR bioadsorbentu hodowanego na agarze (TvANa) przed i po procesie bioadsorpcji.



Rys. 4.27. Spektrum FT-IR biomasy TvANa przed i po procesie bioadsorpcji Fe(III)

Widma podczerwieni przed i po procesie bioadsorpcji jonów żelaza(III) na biomacie TvANa przedstawiono w celu określenia mechanizmu wiązania na powierzchni. Spadek absorpcji przy długości $1220\div 1150\text{ cm}^{-1}$ i niższych wartościach liczby falowej sugeruje, że w wiązaniu Fe(III) na powierzchni bioadsorbentu mogą uczestniczyć grupy karboksylanowe i grupy CO.

Na rysunku 4.28 przedstawiono widma podczerwieni FT-IR bioadsorbentu hodowanego na otrębach pszennych (TvOH oraz TvONa) przed i po procesie bioadsorpcji.



Rys. 4.28. Spektrum FT-IR biomasy TvOH oraz TvONa przed i po procesie bioadsorpcji Fe(III)

W tym przypadku zaobserwowano zmiany po procesie bioadsorpcji w przedziale pasm amidowych i karboksylanowych. W procesie wiązania jonów żelaza(III) na powierzchni formy sodowej (TvONa) i formy wodorowej (TvOH) biomasy hodowanej na otrębach pszennych uczestniczą grupy amidowe i karboksylanowe ściany komórkowej grzyba *T. viride* [19,169-171].

4.6.2. Parametry termodynamiczne procesu bioadsorpcji

Wartości parametrów termodynamicznych odzwierciedlają wykonalność i samorzutność procesu. Parametry termodynamiczne, takie jak: zmiany energii swobodnej Gibbsa (ΔG°), entalpii (ΔH°) oraz entropii (ΔS°) w procesie biosorpcji jonów Fe(III) na badanych bioadsorbentach można oszacować posługując się wielkością stałej równowagi zależnej od temperatury. Proces bioadsorpcji żelaza(III) można przedstawić za pomocą odwracalnego procesu odpowiadającego równowadze w układzie heterogenicznym:



W celu wyznaczenia standardowej termodynamicznej stałej równowagi (K_c^0) układu bioadsorpcyjnego zastosowano aktywność zamiast koncentracji.

Wartość stałej K_c^0 wyznaczono na podstawie pozornej stałej równowagi (K_c'). Wartość standardowej stałej równowagi $K_c^0 = q/C$ jest równa odwrotności wartości rzędnej przecięcia linii prostej, wykreślonej w układzie $C/q=f(C)$, czyli wynosi $q_{\max}K$.

Obliczone wartości $K_c^0 = q_{\max}K$ dla różnych wartości koncentracji początkowych roztworów zastosowano do wyznaczenia zmiany energii swobodnej Gibbsa (ΔG^0), w różnych temperaturach:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c^0 \quad (4.4)$$

Wartości (ΔH^0) oraz (ΔS^0), wyznaczono odpowiednio metodą regresji liniowej z równania Van'Hoffa ($\ln K_c^0 = f(1/T)$) [117, 163]:

$$\ln K_c^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (4.5)$$

W tabelach 4.8-4.10 przedstawiono obliczone wartości parametrów termodynamicznych (K_c^0 , ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0) dla procesu bioadsorpcji Fe(III) na wybranych formach grzyba pleśniowego *T. viride* oraz adsorbentu polimerowego Amberlite IRC-748. W tabeli 4.8 przedstawiono parametry termodynamiczne dla bioadsorpcji Fe(III) na wybranych formach biomasy *T. viride* (TvNa, TvOH).

Tabela 4.8. Parametry termodynamiczne dla bioadsorpcji Fe(III) na wybranych formach biomasy *T. viride*

T [K]	K_c^0 [dm ³ /g]		ΔG^0 [kJ/mol]		ΔH^0 [kJ/mol]		ΔS^0 [kJ/mol K]	
	TvANa	TvOH	TvANa	TvOH	TvANa	TvOH	TvANa	TvOH
303	0,214	0,168	3,885	4,489	31,26	24,18	0,090	0,0647
313	0,276	0,212	3,348	4,040				
333	0,638	0,394	1,243	2,577				

Tabela 4.9. Parametry termodynamiczne dla adsorpcji Fe(III) na adsorbencie polimerowym Amberlite IRC-748

T [K]	κ_c^0 [dm ³ /g]	ΔG° [kJ/mol]	ΔH° [kJ/mol]	ΔS° [kJ/mol K]
	Amberlite IRC-748			
293	1,127	0,215	2,11	0,006
303	0,946	0,140		
313	0,972	0,075		

Tabela 4.10. Parametry termodynamiczne dla bioadsorpcji Fe(III) na mieszaninie Amberlite IRC-748 z biomasą TvANa lub TvOH

T [K]	κ_c^0 [dm ³ /g]		ΔG° [kJ/mol]		ΔH° [kJ/mol]		ΔS° [kJ/mol·K]	
	Mieszanina Amberlite IRC-748 z biomasą TvANa lub TvOH							
	TvANa	TvOH	TvANa	TvOH	TvANa	TvOH	TvANa	TvOH
313	0,239	0,204	3,606	4,004	6,177	7,228	0,032	0,0371
333	0,221	0,186	3,929	4,375				

Dodatnia wartość zmiany swobodnej energii Gibbsa układu ΔG° wskazuje na brak spontaniczności procesu usuwania jonów żelaza(III) na biomacie grzyba pleśniowego *T. viride*. Spadek wartości ΔG° wraz ze wzrostem temperatury, wskazuje na prawdopodobieństwo wzrostu spontaniczności procesu wraz ze zwiększeniem temperatury układu.

Uzyskanie dodatniej wartości zmiany entalpii układu ΔH° wskazuje na endotermiczność procesu bioadsorpcji.

Dodatkowo, dodatnia wartość zmiany entalpii ΔS° odzwierciedla powinowactwo biomasy grzyba pleśniowego *T. viride* w stosunku do Fe(III). Obrazuje także możliwość występowania pewnych zmian strukturalnych w oddziaływaniu wzajemnym Fe(III) i biomasy. Oznacza to wzrost nieuporządkowania na powierzchni międzyfazowej ciało stałe/roztwór wodny podczas procesu bioadsorpcji [117, 163].

4.6.3. Średnia energia bioadsorpcji Fe(III)

Równanie izotermy Dubinina-Raduszkiewicza (D-R) może być także zastosowane do opisu prawdopodobnego mechanizmu procesu bioadsorpcji Fe(III), jako procesu fizycznego lub chemicznego. Model równowagi bioadsorpcji D-R (równanie 2.13) zakłada stałość potencjału bioadsorpcyjnego [102]:

$$q = q_{\max} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (4.6)$$

Liniowa postać równania izotermy D-R jest następująca:

$$\ln q = \ln q_{\max} - \beta \varepsilon^2 \quad (4.7)$$

Potencjał bioadsorpcji Polany'iego (ε) oszacowano z zależności [127]:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C} \right) \quad (4.8)$$

Gdzie, stała q_{\max} odpowiada pojemności bioadsorpcyjnej monowarstwy, C jest równowagową koncentracją w roztworze, β jest współczynnikiem powinowactwa związanym z energią bioadsorpcji.

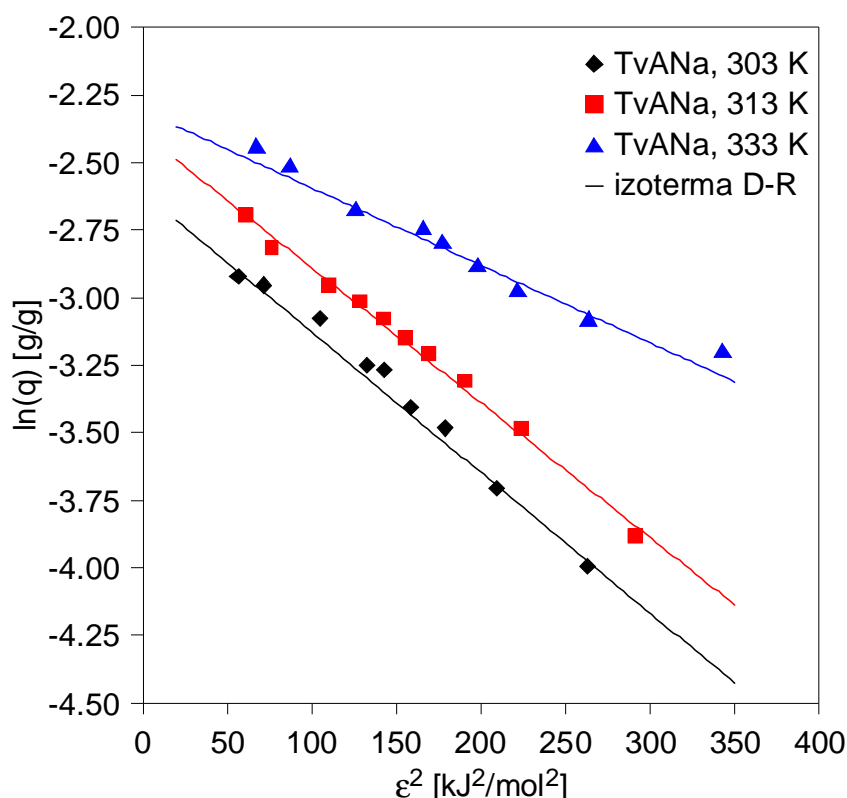
Po wprowadzeniu równania (4.8) do równań (4.6) i (4.7) otrzymujemy, odpowiednio, podstawową i zlinearyzowaną postać modelu bioadsorpcji D-R:

$$q = q_{\max} \exp \left\{ -\beta \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C} \right) \right]^2 \right\} \quad (4.9)$$

$$\ln q = \ln q_{\max} - \beta \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C} \right) \right]^2 \quad (4.10)$$

Zarówno współczynnik powinowactwa β jak i stałą q_{\max} oszacowano metodą regresji liniowej zależności $\ln(q) = f(\varepsilon^2)$ (równanie 2.12) lub $\ln(q) = f(C)$ (równanie 4.10).

Na rysunku 4.29 przedstawiono izotermę liniową Dubinina-Raduszkiewicza dla trzech temperatur, układ: Fe(III) - biomasa TvANa.



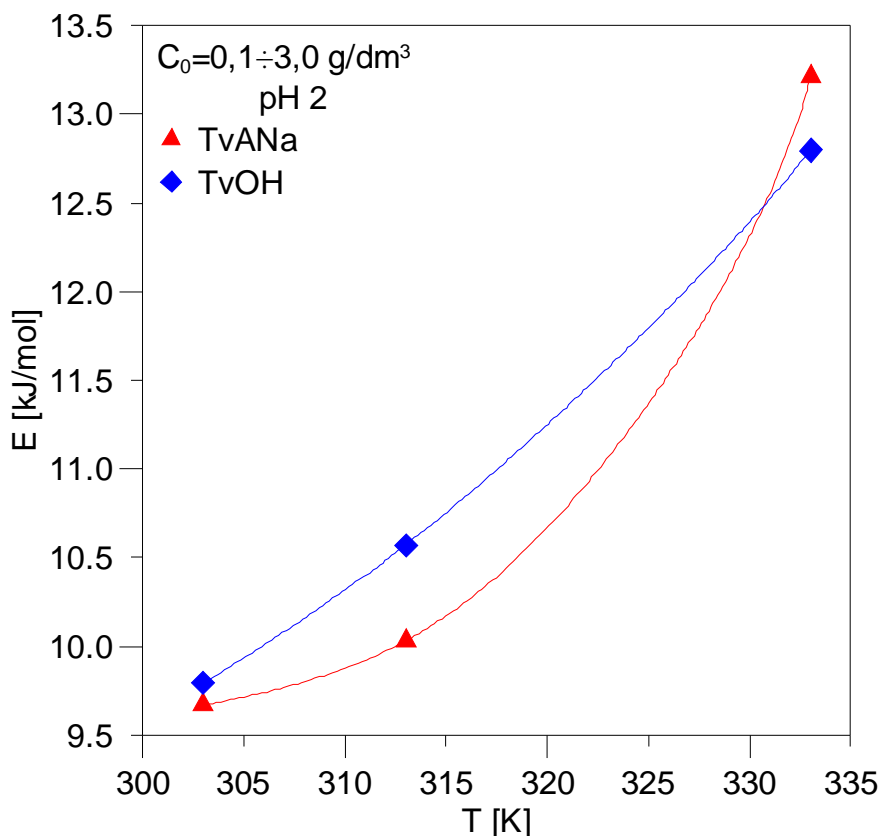
Rys. 4.29. Izotermy liniowe Dubinina-Raduszkiewicza; układ: Fe(III) - biomasa TvANa (dozowanie biomasy 1 g/dm³; czas kontaktu: 400 min; pH 2)

Dodatkowych informacji o mechanizmie procesu bioadsorpcji dostarcza wartość średniej energii bioadsorpcji. Z analizy przeglądu literaturowego wynika, że wartości energii bioadsorpcji $E < 8$ kJ/mol są charakterystyczne dla bioadsorpcji fizycznej, czyli oddziaływań van der Waalsa [58,125-127]. Natomiast wartości średniej energii bioadsorpcji zawierające się w zakresie $E = 8 \div 16$ kJ/mol wskazują na mechanizm chemiczny. Średnią energię bioadsorpcji obliczono, z zależności $E = 1/\sqrt{2\beta}$. Obliczone wartości średniej energii bioadsorpcji Fe(III) dla badanych układów zestawiono w tabeli 4.11. Wartości E oszacowano dla zmiennej wartości stężenia początkowego jonów żelaza w roztworze w zakresie od 0,1÷3,0 g/dm³.

Tabela 4.11. Obliczone wartości średniej energii bioadsorpcji Fe(III) dla badanych układów

T [K]	E [kJ/mol]				
	TvANa	TvOH	Amberlite IRC-748	TvANa i Amberlite IRC-748	TvOH i Amberlite IRC-748
293	--	--	11,675	--	--
303	9,669	9,792	11,254	12,438	9,275
313	10,030	10,571	11,722	8,569	8,237
333	13,210	12,796	--	--	--

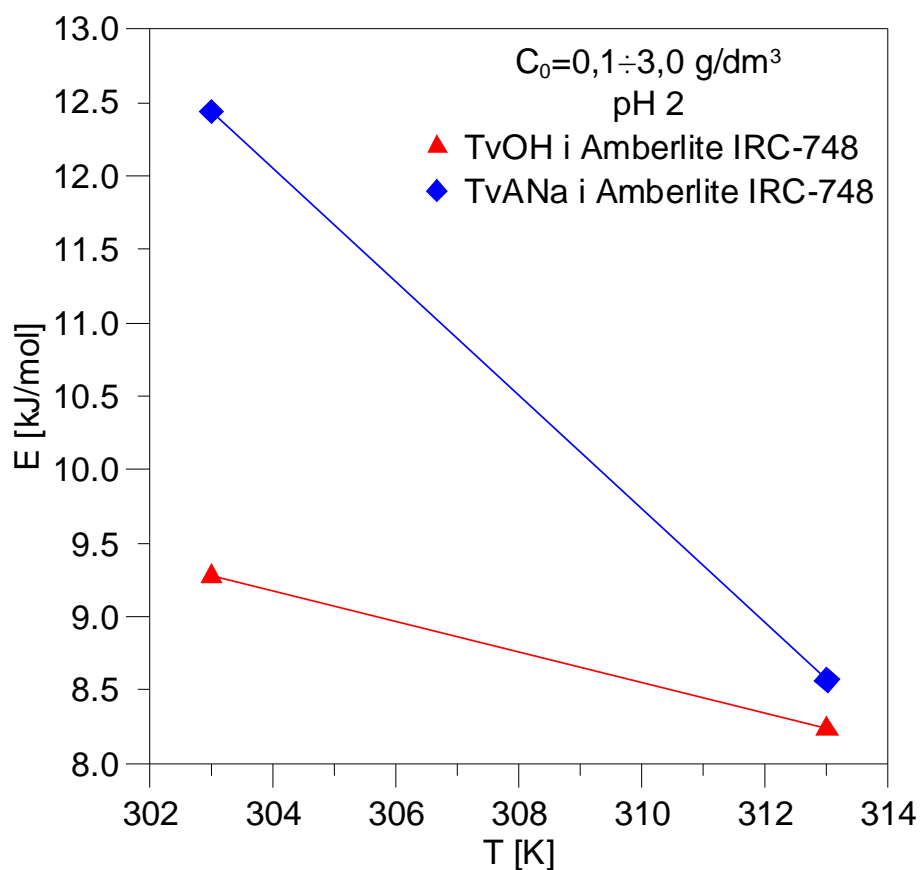
Na rysunku 4.30 ÷ 4.32 przedstawiono wpływ temperatury na średnią energię bioadsorpcji żelaza(III) odpowiednio na biomasie TvANa i TvOH, na mieszankach bioadsorbentów: TvANa lub TvOH i adsorbentu polimerowego Amberlite IRC-748, oraz na adsorbencie polimerowym Amberlite IRC-748.



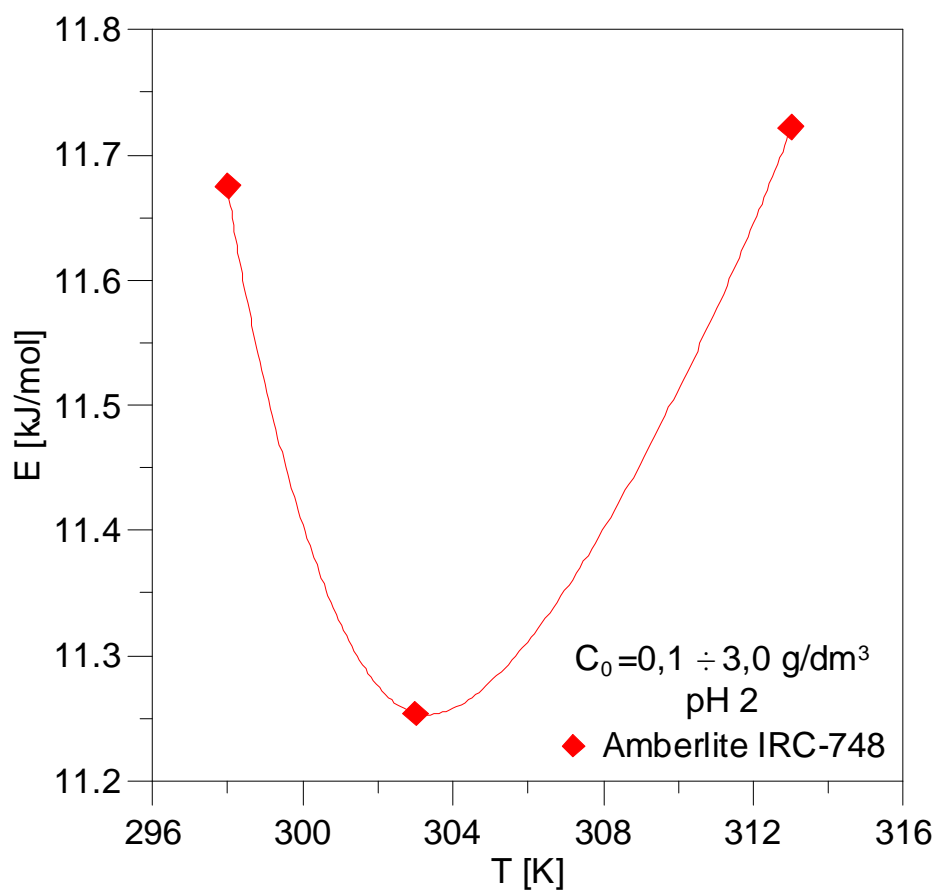
Rys. 4.30. Wpływ temperatury na średnią energię bioadsorpcji żelaza(III) na biomasie TVANa i TvOH

Ze wzrostem temperatury wzrasta średnia wartość energii bioadsorpcji dla procesu prowadzonego na dwóch rodzajach biomasy: TvANa oraz TvOH. Wskazuje to na fakt, że główny mechanizm bioadsorpcji jonów żelaza(III) na tych rodzajach biomasy jest natury chemicznej.

W przypadku mieszanek bioadsorbentów: biomasa TvANa lub TvOH i adsorbent polimerowy Amberlite IRC-748 (rys. 4.31), ze wzrostem temperatury maleje wpływ wiązań chemicznych na proces wiązania jonów żelaza(III) z roztworu wodnego.



Rys. 4.31. Wpływ temperatury na średnią energię bioadsorpcji Fe(III) na mieszankach bioadsorbentów: TvANa lub TvOH



Rys.4.32. Wpływ temperatury na średnią energię adsorpcji Fe(III) na Amberlite IRC-748

Dla adsorbentu polimerowego Amberlite IRC-748 (rys.4.32) zaobserwowano niewielki wpływ temperatury na wartość średniej energii adsorpcji.

4.7. Kinetyka procesu bioadsorpcji

Kinetyka bioadsorpcji może być wyznaczona za pomocą modeli kinetycznych typu reakcji pseudo pierwszego-rzędu, pseudo drugiego-rzędu i reakcji nasycenia. Te trzy modele zasadniczo uwzględniają wszystkie etapy bioadsorpcji składnika, takie jak: zewnętrzna dyfuzja przez film cieczy, bioadsorpcji właściwa oraz dyfuzja wewnątrz ziarna bioadsorbentu, stąd stanowią pseudo-modele. W dalszych rozważaniach zajęto się dwoma pierwszymi pseudo-modelami, jako najważniejszymi.

Ogólne równanie opisujące szybkość procesu bioadsorpcji przebiegającej zgodnie z modelem pseudo pierwszego-rzędu jest następujące:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q - q_t) \quad (4.11)$$

gdzie k_1 jest stałą szybkości pseudo pierwszego-rzędu procesu bioadsorpcji.

Po scałkowaniu oraz wprowadzeniu warunków brzegowych, $t=0$ do $t=t$ i $q_t=0$ do $q_t=q$, scałkowana forma równania 4.11, przyjmuje postać:

$$\log(q - q_t) = \log q - \frac{k_1}{2,303} t \quad (4.12)$$

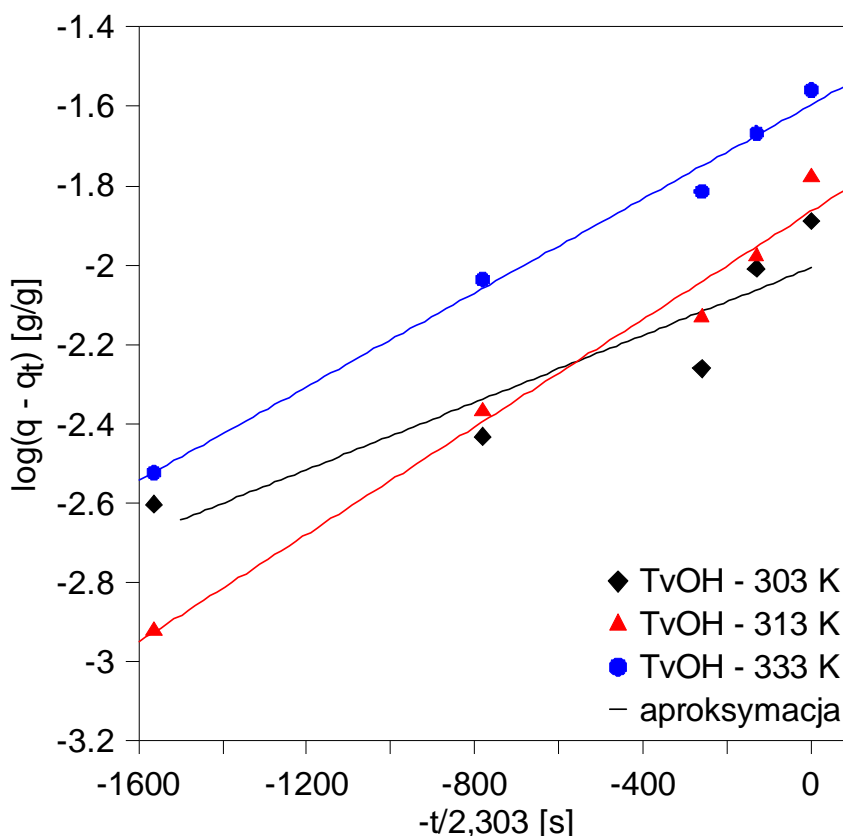
Linia prosta będąca wykresem zależności $\log(q - q_t) = f(t)$ potwierdza stosowalność tego modelu kinetycznego. W celu dopasowania stałej k_1 w równaniu 4.12 do danych eksperymentalnych, należy posłużyć się zmierzoną izotermą bioadsorpcji.

Na podstawie danych eksperymentalnych izoterm równowagi bioadsorpcji jonów żelaza(III) na biomacie *T. viride* wyznaczono stałe szybkości reakcji pseudo pierwszego-rzędu i pseudo drugiego-rzędu oraz wartości modelowe stężeń żelaza w fazie stałej bioadsorbentu.

Wartość stałej szybkości procesu bioadsorpcji pseudo pierwszego-rzędu i modelowej wartości stężenia jonów żelaza w fazie stałej bioadsorbentu wyznaczono metodą regresji liniowej zależności: $\log(q - q_t) = f(-t / 2,303)$.

Na rysunku 4.33 przedstawiono dopasowanie równania kinetyki pierwszego rzędu do danych eksperymentalnych uzyskanych z izoterm bioadsorpcji na

biomasie *T. viride* hodowanej na otrębach pszennych (TvOH) w trzech temperaturach procesu.



Rys. 4.33. Dopasowanie równania kinetyki pseudo pierwszego-rzędu do danych doświadczalnych; $C_0=0,1 \text{ g/dm}^3$

Równanie kinetyczne pseudo drugiego-rzędu, bazujące także na pojemności bioadsorpcyjnej fazy stałej bioadsorbentu, jest następujące:

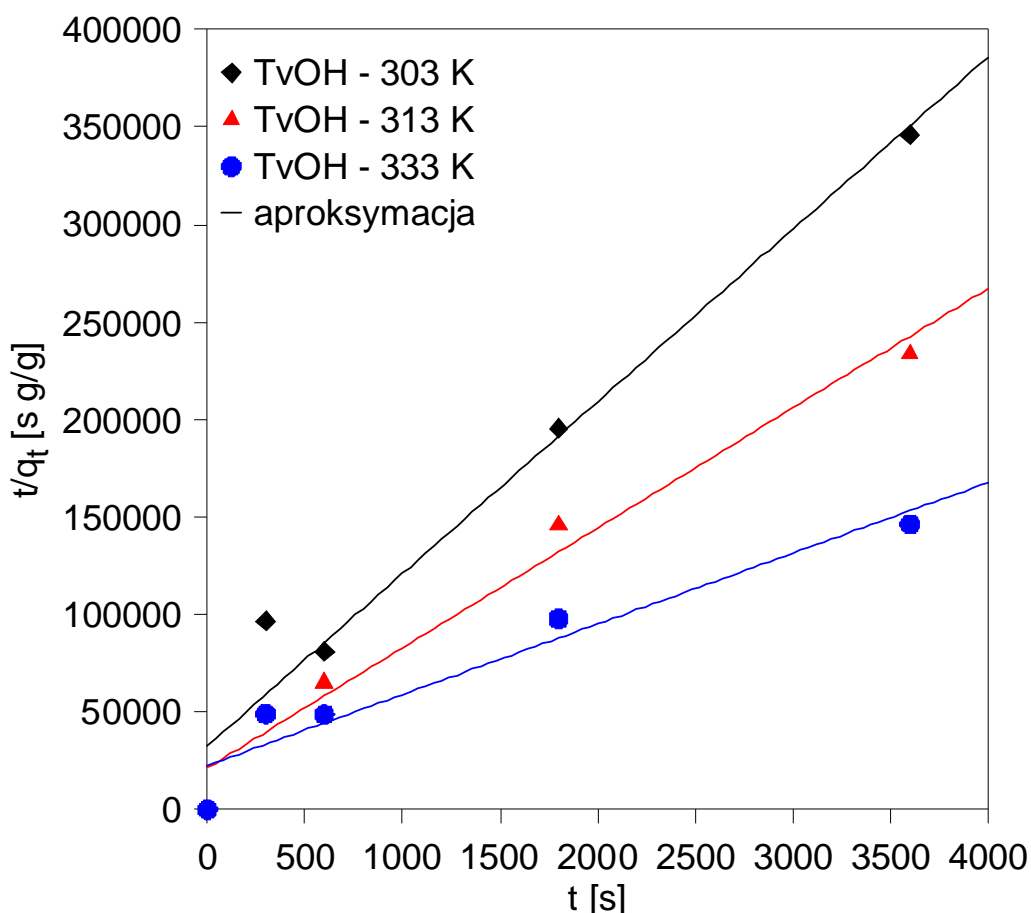
$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q - q_t)^2 \quad (4.13)$$

gdzie k_2 jest stałą szybkości pseudo drugiego-rzędu procesu bioadsorpcji. Dla tych samych warunków brzegowych scałkowana forma równania (4.13) jest następująca:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q^2} + \frac{1}{q} t \quad (4.14)$$

Jeżeli model kinetyki pseudo drugiego rzędu ma zastosowanie to zależność $t/q_t=f(t)$ według równania 4.14 jest zależność liniową. Z zależności tej wartości q i k_2 można wyznaczyć odpowiednio, jako nachylenie i rzędną przecięcia linii prostej z osią rzędną. W tym przypadku nie jest potrzebna uprzednia znajomość żadnego parametru.

Na rysunku 4.34 przedstawiono dopasowanie równania kinetyki drugiego-rzędu do danych eksperymentalnych uzyskanych z izoterm bioadsorpcji na biomasie *T. viride* hodowanej na otrębach pszennych (TvOH) w trzech temperaturach procesu.



Rys. 4.34. Dopasowanie równania kinetyki pseudo drugiego-rzędu do danych eksperymentalnych; $C_0=0,1 \text{ g/dm}^3$

Zaobserwowano, że wartości doświadczalne dla równania kinetyki pseudo pierwszego-rzędu nie układają się wzdłuż linii prostej oznacza to, że proces bioadsorpcji nie jest procesem pseudo pierwszego-rzędu. Natomiast dopasowanie równania pseudo drugiego-rzędu do uzyskanych danych doświadczalnych wskazuje, że proces bioadsorpcji żelaza z roztworów wodnych jest procesem przebiegającym zgodnie z modelem pseudo drugiego-rzędu.

Wartości poszczególnych parametrów równań kinetyki pseudo pierwszego-rzędu i pseudo drugiego-rzędu dla stężenia początkowego żelaza $0,1 \text{ g/dm}^3$, w temperaturach 303 oraz 313 K dla pięciu rodzajów złóż, zestawiono w tabeli 4.12.

Tabela 4.12. Zestawienie wyników analizy kinetyki bioadsorpcji

T [K]	Model kinetyczny								
	q _{dośw} [g/g]	Pseudo pierwszego-rzędu				Pseudo drugiego-rzędu			
		k ₁ · 10 ³ [1/s]	q _{obl} [g/g]	R ²	δ [%]	k ₂ [1/s]	q _{obl} [g/g]	R ²	δ [%]
TvANa									
303	0,0184	1,512	0,0172	0,984	6,36	0,902	0,0154	0,979	16,3
313	0,0206	1,314	0,0161	0,959	21,8	0,342	0,0198	0,976	3,66
333	0,0410	1,159	0,0419	0,999	2,13	0,051	0,0431	0,785	5,10
TvANa i Amberlite IRC-748									
303	0,0225	0,135	0,0103	0,648	54,03	0,117	0,0209	0,998	7,32
313	0,0190	0,098	0,0081	0,663	57,12	0,189	0,0174	1,000	8,47
TvOH									
303	0,0129	0,423	0,0098	0,854	23,7	0,184	0,0113	0,964	12,2
313	0,0166	0,678	0,0137	0,978	17,7	0,169	0,0163	0,975	2,05
333	0,0280	0,592	0,0253	0,989	8,21	0,058	0,0276	0,962	0,06
TvOH i Amberlite IRC-748									
303	0,0200	0,632	0,0158	0,964	21,1	0,145	0,0194	0,979	2,78
313	0,0169	0,647	0,0145	0,974	14,2	0,115	0,0172	0,941	1,62
Amberlite IRC-748									
293	0,0409	0,138	0,034	0,949	17,3	0,014	0,0366	0,962	10,6
303	0,0491	0,113	0,0425	0,897	13,5	6,763 · 10 ⁻³	0,0479	0,915	2,53
313	0,0590	0,088	0,0483	0,976	18,2	7,953 · 10 ⁻³	0,0511	0,969	13,3

Wartości zestawione w tabeli wskazują, że wartości kwadratu współczynnika korelacji (R^2) dla modelu kinetyki pseudo pierwszego-rzędu zawiera się w przedziale $R^2=0,648\div 0,999$, dla różnych wartości temperatur procesu.

Natomiast średnie błędy względne aproksymacji δ , które stanowią dokładną miarę dopasowania stałej szybkości k_1 , mieszczą się w przedziale $\delta=2,13\div 57,12\%$. Wynika z tego, że wartości przewidywane pojemności bioadsorpcyjnych, opisanych modelem pseudo pierwszego-rzędu odbiegają znacznie od uzyskanych wartości eksperymentalnych.

Wartości kwadratu współczynnika korelacji (R^2) uzyskane przy zastosowaniu modelu kinetycznego pseudo drugiego-rzędu mieszczą się w zakresie $R^2=0,785\div 1$. Wartości średniego błędu względnego aproksymacji δ , zawierają się w granicach $\delta=1,62\div 16,3\%$. Wskazuje to na dobre przewidywanie pojemności bioadsorpcyjnych za pomocą modelu pseudo drugiego-rzędu. Wniosek ten jest zgodny z danymi literaturowymi wskazującymi, że w procesach bioadsorpcji jonów metali ciężkich równanie kinetyki pseudo drugiego-rzędu najlepiej opisuje zachodzące zjawiska [145-147].

4.8. Dynamika procesu bioadsorpcji

Główną część badań eksperymentalnych stanowiły pomiary dynamiki procesu bioadsorpcji jonów żelaza(III) z roztworu wodnego na złożach: bioadsorpcyjnych (TvANa, TvOH) i adsorpcyjnym (Amberlite IRC-748) oraz mieszaninie obu złoż. Badano wpływ różnych parametrów procesu na kinetykę, w szczególności na czas przebiccia złoża w kolumnie bioadsorpcyjnej. Wykonano badania w możliwie jak najszerszym zakresie zmienności parametrów procesu takich jak: strumień objętościowy przepływu cieczy przez kolumnę bioadsorpcyjną \dot{V} (związany z tym czas przebywania płynu w kolumnie z nieruchomą warstwą bioadsorbentu), wysokość złoża bioadsorpcyjnego w kolumnie h_z oraz koncentracja masowa roztworu jonów Fe(III) na wlocie do kolumny bioadsorpcyjnej C_0 .

Pomiary prowadzono do pełnego nasycenia złoża bioadsorpcyjnego, przy którym wartości stężenia jonów Fe(III) na wylocie z kolumny C wynosiły 100 % jego wartości na wlocie do kolumny C_0 . Wartości końcowe nasycenia złoża (stężenie żelaza(III) w fazie stałej $T. viride$) zależały od wysokości złoża h_z i strumienia objętościowego cieczy \dot{V} oraz wartości C_0 .

4.8.1. Opis aparatury doświadczalnej

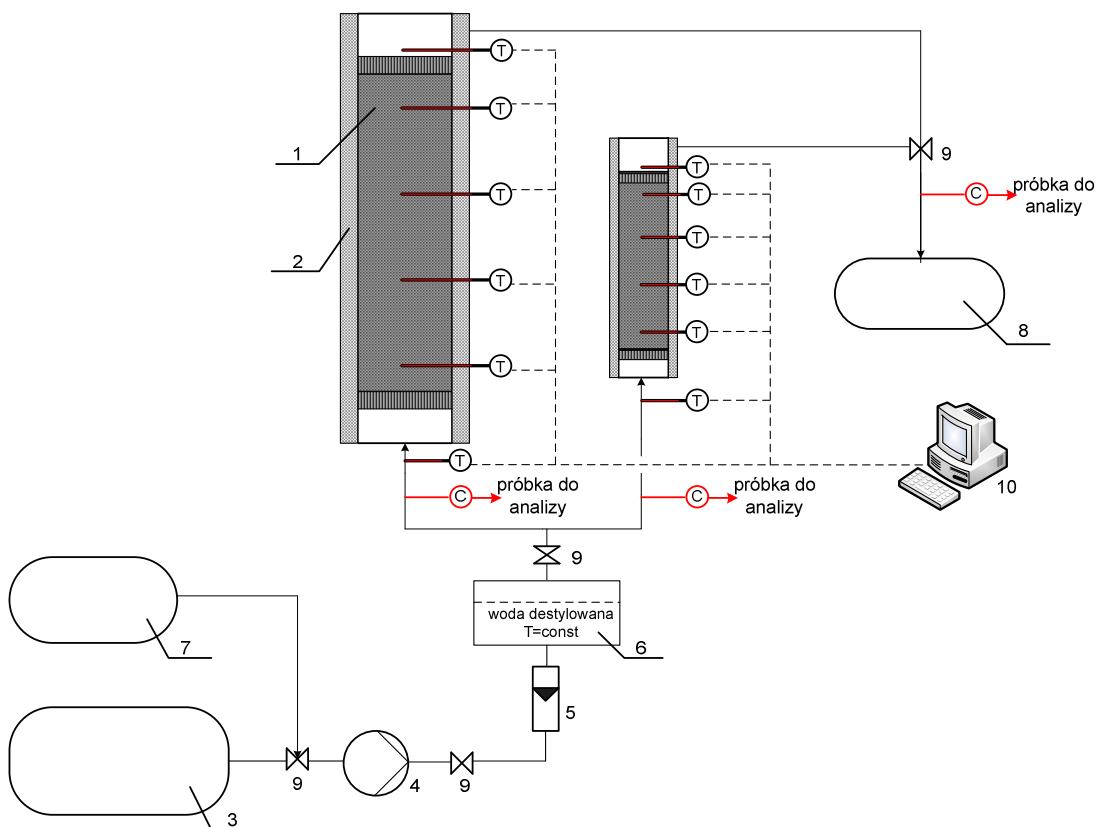
Badania kinetyki i dynamiki procesu bioadsorpcji żelaza prowadzono na instalacji bioadsorpcyjnej, której widok ogólny przedstawia rysunek 4.35.



Rys. 4.35. Ogólny widok instalacji badawczej procesu bioadsorpcji jonów Fe(III) z roztworów wodnych na badanych nieruchomych złożach

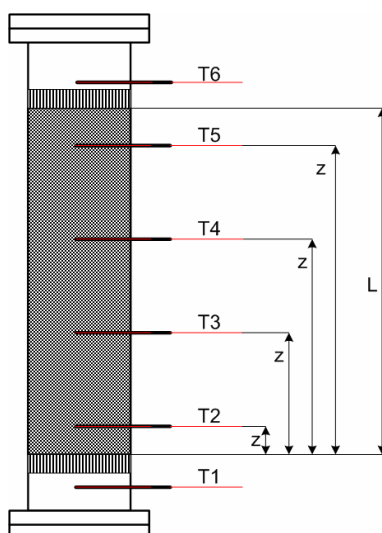
Schemat układu procesowego instalacji badawczej przedstawiono na rysunku 4.36. Głównymi elementami instalacji były kolumny bioadsorpcyjne 1 o średnicy wewnętrznej: kolumna I ($D=0,03$ m; $H=0,50$ m) oraz kolumna II ($D=0,06$ m; $H=1,0$ m). Wypełnienie kolumny w badaniach stanowiły: biomasa grzyba pleśniowego *T. viride*, adsorbent polimerowy Amberlite IRC-748 oraz mieszanina biomasy grzyba pleśniowego i adsorbentu polimerowego Amberlite IRC-748 w stosunku masowym 1:1. Wysokości całkowite złoża bioadsorbentu regulowano zmieniając wysokość warstwy kulek szklanych usypanych na dnie sitowym kolumny. Kolumny wykonano z przezroczystego materiału – polimetakrylanu metylu (PMMA – pleksi) zaizolowanych warstwą izolacyjną 2 o grubości 0,01 m.

W instalacji badawczej zastosowano bezszczotkową pompę magnetyczną na prąd stały, która umożliwiła uzyskanie maksymalnego strumienia przepływu cieczy około $0,017$ dm³/s.



Rys. 4.36. Schemat instalacji do bioadsorpcji jonów żelaza z roztworów wodnych:
 1 - kolumna bioadsorpcyjna, 2 - warstwa izolacyjna, 3 - zbiornik zasilający,
 4 – pompa magnetyczna, 5 - rotametr, 6 - ultratermostat, 7 - zbiornik cieczy do regeneracji złoża, 8 - zbiornika cieczy wyczerpanej, 9 - zawory redukcyjne, 10 - komputer IBM-PC, C - pobór próbki do analizy stężenia w fazie ciekłej, T - termopary

Ogólny schemat rozmieszczenia termopar po wysokości złoża w kolumnie bioadsorpcyjnej przedstawiono na rysunku 4.37.



Rys. 4.37. Schemat rozmieszczenia czujników temp. w kolumnach bioadsorpcyjnych

Usytuowanie czujników temperatury (termopar) w kolumnach bioadsorpcyjnych w zależności od odległości od „dna sitowego” przedstawiono w tabeli 4.13. Wszystkie czujniki temperatury umieszczone były w osi kolumny.

Tabela 4.13. Rozmieszczenie czujników temperatury w kolumnach bioadsorpcyjnych

Czujnik temperatury		Odległość termopar od „dna sitowego” w kolumnach I i II, m	
Rodzaj termopary	Oznaczenie	Kolumna I: D=0,03 m H=0,5 m	Kolumna II: D=0,06 m H=1,0 m
TP-203J-1b-200-2,5 (Fe-CuNi – CZAKI)	T0	Temperatura otoczenia	
	T1	Temperatura na wlocie do kolumny	
	T2	0,08 m	0,22 m
	T3	0,18 m	0,42 m
	T4	0,24 m	0,62 m
	T5	0,32 m	0,82 m
	T6	Temperatura na wylocie z kolumny	

Pomiaru temperatury dokonywano za pomocą czujnika z pojedynczą termoparą płaszczową typu 203J (Fe-CuNi CZAKI), o średnicy $1,5 \cdot 10^{-3}$ m ze spoiną pomiarową galwanicznie odizolowaną od płaszczka, typu b, o długości 0,2 m, z przewodem kompensacyjnym, o długości 2,5 m. Czujniki temperatury umożliwiają pomiar temperatur do 973 K. Akwizycji danych pomiarowych temperatury dokonywano za pomocą komputera *PC* za pośrednictwem rejestratora SMARTREADER 6 Plus (producent: ACR System, Kanada). Wbudowany wewnętrzny kanał termistorowy rejestratora dokonywał ciągłego pomiaru temperatury otoczenia.

Analogowe sygnały z przetworników pomiarowych zamieniane były za pomocą karty przetwornika analogowo-cyfrowego na postać cyfrową w komputerze IBM-PC.

4.8.2. Metodyka pomiarów doświadczalnych

W trakcie badań procesu bioadsorpcji kontrolowano wartości stężenia roztworu wodnego Fe(III) (C_0) i strumień objętościowy przepływu roztworu (\dot{V}) na wlocie do kolumny oraz temperaturę (T) i odczyn pH roztworu.

Wodne roztwory jonów Fe(III) przygotowywano poprzez rozpuszczenie odpowiedniej naważki chlorku żelaza (FeCl_3) w wodzie destylowanej w obecności stężonego kwasu solnego. Wartość pH roztworu regulowano za pomocą 0,1 M roztworów kwasu solnego lub wodorotlenku sodu. Przygotowany w ten sposób roztwór wodny jonów żelaza(III) wlewano do zbiornika zasilającego 3 (rys. 4.36) i wymuszano jego przepływ od dołu przez kolumnę bioadsorpcyjną 1 za pomocą

bezsztukowej pompy magnetycznej 4. Regulacja prędkości przepływu roztworu wodnego Fe(III) dokonywana była za pośrednictwem rotametu 5 oraz zaworów 9.

W czasie przepływu roztworu wodnego Fe(III) przez kolumnę pobierano próbki do analizy stężenia jonów żelaza(III) na wylocie z kolumny. Stężenie jonów żelaza mierzono metodą miareczkową, przedstawioną już w badaniach równowagi bioadsorpcji. Proces prowadzono do momentu całkowitego nasycenia złoża bioadsorbentu w kolumnie. W próbkach roztworu na wlocie i wylocie z kolumny badano wartość pH roztworu.

W trakcie badań kinetyki i dynamiki procesu mierzono w sposób ciągły temperaturę cieczy na wlocie i wylocie z kolumny, w czterech punktach wysokości złoża bioadsorbentu oraz temperaturę otoczenia.

Badania dynamiki procesu bioadsorpcji wykonano w ramach pełnej analizy czynnikowej. Pełna kombinacja czynników zawiera:

- Kolumna I: $D = 0,03$ m, $H = 0,50$ m
 - Początkowe wartości stężeń Fe(III) na wlocie do kolumny bioadsorpcyjnej na trzech poziomach: $C_{01}=0,01$ g/dm³, $C_{02}=0,05$ g/dm³, $C_{03}=0,1$ g/dm³,
 - wysokości złoża w kolumnie na trzech poziomach: $h_{z1}=0,15$ m, $h_{z2}=0,25$ m, $h_{z3}=0,38$ m,
 - strumień przepływu roztworu wodnego Fe(III) na trzech poziomach:
 $\dot{V}_{01}=0,417 \cdot 10^{-3}$ dm³/s, $\dot{V}_{02}=1,39 \cdot 10^{-3}$ dm³/s, $\dot{V}_{03}=4,17 \cdot 10^{-3}$ dm³/s,
 - dwa układy bioadsorpcyjne: wodny roztwór Fe(III) – forma wodorowa biomasy grzyba pleśniowego TvOH; wodny roztwór Fe(III) – mieszanina biomasy TvOH i adsorbentu polimerowego Amberlite IRC-748,
 - jeden układ adsorpcyjny: wodny roztwór Fe(III) – adsorbent polimerowy Amberlite IRC -748.

Do badań zakwalifikowano układ adsorpcyjny w celu porównania wyników pomiarów procesu bioadsorpcji ze standardowym procesem adsorpcyjnym na adsorbencie polimerowym Amberlite IRC-748.

- Kolumna II: $D = 0,06$ m, $H = 1,00$ m
 - początkowe wartości stężeń Fe(III) na wlocie do kolumny bioadsorpcyjnej na trzech poziomach: $C_{01}=0,01$ g/dm³, $C_{02}=0,05$ g/dm³, $C_{03}=0,1$ g/dm³,
 - wysokości złoża w kolumnie na trzech poziomach: $h_{z1}=0,38$ m, $h_{z2}=0,65$ m, $h_{z3}=0,82$ m,
 - strumień przepływu roztworu wodnego Fe(III) na trzech poziomach:
 $\dot{V}_{01}=0,417 \cdot 10^{-3}$ dm³/s, $\dot{V}_{02}=1,39 \cdot 10^{-3}$ dm³/s, $\dot{V}_{03}=4,17 \cdot 10^{-3}$ dm³/s,

- jeden układ bioadsorpcyjny: wodny roztwór Fe(III) – forma wodorowa biomasy grzyba pleśniowego TvOH.

Zestawienie kombinacji czynników zastosowanych w badaniach procesu bioadsorpcji w kolumnie I i II przedstawia odpowiednio tabela 4.14 i 4.15.

Tabela 4.14. Zestawienie kombinacji czynników zastosowanych w badaniach procesu bioadsorpcji; kolumna I: D=0,03m H=0,5m; T=317 K

Lp.	h_z [m]	$\dot{V} \cdot 10^3$ [dm ³ /s]	C_0 [g/dm ³]
1	0,15	0,417	0,01
2	0,25		
3	0,38		
4	0,15	1,390	
5	0,25		
6	0,38		
7	0,15	4,170	
8	0,25		
9	0,38		
10	0,15	0,417	0,05
11	0,25		
12	0,38		
13	0,15	1,390	
14	0,25		
15	0,38		
16	0,15	4,170	
17	0,25		
18	0,38		
19	0,15	0,417	0,10
20	0,25		
21	0,38		
22	0,15	1,390	
23	0,25		
24	0,38		
25	0,15	4,170	
26	0,25		
27	0,38		

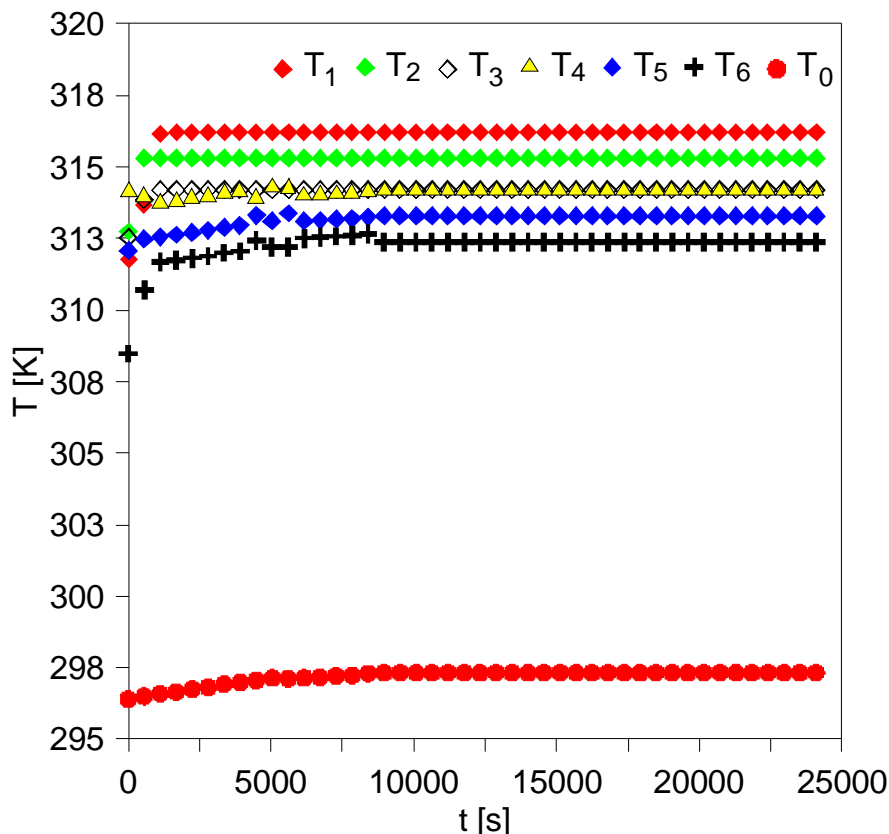
Tabela 4.15. Zestawienie kombinacji czynników zastosowanych w badaniach procesu bioadsorpcji; kolumna II: D=0,06 m H=1,0 m; T=317 K

Lp.	h_z [m]	$\dot{V} \cdot 10^3$ [dm ³ /s]	C_0 [g/dm ³]
1	0,38	0,417	0,01
2	0,65		
3	0,82		
4	0,38	1,390	
5	0,65		
6	0,82		
7	0,38	4,170	
8	0,65		
9	0,82		
10	0,38	0,417	0,05
11	0,65		
12	0,82		
13	0,38	1,390	
14	0,65		
15	0,82		
16	0,38	4,170	
17	0,65		
18	0,82		
19	0,38	0,417	0,10
20	0,65		
21	0,82		
22	0,38	1,390	
23	0,65		
24	0,82		
25	0,38	4,170	
26	0,65		
27	0,82		

4.8.3. Analiza wyników pomiarów dynamiki procesu

Temperatura procesu

Rozkład temperatur w złożu bioadsorbentu przedstawiono na rysunku 4.38.

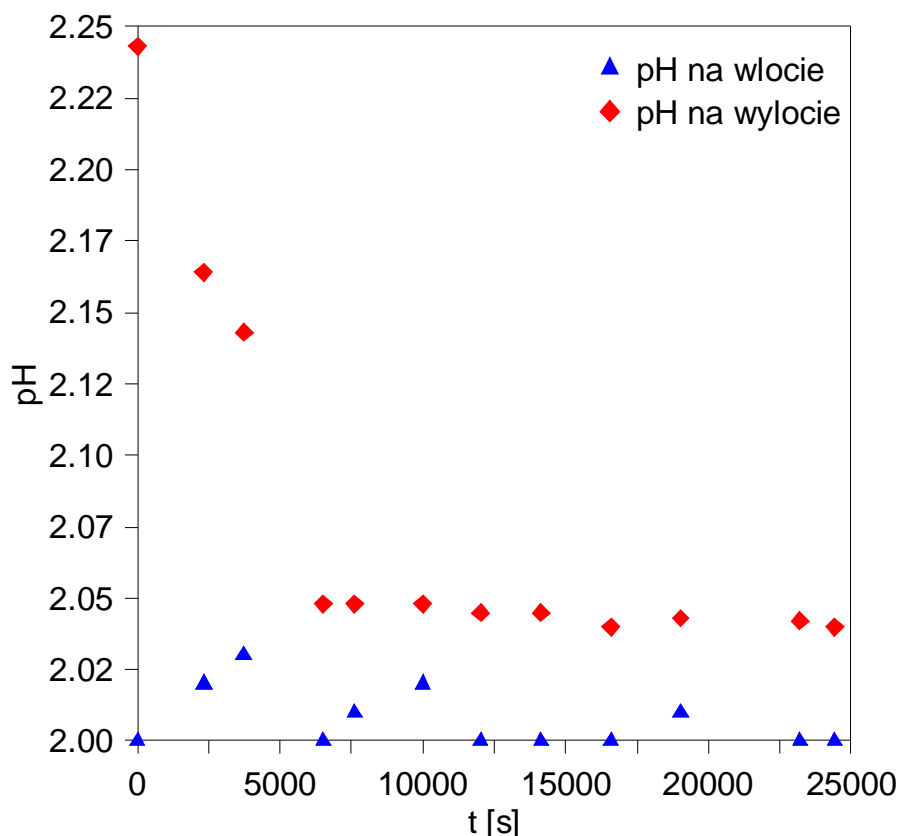


Rys. 4.38. Temperatury w osi kolumny od czasu dla różnych współrzędnych wysokości złoża podczas bioadsorpcji żelaza(III) na TvOH, $C_0=0,01 \text{ g/dm}^3$, $h_z=0,38\text{m}$, $\dot{V}=1,39 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$

Uzyskany rozkład temperatur wykazuje, iż podczas bioadsorpcji żelaza(III) na każdej wysokości złoża występowały nieznaczne zmiany temperatur od zadanej temperatury procesu 317 K.

Odczyn pH roztworu

Podczas poboru próbek roztworu na wylocie z kolumny równocześnie z pomiarem stężenia Fe(III) rejestrowano wartość pH roztworu. Kontrolnie wykonywano również pomiar pH roztworu na wlocie do kolumny bioadsorpcyjnej. Uzyskane wyniki przedstawiono w postaci graficznej na rysunku 4.39.



Rys. 4.39. Odczyn pH roztworu na wlocie i wylocie z kolumny bioadsorpcyjnej podczas bioadsorpcji żelaza(III) na biomase TvOH, $C_0=0,01 \text{ g/dm}^3$, $h_z=0,38\text{m}$, $\dot{V}=1,39 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$

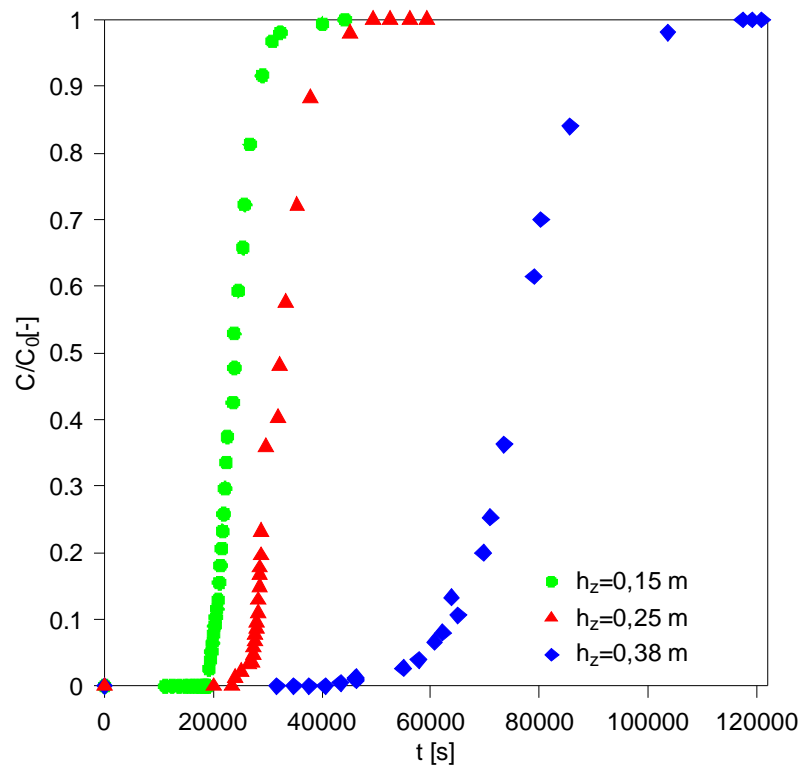
Analiza wyników badań odczynu roztworu jonów żelaza(III) na wylocie z kolumny bioadsorpcyjnej wykazała, że podczas przemieszczania się frontu bioadsorpcji następuje zmiana wartości pH roztworu w stosunku do wartości na wlocie.

Krzywe wyjścia stężenia

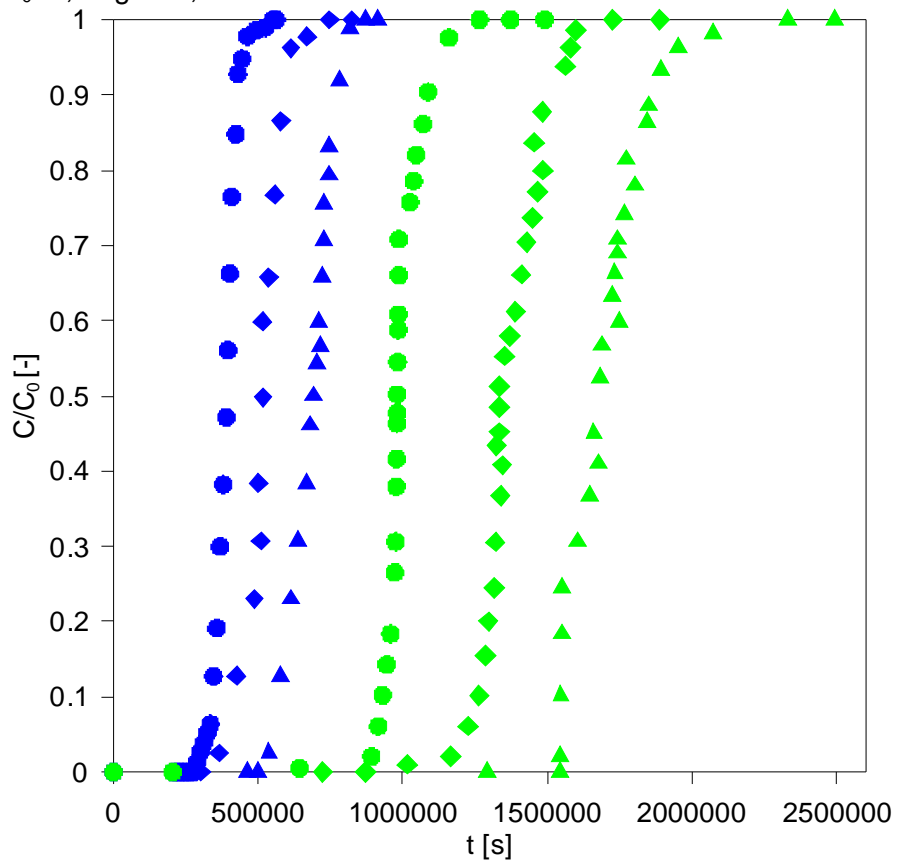
W wyniku przeprowadzenia pomiarów uzyskano zależności funkcyjne wartości stężenia jonów Fe(III) w roztworze wodnym na wylocie z kolumny bioadsorpcyjnej od czasu procesu. Na tej podstawie opracowano krzywe wyjścia (przebiega) jonów Fe(III) w postaci zależności stężenia znormalizowanego na wylocie z kolumny C/C_0 od czasu. Badano wpływ wysokości złoża, stężenia żelaza(III) na wlocie do kolumny oraz strumienia przepływu płynu przez kolumnę, na krzywe wyjścia.

1. Wpływ wysokości złoża na efektywność procesu bioadsorpcji

Zmierzone krzywe przebiega dla różnych wysokości złożeń nieruchomych w kolumnie I ($h_{z1}=0,15\text{m}$, $h_{z2}=0,25\text{m}$ i $h_{z3}=0,38\text{m}$) oraz kolumnie II ($h_{z1}=0,38\text{m}$, $h_{z2}=0,65\text{m}$ i $h_{z3}=0,82\text{m}$) przedstawiono na rysunkach 4.40 - 4.42.

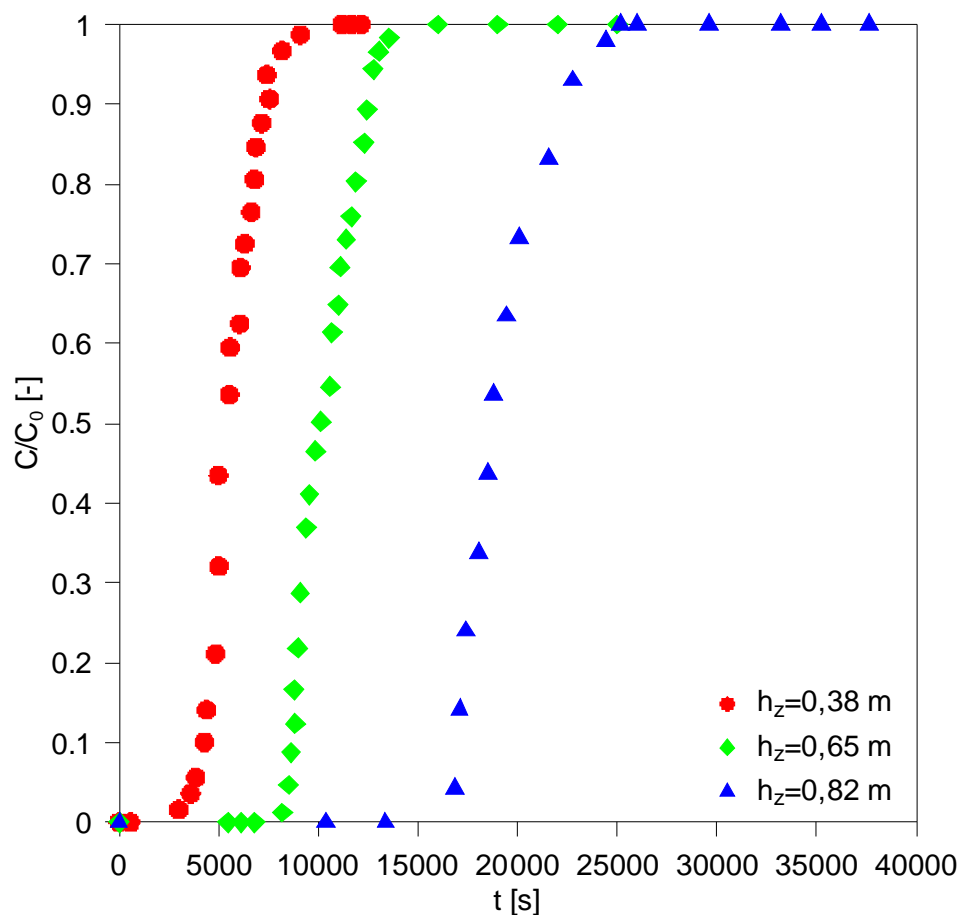


Rys. 4.40. Krzywe przebiecia dla bioadsorpcji Fe(III) na TvOH, $\dot{V} = 0,417 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$, $C_0 = 0,01 \text{ g/dm}^3$, kolumna I



- TvOH i Amberlite IRC-748, $h_z = 0,15 \text{ m}$
- ◆ TvOH i Amberlite IRC-748, $h_z = 0,25 \text{ m}$
- ▲ TvOH i Amberlite IRC-748, $h_z = 0,38 \text{ m}$
- Amberlite IRC-748, $h_z = 0,15 \text{ m}$
- ◆ Amberlite IRC-748, $h_z = 0,25 \text{ m}$
- ▲ Amberlite IRC-748, $h_z = 0,38 \text{ m}$

Rys. 4.41. Krzywe przebiecia dla bioadsorpcji Fe(III) na nieruchomej warstwie złóż, $\dot{V} = 0,417 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$, $C_0 = 0,01 \text{ g/dm}^3$, kolumna I

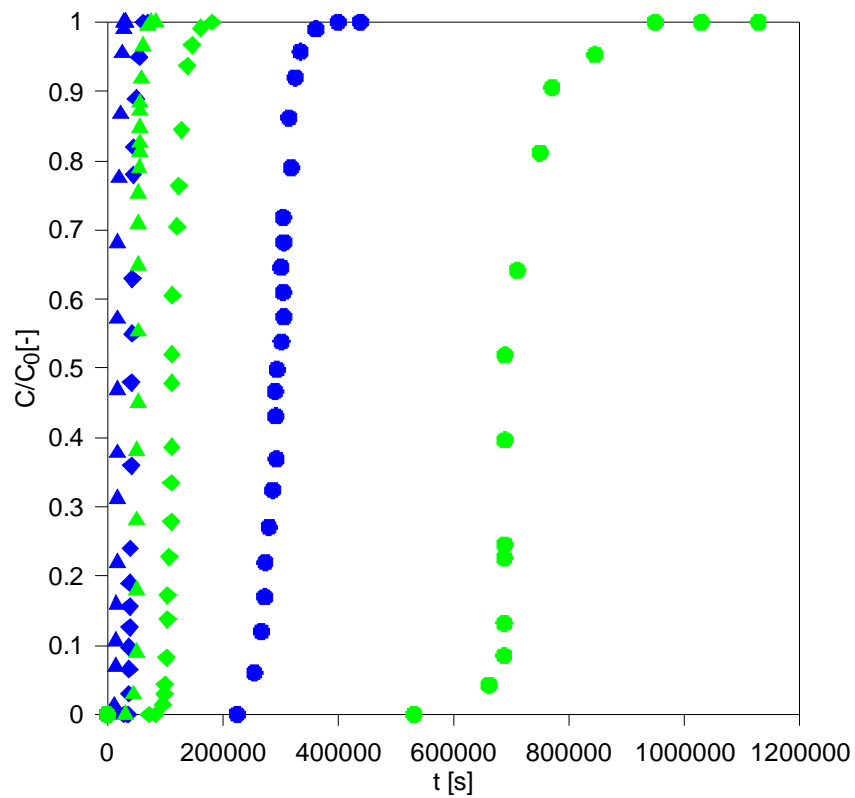


Rys. 4.42. Krzywe przebiecia dla bioadsorpcji Fe(III) na nieruchomej warstwie bioadsorbentu TvOH, $\dot{V} = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$, $C_0 = 0,1 \text{ g/dm}^3$, kolumna II

Wyniki pomiarów wykazują, zgodnie z przewidywaniami, że czas działania ochronnego złoża (CDOZ) bioadsorbentu, adsorbentu lub ich mieszaniny zwiększa się (dla identycznych wartości pozostałych parametrów procesu) ze wzrostem wysokości złoża h_z i zmniejszeniem wartości stężenia początkowego C_0 oraz strumienia objętościowego \dot{V} .

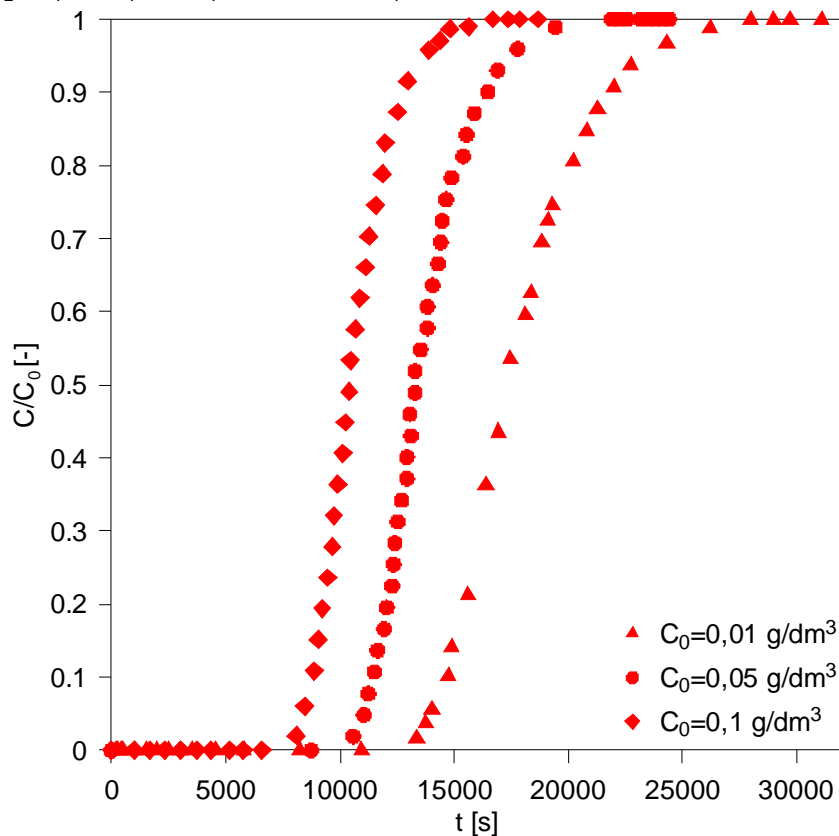
2. Wpływ stężenia żelaza na wlocie do kolumny bioadsorpcyjnej

Wpływ stężenia żelaza na wlocie do kolumny badano na trzech poziomach C_0 $C_{01} = 0,01 \text{ g/dm}^3$, $C_{02} = 0,05 \text{ g/dm}^3$, $C_{03} = 0,1 \text{ g/dm}^3$ w kolumnie I i II. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 4.43 - 4.45.

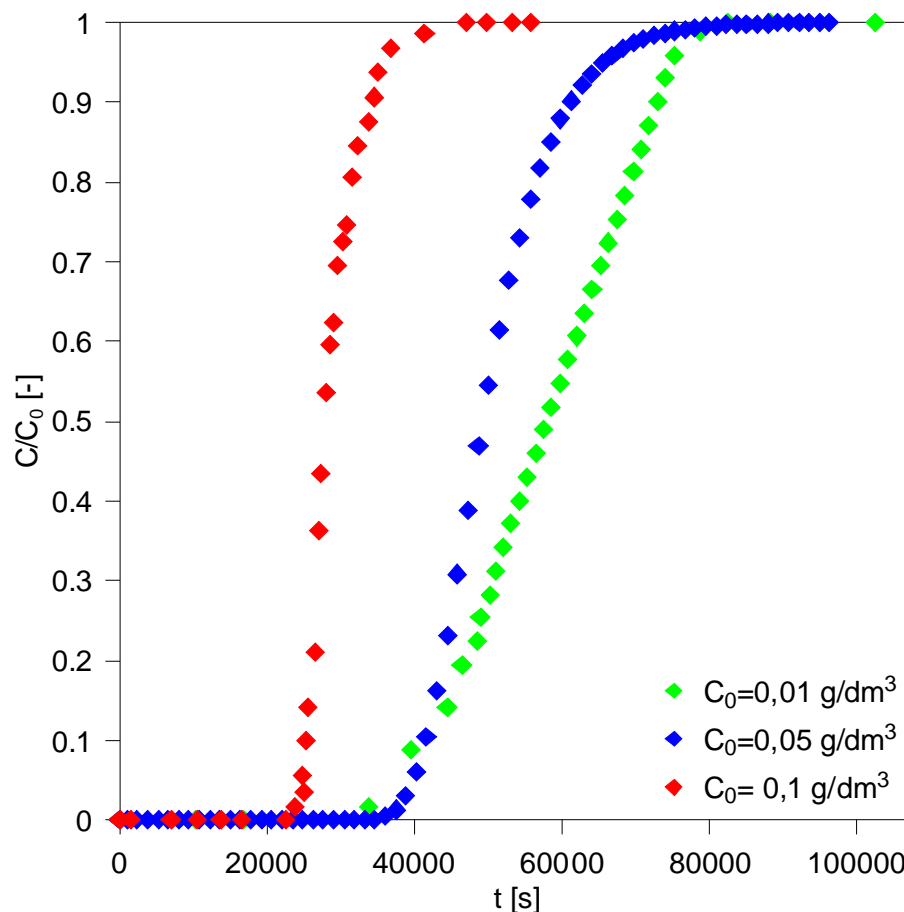


- TvOH i Amberlite IRC-748, $C_0=0,01 \text{ g/dm}^3$
- ◆ Amberlite IRC-748, $C_0=0,01 \text{ g/dm}^3$
- ◆ TvOH i Amberlite IRC-748, $C_0=0,05 \text{ g/dm}^3$
- ◆ Amberlite IRC-748, $C_0=0,05 \text{ g/dm}^3$
- ▲ TvOH i Amberlite IRC-748, $C_0=0,1 \text{ g/dm}^3$
- ▲ Amberlite IRC-748, $C_0=0,1 \text{ g/dm}^3$

Rys. 4.43. Krzywe przebiecia dla bioadsorpcji Fe(III) na nieruchomej warstwie złóż, $h_z = 0,38 \text{ m}$, $\dot{V} = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$, kolumna I



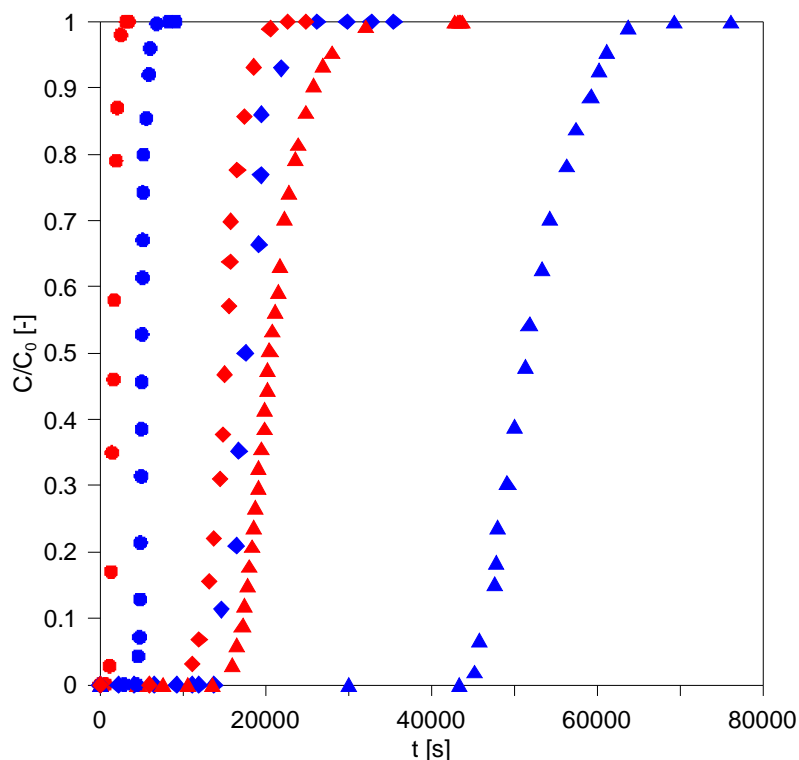
Rys. 4.44. Krzywe przebiecia dla bioadsorpcji Fe(III) na mieszaninie TvOH i Amberlite IRC-748, $h_z = 0,38 \text{ m}$, $\dot{V} = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$, kolumna I



Rys. 4.45. Krzywe przebiecia dla bioadsorpcji Fe(III) na TvOH, $\dot{V} = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$, $h_z = 0,82 \text{ m}$, kolumna II

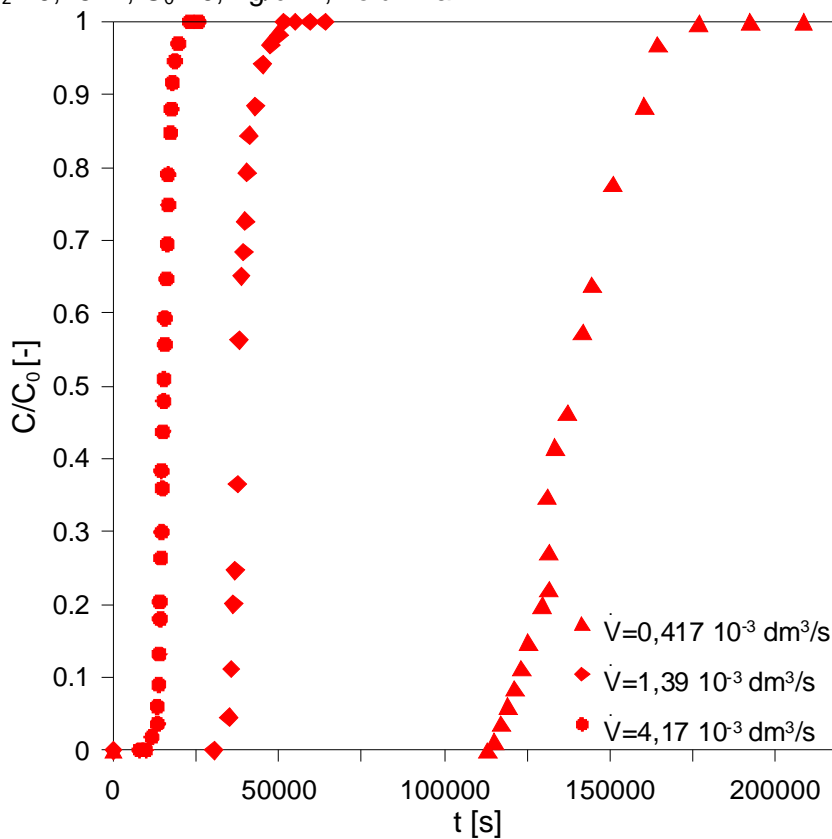
3. Wpływ strumienia przepływu płynu przez kolumnę bioadsorpcyjną

Wpływ strumienia objętościowego przepływu płynu przez złożę bioadsorpcyjne lub adsorpcyjne ($\dot{V}_{01} = 0,417 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$, $\dot{V}_{02} = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$, $\dot{V}_{03} = 4,17 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$) na czas przebiecia badano w kolumnach I i II. Wyniki pomiarów zestawiono odpowiednio na rysunkach 4.46 - 4.48.

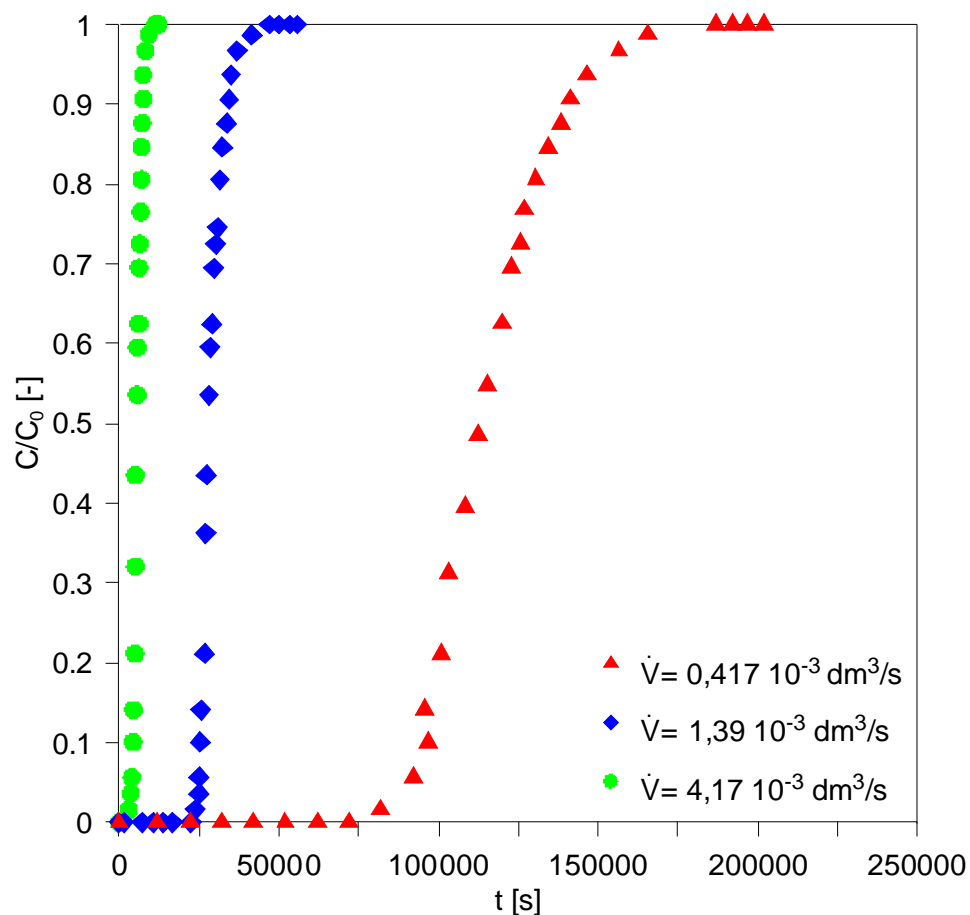


- ▲ TvOH, $\dot{V} = 0,417 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$ ▲ TvOH i Amberlite IRC-748, $\dot{V} = 0,417 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$
- ◆ TvOH, $\dot{V} = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$ ◆ TvOH i Amberlite IRC-748, $\dot{V} = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$
- TvOH, $\dot{V} = 4,17 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$ ● TvOH i Amberlite IRC-748, $\dot{V} = 4,17 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$

Rys. 4.46. Krzywe przebiecia dla bioadsorpcji Fe(III) na nieruchomej warstwie żłóż, $h_z = 0,25 \text{ m}$, $C_0 = 0,1 \text{ g/dm}^3$, kolumna I



Rys. 4.47. Krzywe przebiecia dla adsorpcji żelaza na Amberlite IRC-748, $h_z = 0,25 \text{ m}$, $C_0 = 0,1 \text{ g/dm}^3$, kolumna I

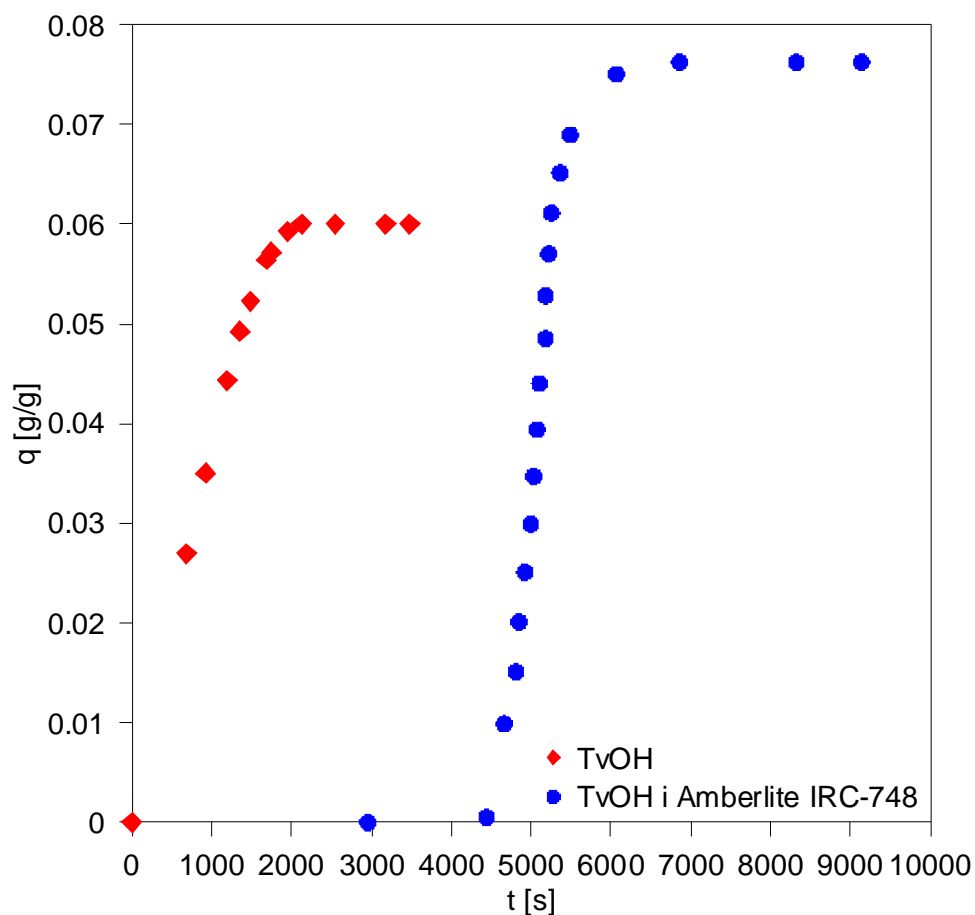


Rys. 4.48. Krzywe przebiecia dla bioadsorpcji Fe(III) na TvOH, $C_0=0,1 \text{ g/dm}^3$, $h_z=0,82 \text{ m}$, kolumna II

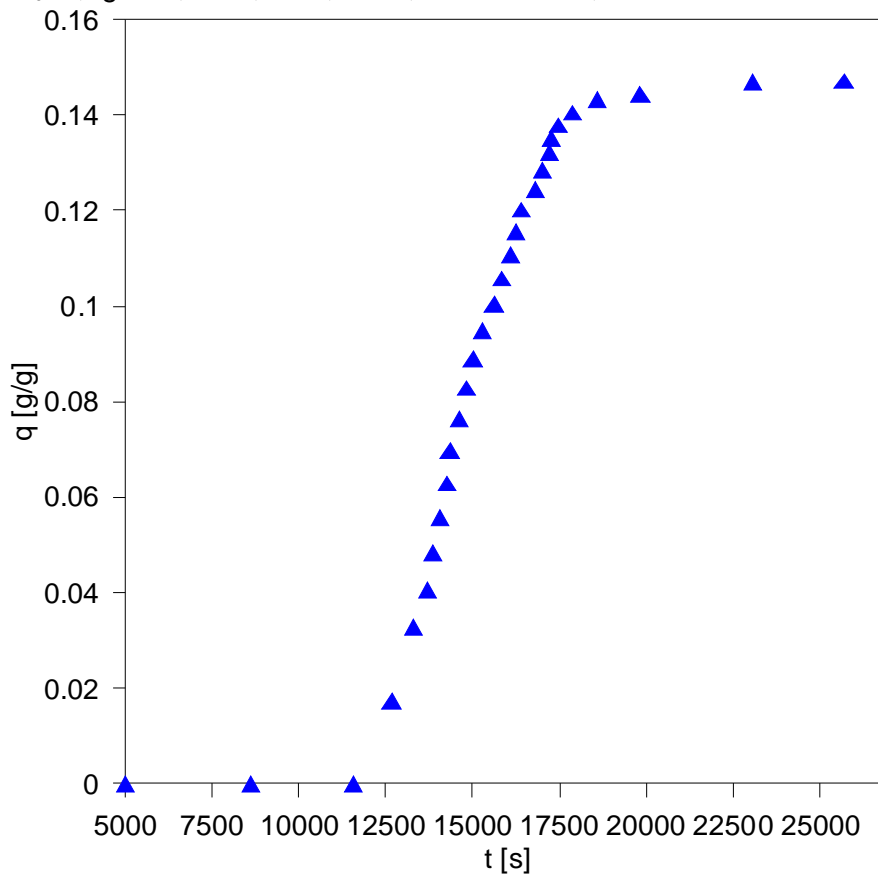
Wyniki badań wskazują, jednoznacznie, że czasy przebiecia złoża, czyli CDOZ mają większe wartości dla niższych wartości strumienia objętościowego przepływu roztworu wodnego Fe(III) w kolumnie.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów, wyznaczano przebieg zmian wartości stężenia składnika zaadsorbowanego na powierzchni fazy stałej bioadsorbentu q w zależności od czasu trwania procesu. Wartości stężeń składnika w fazie stałej biomasy *T. viride* obliczano na podstawie bilansu masy Fe(III) w fazie stałej, w oparciu o uzyskane krzywe wyjścia koncentracji masowej Fe(III) C_0 oraz strumienia przepływu roztworu \dot{V} . Masę zaadsorbowanego składnika wyznaczano, jako wynik całkowania krzywych wyjścia koncentracji masowej na wylocie z kolumny, w granicach czasowych od 0 do czasu nasycenia złoża.

Przykładowe zmiany stężenia Fe(III) na powierzchni fazy stałej wybranych złożów przedstawiono na rysunku 4.49 i 4.50.



Rys. 4.49. Pojemności bioadsorpcyjne TvOH i mieszaniny TvOH i Amberlite IRC-748 , $C_0=0,1\text{g/dm}^3$, $h_z=0,25\text{ m}$, $\dot{V}=4,17 \cdot 10^{-3}\text{dm}^3/\text{s}$, kolumna I



Rys. 4.50. Pojemność adsorpcyjna Amberlite IRC-748 , $C_0=0,1\text{g/dm}^3$, $h_z=0,25\text{ m}$, $\dot{V}=4,17 \cdot 10^{-3}\text{dm}^3/\text{s}$, kolumna I

Parametry dynamiki procesu bioadsorpcji

Na podstawie wykonanych badań dynamiki procesu bioadsorpcji obliczono czas niezbędny do przemieszczania się frontu adsorpcji τ_s , czas formowania się frontu adsorpcji τ_0 , wysokość strefy wymiany masy h_0 oraz prędkość przemieszczania się frontu u . Parametry te obliczano odpowiednio ze wzorów (2.20), (2.21), (2.22) oraz (2.23).

Zestawienie zakresów wartości tych parametrów dla badanych układów przedstawiono w tabeli 4.16.

Tabela 4.16. Zestawienie zakresów wyników obliczeń parametrów opisujących dynamikę procesu bioadsorpcji

Rodzaj złoża	Wyniki obliczeń			
	τ_s [s]	τ_0 [s]	h_0 [m]	u [m/s]
Kolumna I (D = 0,03 m, H = 0,50 m)				
TvOH	549 – 681	110 - 136	0,043 - 0,125	$5,405 \cdot 10^{-6} - 1,110 \cdot 10^{-4}$
Amberlite IRC-748	462 – 747	92 - 114	0,033 - 0,093	$1,355 \cdot 10^{-7} - 3,427 \cdot 10^{-5}$
TvOH i Amberlite IRC-748	483 – 683	97 - 137	0,030 - 0,042	$3,794 \cdot 10^{-7} - 3,691 \cdot 10^{-5}$
Kolumna II (D = 0,06 m, H = 1,00 m)				
TvOH	560 – 792	112 - 158	0,163 - 0,197	$1,462 \cdot 10^{-6} - 2,838 \cdot 10^{-5}$

Wyniki obliczeń wskazują, że zakresy parametrów, zarówno τ_s jak i τ_0 , dla wszystkich badanych układów różnią się nieznacznie od siebie. Dotyczy to także parametru h_0 , czyli wysokości strefy wymiany masy dla kolumny I o wysokości H=0,50 m. Dla biomasy TvOH w kolumnie II (H = 1,00 m) parametr ten ma węższy zakres, ale wyraźnie wyższe wartości.

Zakresy wartości prędkości czoła adsorpcji u wynikają z czasów pełnego nasycenia złoża, czyli są związane z czasem działania ochronnego złoża (CDOZ).

5. MODEL PROCESU BIOADSORPCJI

5.1. Założenia modelu matematycznego procesu bioadsorpcji

Model matematyczny procesu bioadsorpcji wyprowadzono przy następujących założeniach:

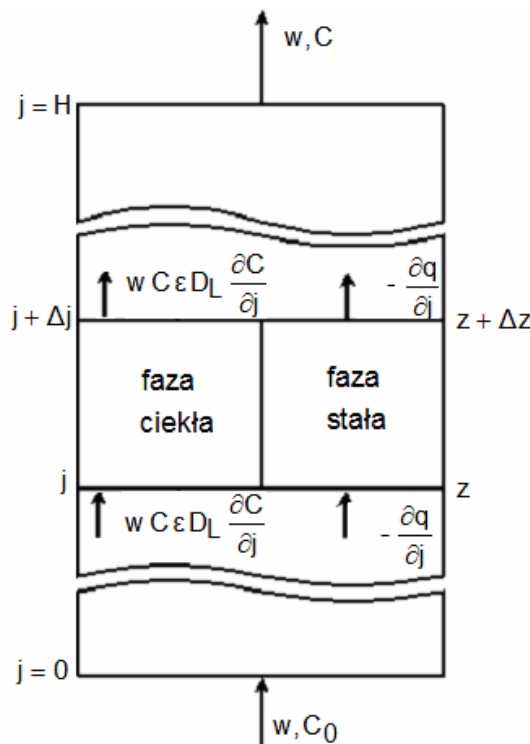
- właściwości fizyczne cieczy, prędkość liniowa przepływu w przestrzeni międzyziarnowej U_z i porowatość wypełnienia ε są stałe w czasie oraz wzdłuż osi i promienia kolumny,
- temperatura procesu jest stała i wynosi 317 K. Zakłada się izotermiczność procesu bioadsorpcji - ciepło adsorpcji wobec dużej wartości pojemności cieplnej roztworu wodnego Fe(III) nie powoduje wzrostu temperatury układu,
- adsorbowany jest tylko jeden składnik,
- ziarna bioadsorbentu są kuliste i jednorodne pod względem rozmiaru i gęstości,
- całkowity opór przenikania masy K_z jest sumą oporów wnikania masy po stronie cieczy oraz oporów wnikania w ziarnie bioadsorbentu,
- pomija się dyspersję promieniową,
- transport wewnątrzcząsteczkowy opisano za pomocą efektywnego współczynnika dyfuzji w ziarnie bioadsorbentu D_p ,
- współczynnik wnikania masy k_f charakteryzuje wymianę masy w warstwie granicznej wokół cząstek ciała stałego,
- równowaga procesu bioadsorpcji dla układu: wodny roztwór jonów Fe(III) – bioadsorbent opisywana jest za pomocą równania izotermi Koble-Corrigana.

Uwzględniając powyższe założenia model matematyczny procesu bioadsorpcji pojedynczego związku nieorganicznego w fazie ciekłej, składa się z bilansu masy składnika w fazie ciekłej i w fazie stałej bioadsorbentu. W modelu uwzględniono dyspersję osiową składnika w fazie ciekłej.

5.2. Model matematyczny procesu bioadsorpcji

Model matematyczny wyprowadzono w oparciu o bilans masowy składnika adsorbowanego w fazie ciekłej i na powierzchni fazy stałej oraz dyspersji osiowej. Ziarno bioadsorbentu traktowane jest, jako cząstka o wartości stężenia składnika adsorbowanego równego wartości uśrednionej stężenia składnika na powierzchni cząstki. Strumień mieszania osiowego (Fe(III)) w cieczy jest wyrażony za pomocą współczynnika dyspersji D_L . Schemat wymiany masy wzdłuż wysokości kolumny

zarówno w fazie stałej jak i ciekłej oraz warunki brzegowe wynikające z warunków ciągłości są przedstawione na wlocie i wylocie z objętości kontrolnej zarówno dla fazy ciekłej jak i stałej przedstawiono na rysunku 5.1.



Rys. 5.1. Schemat bioadsorbentu z nieruchomą warstwą bioadsorbentu

Bilans masy adsorbowanego składnika w objętości kontrolnej pomiędzy poszczególnymi wysokościami w kolumnie bioadsorpcyjnej z i $(z + \Delta z)$ jest następujący:

$$\left(\begin{array}{l} \text{wlot do obj. kontrolnej} \\ \text{przez dyspersję} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{wylot z obj. kontrolnej} \\ \text{przez dyspersję} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{wlot do obj. kontrolnej} \\ \text{przez konwekcję} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{wylot z obj. kontrolnej} \\ \text{przez konwekcję} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{ubytek masy przez} \\ \text{adsorpcję w obj. kontrolnej} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{szybkość} \\ \text{akumulacji} \end{array} \right) = 0$$

Bilans masowy w fazie ciekłej przedstawiono za pomocą konwekcyjno-dyspersyjnego różniczkowego modelu matematycznego wzdłuż wysokości złoża dz i w czasie trwania procesu dt [172,173]:

$$D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{w}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\partial C}{\partial t} - \rho_{us} \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (5.1)$$

Dyspersję osiową w fazie ciekłej opisano zależnością $D_L(\partial^2 C/\partial z^2)$, konwekcję $w/\varepsilon(\partial C/\partial z)$, akumulację w fazie ciekłej $\partial C/\partial t$ oraz ilość adsorbentu

przetransportowanego do fazy stałej, czyli szybkość bioadsorpcji opisano zależnością $\rho_{us}/\varepsilon (\partial q/\partial t)$.

Rozwiązanie równania dynamiki procesu bioadsorpcji w czasie i przestrzeni polega na przewidywaniu odpowiedniego przebiegu krzywej przebiecia, czyli zależności stężenia składnika na wylocie z kolumny od czasu.

Ważnym zagadnieniem rozwiązania bilansu materiałowego jest określenie szybkości bioadsorpcji $\partial q/\partial t$.

Transport masy z fazy ciekłej do fazy stałej, dla kulistych cząstek bioadsorbentu opisuje poniższe równanie [173]:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = 3K_z \frac{(1-\varepsilon)}{\rho_{us}} (C - C^*) \quad (5.2)$$

Podstawiając równanie 5.2 do równania 5.1 otrzymujemy równanie:

$$D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{w}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\partial C}{\partial t} - 3K_z \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} (C - C^*) = 0 \quad (5.3)$$

Warunki początkowe i brzegowe umożliwiające rozwiązanie modelu:

$$\left\{ \begin{array}{lll} \text{dla czasu} & t = 0, & C(z,0) = C_z(0) \quad \text{dla } 0 \leq z \leq h_z \\ \text{dla wysokości} & z = 0, & C - \frac{D_L \varepsilon}{w} \frac{\partial C}{\partial z} = C_0 \quad \text{dla } t > 0 \\ \text{dla wysokości} & z = h_z, & \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad \text{dla } t > 0 \end{array} \right. \quad (5.4)$$

Warunki początkowe i brzegowe dla równania transportu masy, (5.2), opisującego średnie stężenie składnika w złożu fazy stałej bioadsorbentu są następujące:

$$\left\{ \begin{array}{lll} \text{dla czasu} & t = 0, & q(z,0) = q_z(0) \quad \text{dla } 0 \leq z \leq h_z \\ \text{dla wysokości} & z = 0, & \frac{\partial q}{\partial z} = 0 \quad \text{dla } t > 0 \\ \text{dla wysokości} & z = h_z, & \frac{\partial q}{\partial z} = 0 \quad \text{dla } t > 0 \end{array} \right. \quad (5.5)$$

W modelowaniu uwzględniono współczynnik dyspersji osiowej składnika w fazie ciekłej D_L .

5.3. Oszacowanie poszczególnych parametrów modelu

5.3.1. Równowaga bioadsorpcji

Na podstawie badań równowagi bioadsorpcji jonów żelaza(III) z roztworu wodnego wyodrębniono izotermę Koble-Corrigana, jako równanie, którego stałe najlepiej dopasowują się do uzyskanych danych doświadczalnych. Do celów symulacyjnych równanie tej izotermy przekształcono względem stężenia równowagowego składnika adsorbowanego w fazie ciekłej:

$$C^* = n \sqrt{\frac{q}{K - Bq}} \quad (5.6)$$

Zastosowanie powyższej zależności umożliwi oszacowanie wartości stężenia równowagowego w fazie ciekłej C^* w zależności od stężenia równowagowego w fazie stałej bioadsorbentu q . Wartość ta wprowadzona zostanie do modelu bilansu masy składnika w fazie ciekłej.

5.3.2. Współczynnik przenikania masy

Wartość współczynnika przenikania masy K_z zależy od oporów wnikania składnika adsorbowanego zarówno po stronie fazy ciekłej filmu cieczy otaczającego cząstki bioadsorbentu jak i w fazie stałej porów ziarna bioadsorbentu.

Do obliczenia tego parametru zastosowano zależność uwzględniającą opory wewnętrznego, dyfuzyjnego ruchu masy w porach ziarna złoża $R_p^2/(15\varepsilon D_p)$ oraz zewnętrznego transportu masy w filmie cieczy otaczającej ziarno $R_p/(3 k_f)$ [174]:

$$\frac{1}{K_z} = \frac{R_p}{3 k_f} + \frac{R_p^2}{15 \varepsilon D_p} \quad (5.7)$$

Wartość współczynnika wnikania masy (k_f) obliczono z równania kryterialnego liczby Sherwooda dla liczb Reynoldsa w zakresie od 0 do 1000 [174-176]:

$$Sh = \frac{0,357}{\varepsilon} Re^{0,64} Sc^{0,33} \quad (5.8)$$

Wartości k_f obliczono z następującej zależności:

$$k_f = \frac{D_{AB}}{d_z} \frac{0,357}{\varepsilon} \left(\frac{w d_z \rho}{\eta} \right)^{0,64} \left(\frac{\eta}{\rho D_{AB}} \right)^{0,33} \quad (5.9)$$

Wartości efektywnego współczynnika dyfuzji molekularnej (D_{AB}) dla Fe(III) w roztworze wodnym wyznaczono z zależności Wilke-Changa [177,178]:

$$D_{AB} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\Phi M_w)^{0,5} T}{\eta V_{Fe}^{0,6}} \quad (5.10)$$

gdzie: Φ to czynnik asocjacji, którego wartość dla roztworu wodnego wynosi 2,6, V_{Fe} objętość molowa żelaza w normalnej temperaturze wrzenia.

Wartości efektywnego współczynnika dyfuzji w porach ziarna bioadsorbentu oszacowano z zależności [179]:

$$D_p = \frac{D_{AB} \varepsilon}{\tau_k} \quad (5.11)$$

Współczynnik krętości porów wyznaczono z zależności [180]:

$$\tau_k = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \quad (5.12)$$

Współczynnik dyspersji osiowej ruchu masy w fazie ciekłej wyznaczono z zależności [179-181]:

$$D_L = \frac{w d_z}{0,2 + 0,0111 \left(\frac{w d_z \rho}{\eta \varepsilon} \right)^{0,48}} \quad (5.13)$$

5.3.3. Opory wnikania masy w całkowitym procesie przenikania

Wyznaczono dwie bezwymiarowe liczby transportu masy, po stronie fazy stałej N_s i ciekłej N_L , w celu określenia, który z cząstkowych etapów transportu masy ma największy wpływ na całkowity proces bioadsorpcji Fe(III).

Bezwymiarowa liczba transportu masy do wewnętrznej porowatej struktury ziarna bioadsorbentu definiowana jest następująco [183]:

$$N_s = \frac{60D_p(1-\varepsilon)\varepsilon h_z}{d_z^2 w} \quad (5.14)$$

Bezwymiarowa liczba transportu masy od strony cieczy do filmu ziarna bioadsorbentu określona jest zależnością [176,183]:

$$N_L = \frac{k_f a_p h_z}{w} = \frac{6 k_f (1-\varepsilon) h_z}{d_z w} \quad (5.15)$$

Wartość stosunku liczb N_L do N_s wskazuje na miejsce występowania głównego oporu dyfuzyjnego ruchu masy, w całościowym przenikaniu masy składnika od fazy ciekłej do fazy stałej bioadsorbentu.

Główny opór transportu masy występuje po stronie ciała stałego, gdy wartość liczbowa $N_L / N_s > 1$. Proces przenikania masy jest kontrolowany wówczas przez dyfuzję w ziarnie bioadsorbentu (efektywny współczynnik dyfuzji D_p). W przeciwnym wypadku główny opór transportu masy występuje po stronie fazy ciekłej, a proces przenikania masy kontrolowany jest przez wnikanie masy w filmie cieczy k_f .

Wartości liczb bezwymiarowych transportu masy zestawiono w tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Zestawienie wartości bezwymiarowych liczb transportu masy

Złoże	Bezwymiarowa liczba transportu		N_L / N_s
	Od strony cieczy $N_L \cdot 10^{-5}$	W porach ziarna złoża $N_s \cdot 10^{-5}$	
TvOH	0,150 ÷ 1,294	0,029 ÷ 0,739	1,752 ÷ 5,139
Amberlite IRC-748	0,352 ÷ 65,01	2,728 ÷ 69,11	0,123 ÷ 0,941
TvOH i Amberlite IRC-748	1,156 ÷ 6,693	3,338 ÷ 84,56	0,079 ÷ 0,346

Wynika stąd, że główny opór transportu masy występuje w strukturze porowatej badanych złóż bioadsorbentu TvOH, dla adsorbentu polimerowego i jego mieszaniny proces przenikania kontrolowany jest przez wnikanie masy w filmie cieczy.

Dlatego w obliczeniach współczynnika przenikania masy wyznaczono zarówno współczynnik wnikania masy do filmu k_f , jak i opór wnikania masy

w ziarnie bioadsorbentu, na który składa się opór dyfuzyjny w ziarnie bioadsorbentu D_p .

5.4. Ostateczna postać modelu matematycznego

Przekształcając równanie 5.3 modelu matematycznego dla fazy ciekłej względem pochodnej cząstkowej stężenia w fazie ciekłej od czasu ($\partial C/\partial t$) oraz dla fazy stałej względem pochodnej cząstkowej stężenia w fazie stałej biomasy od czasu ($\partial q/\partial t$) biorąc bezpośrednio równanie (5.2), otrzymujemy następujący układ równań różniczkowych cząstkowych we współrzędnych wymiarowych:

- dla fazy ciekłej

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{w}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial z} - 3K_z \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} (C - C^*) \quad (5.16)$$

- dla fazy stałej

$$\frac{\partial q}{\partial t} = 3K_z \frac{(1-\varepsilon)}{\rho_{us}} (C - C^*) \quad (5.17)$$

Przedstawione powyżej zależności stanowią układ równań służący do opisu procesu bioadsorpcji jonów Fe(III) z roztworu wodnego na powierzchni badanych bioadsorbentów *T. viride*, adsorbentu polimerowego i ich mieszanin.

5.5. Przekształcenie modelu matematycznego na model bezwymiarowy

W celu zawężenia liczby parametrów w modelach numerycznych wprowadza się odpowiednie zmienne bezwymiarowe:

- bezwymiarowa długość bioadsorbera

$$Z = \frac{z}{h_z} \quad (5.18)$$

- czas bezwymiarowy

$$\tau = \frac{w \rho t}{C_0 h_z} \quad (5.19)$$

Model matematyczny wyrażony współrzędnymi bezwymiarowymi

Wprowadzając zmienne bezwymiarowe do równań 5.16 i 5.17 uzyskano następujące równania we współrzędnych bezwymiarowych:

- dla fazy ciekłej

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{D_L C_0}{w h_z \rho_c} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{C_0}{\varepsilon \rho_c} \frac{\partial C}{\partial Z} - 3 K_z \frac{C_0 h_z (1-\varepsilon)}{w \rho_c \varepsilon} (C - C^*) \quad (5.20)$$

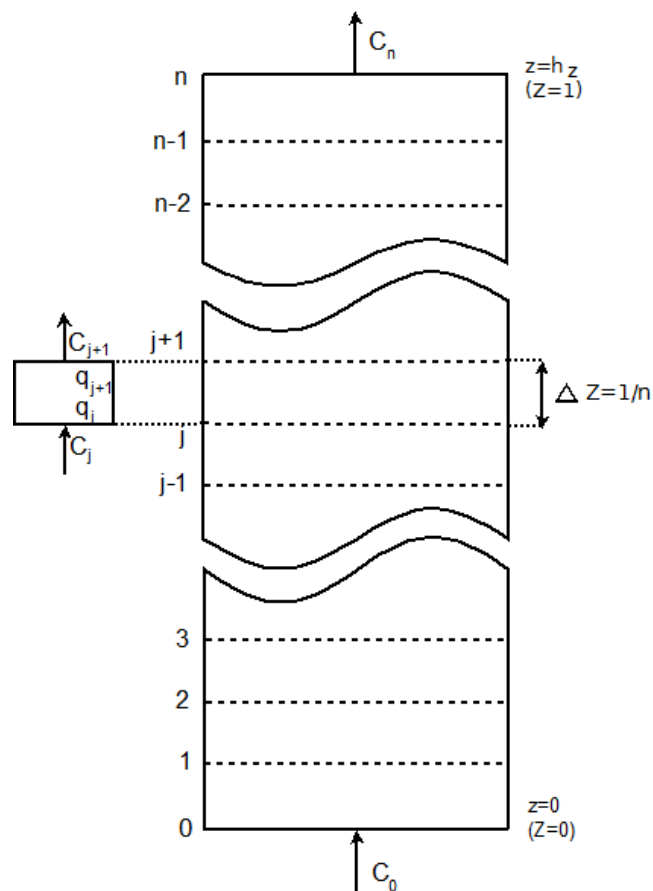
- dla fazy stałej

$$\frac{\partial q}{\partial \tau} = 3 K_z \frac{C_0 h_z (1-\varepsilon)}{w \rho_c \rho_{us}} (C - C^*) \quad (5.21)$$

Równania te opisują zależność stężenia składnika w fazie ciekłej i stałej w zależności od czasu i współrzędnej osiowej – wysokości złoża bioadsorbentu.

Powyższy układ równań rozwiązywano numerycznie różnicową metodą linii (NMOL – Numerical Method of Lines). W metodzie tej układ równań różniczkowych cząstkowych zamieniono na układ równań różniczkowych zwyczajnych względem czasu. Pochodne przestrzenne – po wysokości złoża wyrażono za pomocą odpowiednich ilorazów różnic skończonych.

Do rozwiązania układu równań z odpowiednimi warunkami granicznymi, kolumnę, o wysokości złoża h_z podzielono na n jednakowych części o długości Δz wzdłuż wysokości. Schemat podziału kolumny przedstawiono na rysunku 5.2.



Rys. 5.2. Schemat dyskretyzacji złoża w kolumnie bioadsorpcyjnej, do modelowania matematycznego procesu na nieruchomej warstwie złoża bioadsorpcyjnego

Pochodną cząstkową drugiego rzędu dla stężenia adsorbowanego składnika w fazie ciekłej $\partial^2 C / \partial Z^2$ zastąpiono centralnym ilorazem różnicowym [184]:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} = \frac{C_{j+1} - 2C_j + C_{j-1}}{\Delta Z^2} + O(\Delta Z)^2 \quad (5.22)$$

gdzie

$$\Delta z = \frac{h_z}{n} \Rightarrow \Delta Z = \frac{\Delta z}{h_z} = \frac{1}{n} \quad (5.23)$$

Pochodną cząstkową drugiego rzędu dla stężenia adsorbowanego składnika w fazie stałej bioadsorbentu $\partial^2 q / \partial Z^2$ zastąpiono centralnym ilorazem różnicowym:

$$\frac{\partial^2 q}{\partial Z^2} = \frac{q_{j+1} - 2q_j + q_{j-1}}{\Delta Z^2} + O(\Delta Z)^2 \quad (5.24)$$

Pochodną cząstkową pierwszego rzędu dla stężenia adsorbowanego składnika w fazie stałej $\partial C / \partial Z$ zastąpiono wstecznym ilorazem różnicowym:

$$\frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{C_j - C_{j-1}}{\Delta Z} + O(\Delta Z) \quad (5.25)$$

Warunki brzegowe i początkowe we współrzędnych bezwymiarowych

Warunki brzegowe i początkowe we współrzędnych bezwymiarowych sformułowano za pomocą równań 5.26 do 5.31.

Warunki brzegowe

- dla fazy ciekłej - (wsteczna różnica skończona)

$$\frac{\partial C_n}{\partial Z} = \frac{3C_n - 4C_{n-1} + C_{n-2}}{2\Delta Z} = 0 \quad \text{dla} \quad Z = 1 \quad (5.26)$$

Wartość stężenia na wylocie z kolumny bioadsorpcyjnej oszacowano poprzez rozwiązanie powyższego równania, otrzymując:

$$C_n = \frac{4C_{n-1} - C_{n-2}}{3} \quad \text{dla} \quad Z = 1 \quad (5.27)$$

- dla fazy stałej - (wsteczna różnica skończona)

$$\frac{\partial q_n}{\partial Z} = \frac{3q_n - 4q_{n-1} + q_{n-2}}{2\Delta Z} = 0 \quad \text{dla} \quad Z = 1 \quad (5.28)$$

Rozwiązując powyższe równanie względem q_n otrzymujemy:

$$q_n = \frac{4q_{n-1} - q_{n-2}}{3} \quad \text{dla} \quad Z = 1 \quad (5.29)$$

Warunki początkowe

- dla fazy ciekłej

$$\text{dla czasu } \tau = 0, \quad C(Z,0) = C_Z(0) \quad \text{dla} \quad 0 \leq Z \leq 1 \quad (5.30)$$

- dla fazy stałej

$$\text{dla czasu } \tau = 0, \quad q(Z,0) = q_Z(0) \quad \text{dla} \quad 0 \leq Z \leq 1 \quad (5.31)$$

Obliczenia symulacyjne modelu matematycznego wykonano za pomocą programu Polymath 6.0, stosując algorytm rozwiązywania układów równań różniczkowych zwyczajnych Rungego - Kutty - Fehlberga (RKF45)

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{dla wysokości} \quad z = 0, \quad \frac{\partial q}{\partial z} = 0 \quad \text{dla} \quad t > 0 \\ \text{dla wysokości} \quad z = h_Z, \quad \frac{\partial q}{\partial z} = 0 \quad \text{dla} \quad t > 0 \end{array} \right. \quad (5.32)$$

Model matematyczny w NMOL we współrzędnych bezwymiarowych

Do bezwymiarowego modelu matematycznego wprowadzono schematy różnicowe odpowiednich pochodnych cząstkowych względem współrzędnej przestrzennej (z) we współrzędnych bezwymiarowych (Z), po dyskretyzacji wysokości kolumny na (n) równych części, otrzymano różniczkowy zwyczajny układ równań dla j -tej warstwy bioadsorbentu:

- dla fazy ciekłej – bilans masy składnika adsorbowanego

$$\frac{dC_j}{d\tau} = \frac{D_L C_0}{w h_z \rho_c} \frac{C_{j+1} - 2C_j + C_{j-1}}{\Delta Z^2} - \frac{C_0}{\varepsilon \rho_c} \frac{C_j + C_{j-1}}{\Delta Z} - 3 K_z \frac{C_0 h_z (1-\varepsilon)}{w \rho_c \varepsilon} (C_j - C_j^*) \quad (5.33)$$

- dla fazy stałej – równanie kinetyczne

$$\frac{dq_j}{d\tau} = 3K_z \frac{C_0 h_z (1-\varepsilon)}{w \rho_c \rho_{us}} (C_j - C_j^*) \quad (5.34)$$

5.6. Symulacja modelu numerycznego i weryfikacja doświadczalna modelu

5.6.1. Oszacowanie parametrów modelu numerycznego

Badania doświadczalne kinetyki i dynamiki procesu bioadsorpcji wykonano w temperaturze $T=317$ K, dla trzech wysokości badanych złóż, trzech wartości stężeń Fe(III) w roztworze wodnym na wlocie do kolumny bioadsorpcyjnej oraz trzech strumieni przepływu płynu (kombinacje parametrów procesu w pomiarach zestawiono w tabeli 4.14 i 4.15). Badania prowadzono na trzech złożach: bioadsorbencie – grzybie pleśniowym *T. viride* (TvOH), adsorbencie polimerowym – Amberlite IRC-748, mieszaninie obu złóż w stosunku wagowym 1:1.

Łącznie wykonano 81 pomiarów w kolumnie I o średnicy $D=0,03$ m i wysokości $H=0,5$ m.

Dodatkowo wykonano 27 pomiarów w kolumnie II o średnicy $D=0,06$ m i wysokości $H=1,0$ m, dla układu jony Fe(III) – biomasa nieożywiona TvOH.

Zakresy zmienności poszczególnych parametrów prowadzenia procesu zestawiono w tabeli 5.2.

Tabela 5.2. Zestawienie zmienności parametrów w badaniach doświadczalnych, kolumna I

Złoże	C_0 [g/dm ³]	h_z [m]	$\dot{V} \cdot 10^3$ [dm ³ /s]	$w = \frac{4 \dot{V}}{\pi D^2} \cdot 10^3$ [m/s]	$d_z \cdot 10^3$ [m]
TvOH	0,01 ÷ 0,10	0,15 ÷ 0,38	0,417 ÷ 4,17	0,590 ÷ 5,90	0,050
Amberlite IRC-748					0,120
Amberlite IRC-748 i TvOH					0,068

Wartości współczynników dyfuzji molekularnej D_{AB} , efektywnego współczynnika dyfuzji w porach bioadsorbentu D_p , dyspersji osiowej bioadsorpcji w fazie ciekłej D_L , współczynnika wnikania k_f i przenikania masy K_z zestawiono w tabeli 5.3.

Tabela 5.3. Wartości współczynników kinetycznych w procesie usuwania Fe(III) z roztworu wodnego na wybranych złożach sorpcyjnych

Złoże	$D_{AB} \cdot 10^5$ [m ² /s]	$D_p \cdot 10^6$ [m ² /s]	$D_L \cdot 10^6$ [m ² /s]	k_f [m/s]	$K_z \cdot 10^{-3}$ [1/s]
TvOH	7,469	4,339	0,088 ÷ 0,488	0,152 ÷ 0,446	1,009 ÷ 1,588
Amberlite IRC-748		14,16	0,253 ÷ 1,551	0,145 ÷ 1,110	6,606 ÷ 31,78
Amberlite i TvOH		6,186	0,125 ÷ 0,713	0,072 ÷ 0,315	6,157 ÷ 24,40

W tabeli 5.4 zestawiono zakresy zmienności wartości liczb kryterialnych Reynoldsa, Schmidta i Sherwooda, występujących w opisie badanych procesów i w obliczeniach.

Tabela 5.4. Zakres zmienności wartości liczb kryterialnych

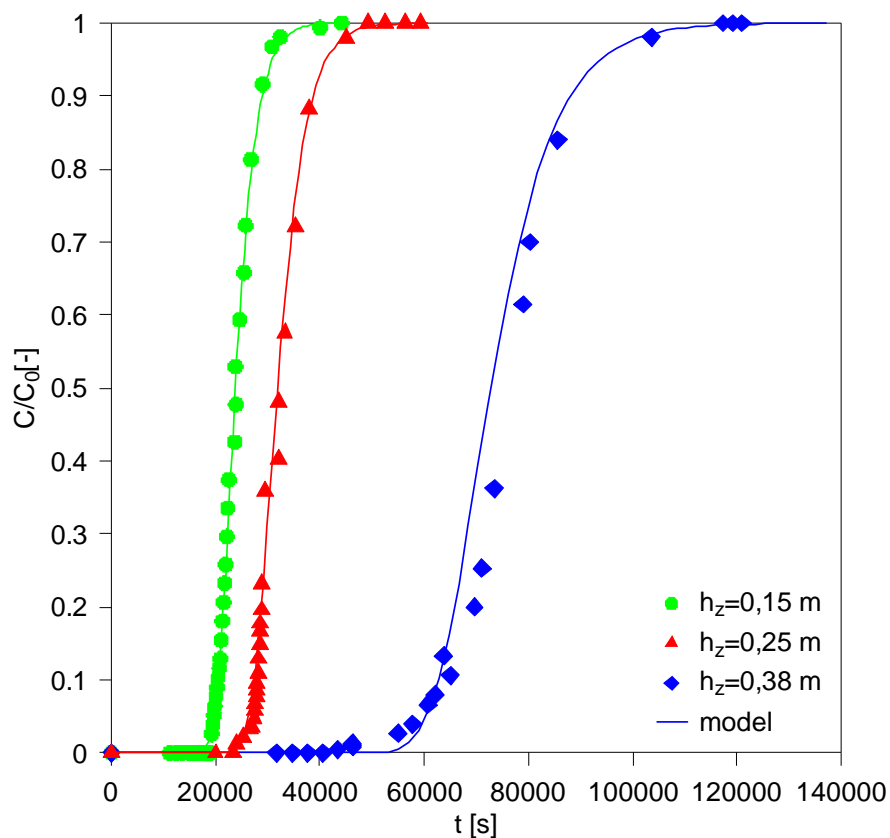
Złoże	Re [-]	Sc [-]	Sh [-]
TvOH	0,447 ÷ 4,469	$8,828 \cdot 10^{-3}$	0,355 ÷ 1,551
Amberlite IRC-748	0,107 ÷ 1,072		0,075 ÷ 0,328
Amberlite IRC-748 i TvOH	0,061 ÷ 0,608		0,061 ÷ 0,265

Na wartość poszczególnych liczb kryterialnych znaczący wpływ ma wartość współczynnika wnikania masy k_f .

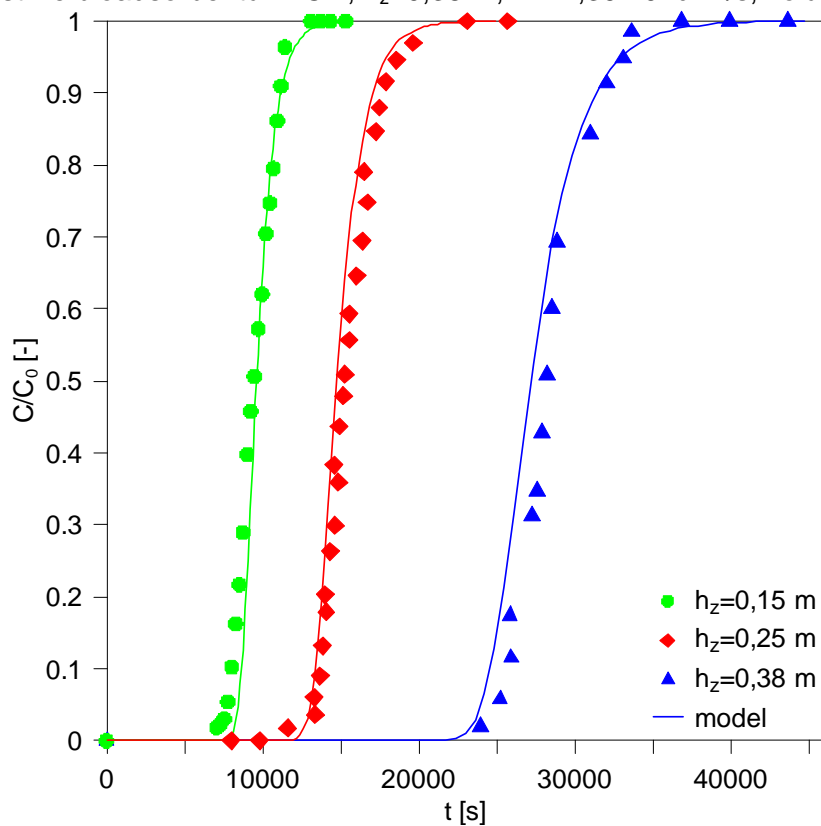
5.6.2. Wyniki obliczeń symulacyjnych i porównanie z wynikami eksperymentalnymi

Wyniki uzyskane z symulacji zaproponowanego modelu matematycznego porównano z wynikami pomiarów kolumnowych procesu bioadsorpcji.

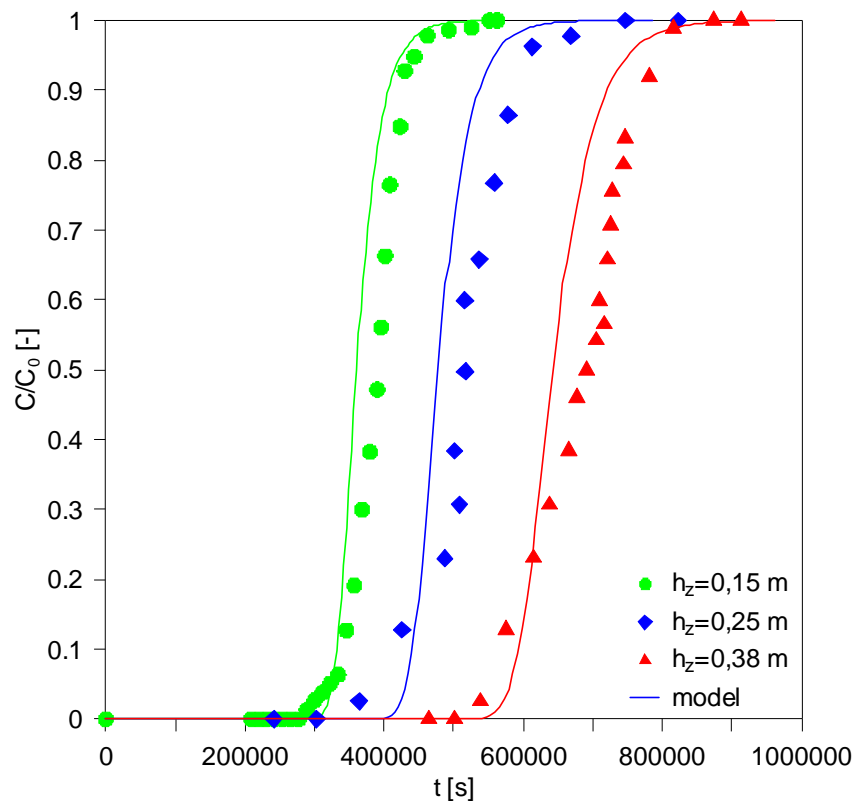
Wyniki porównawcze zaprezentowano na rysunkach 5.3 do 5.7.



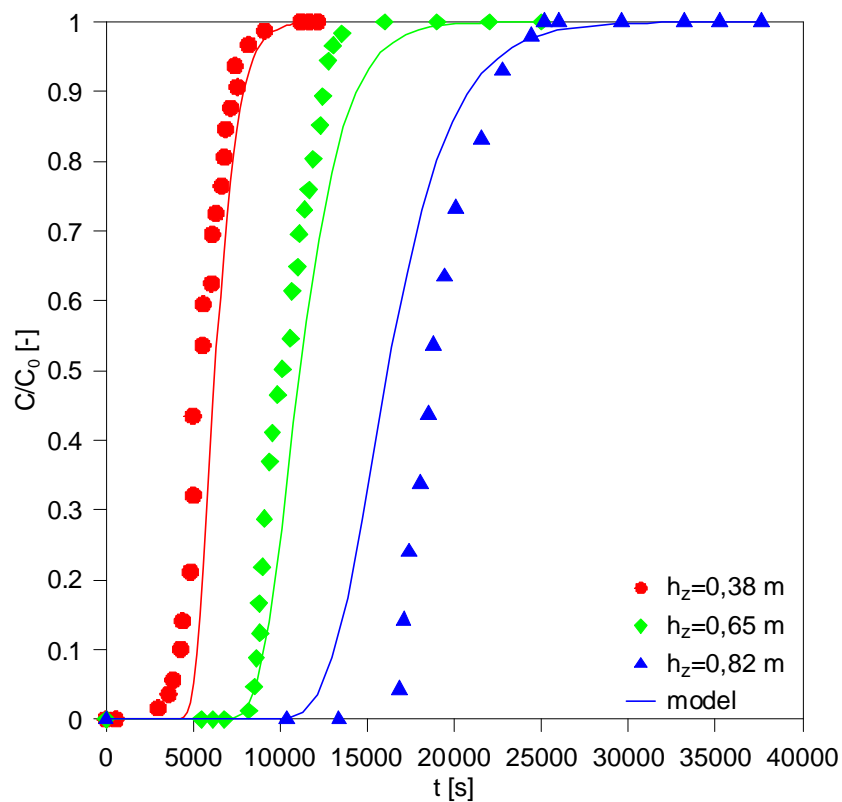
Rys.5.3. Porównanie doświadczalnych (punkty) oraz obliczonych (linia) krzywych przebiega znormalizowanego stężenia żelaza C/C_0 od czasu na nieruchomej warstwie bioadsorbentu TvOH, $h_z=0,38$ m, $\dot{V}=1,39 \cdot 10^{-3} \text{dm}^3/\text{s}$, kolumna I



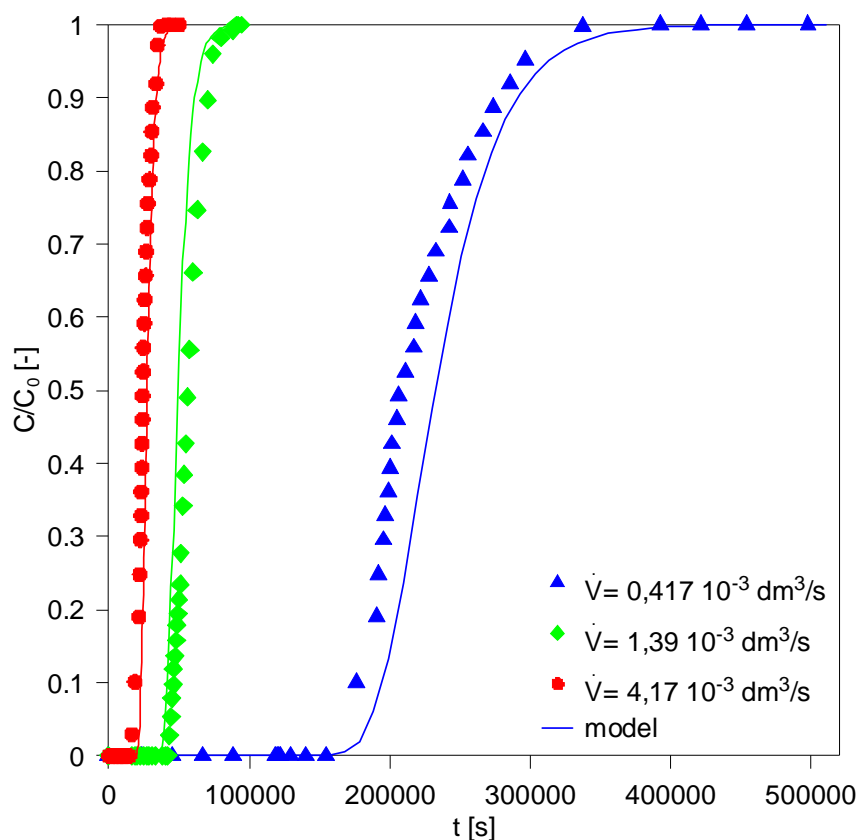
Rys.5.4. Porównanie doświadczalnych oraz obliczonych krzywych przebiega znormalizowanego stężenia żelaza C/C_0 od czasu na Amberlite IRC-748, $C_0=0,1 \text{g}/\text{dm}^3$, $\dot{V}=4,17 \cdot 10^{-3} \text{dm}^3/\text{s}$, kolumna I



Rys. 5.5. Porównanie doświadczalnych oraz obliczonych krzywych przebiega znormalizowanego stężenia żelaza C/C_0 od czasu na mieszaninie TvOH i Amberlite IRC-748, $C_0=0,01\text{g/dm}^3$, $\dot{V}=0,417 \cdot 10^{-3}\text{dm}^3/\text{s}$, kolumna I



Rys. 5.6. Porównanie doświadczalnych oraz obliczonych krzywych przebiega znormalizowanego stężenia żelaza C/C_0 od czasu na TvOH, $C_0=0,1\text{g/dm}^3$, $\dot{V}=4,17 \cdot 10^{-3}\text{dm}^3/\text{s}$, kolumna II



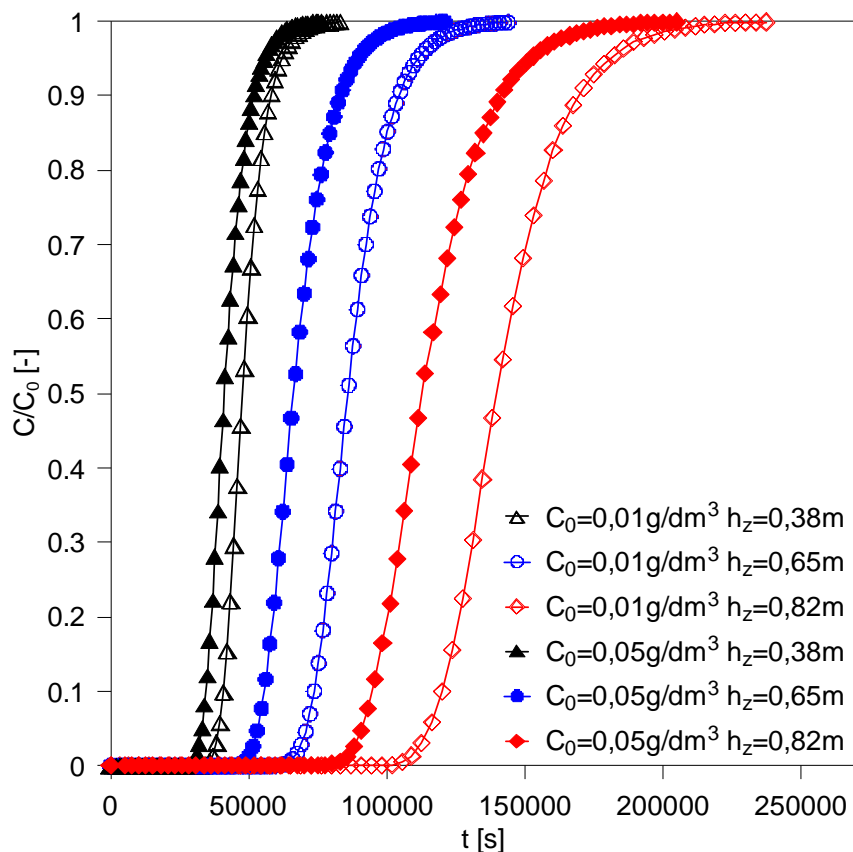
Rys. 5.7. Porównanie doświadczalnych oraz obliczonych krzywych przebiega znormalizowanego stężenia żelaza C/C_0 od czasu na nieruchomej warstwie bioadsorbentu TvOH, $C_0=0,05 \text{ g/dm}^3$, $h_z=0,82\text{m}$, kolumna II

W wyniku wykonanej weryfikacji doświadczalnej opracowanego modelu matematycznego stwierdzono dobrą zgodność wyników symulacji z danymi eksperymentalnymi.

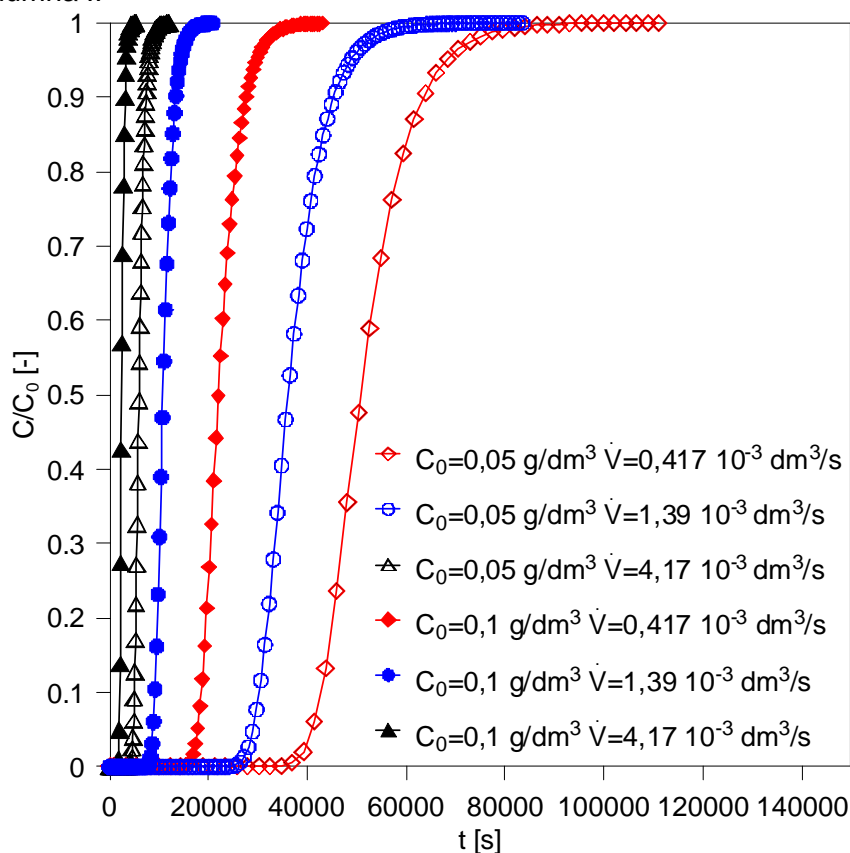
5.6.3. Wyniki obliczeń symulacyjnych na podstawie opracowanego modelu matematycznego procesu bioadsorpcji żelaza

Dodatkowo w pracy przeprowadzono symulację bioadsorpcji żelaza dla bioadsorbentu TvANa zarówno dla kolumny I jak i II. Dla danego złoża nie wykonano pomiarów doświadczalnych ze względu na dużą skalę aparaturową oraz brak dostatecznej ilości świeżego bioadsorbentu. Podjęto jednak próbę wykonania symulacji komputerowych, umożliwiających przedstawienie wpływu badanych parametrów na przebieg procesu bioadsorpcji na TvANa.

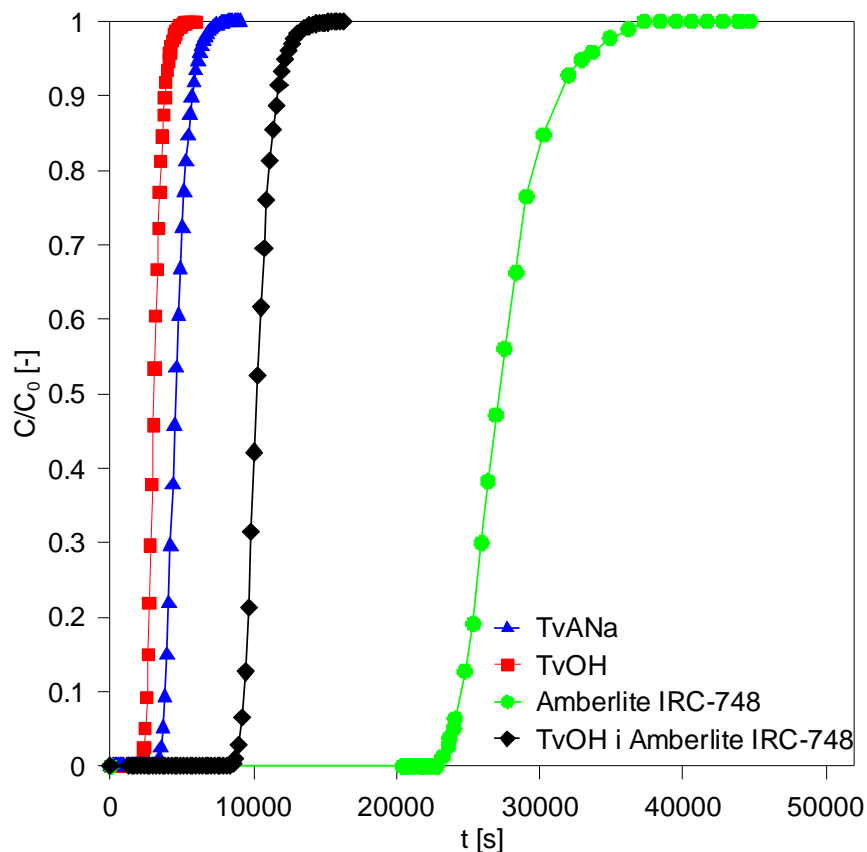
Na rysunkach 5.8 - 5.11 przedstawiono wyniki symulacji komputerowych na podstawie opracowanego modelu matematycznego.



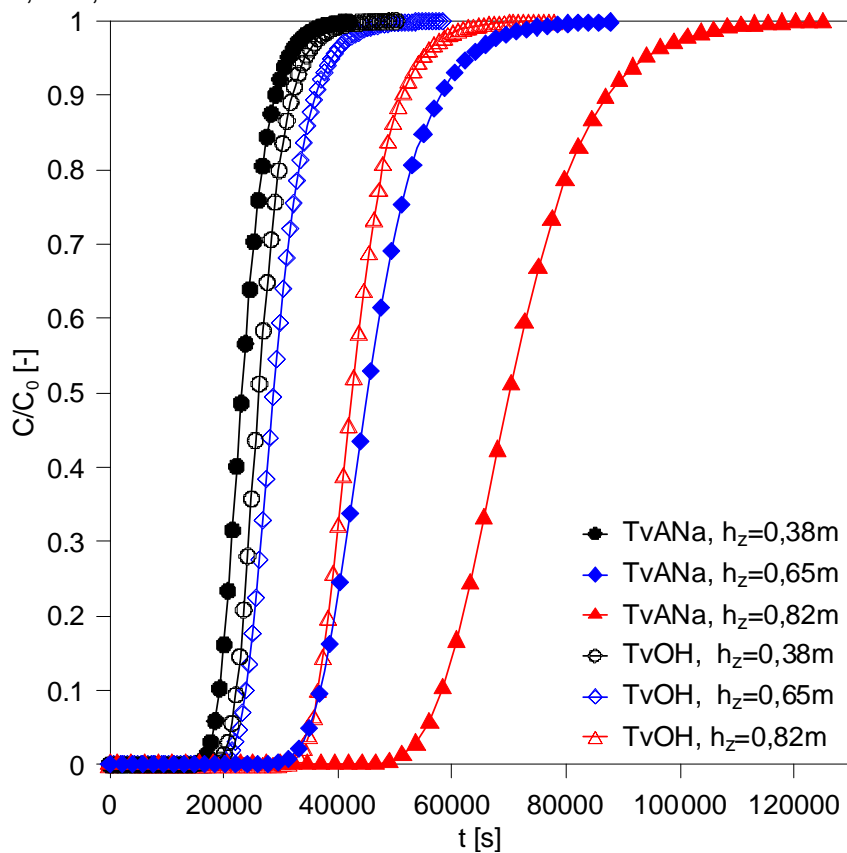
Rys. 5.8. Obliczone krzywe przebiecia dla bioadsorpcji Fe(III) na nieruchomej warstwie bioadsorbentu TvANA w zależności od natężenia przepływu $\dot{V}=1,39 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$, kolumna II



Rys. 5.9. Obliczone krzywe przebiecia dla bioadsorpcji Fe(III) na nieruchomej warstwie bioadsorbentu TvANA w zależności od wysokości złoża $h_z=0,82\text{m}$, kolumna I



Rys. 5.10. Obliczone krzywe przebiecia dla bioadsorpcji Fe(III) na nieruchomej warstwie czterech rodzajów złoŹ dla stałych wartoŹci: $C_0=0,1\text{g/dm}^3$, $\dot{V}=4,17 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$, $h_z=0,38\text{m}$, kolumna I



Rys. 5.11. Obliczone krzywe przebiecia dla bioadsorpcji Fe(III) na nieruchomej warstwie czterech rodzajów złoŹ dla stałych wartoŹci: $C_0=0,01\text{g/dm}^3$, $\dot{V}=4,17 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$, dla rŹnych wysokoŹci złoŹ, kolumna II

Zaproponowany model można zastosować do przewidywania przebiegu procesu w skali wielkolaboratoryjnej i projektowania w większej skali procesu.

Przeprowadzona symulacja badanego procesu i jego weryfikacja doświadczalna pozwala na wskazanie miejsca występowania dominujących oporów dyfuzyjnego ruchu masy składnika adsorbowanego. Główny opór dyfuzyjnego ruchu masy występuje w ziarnie bioadsorbentu.

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

W niniejszej pracy zbadano możliwość zastosowania materiału pochodzenia naturalnego – nieożywionej biomasy grzyba pleśniowego *Trichoderma viride*, jako złoża bioadsorbentu do usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych. Uczyniono to na przykładzie jonów Fe(III).

Rozprawa ma charakter teoretyczno-doświadczalny. Główne jej części stanowią: przegląd literaturowy, analiza wyników badań doświadczalnych (statyki, kinetyki i dynamiki procesu w kolumnie bioadsorpcyjnej) oraz opracowanie całościowego modelu matematycznego okresowego procesu bioadsorpcji Fe(III) w kolumnie z nieruchomym złożem bioadsorbentu lub adsorbentu.

W przeglądzie literaturowym scharakteryzowano naturalne złoża bioadsorpcyjne, opisano mechanizmy procesu bioadsorpcji oraz wpływ temperatury, pH na efektywność usuwania jonów metali ciężkich z roztworu wodnego. Przedstawiono także, między innymi, metody i warunki hodowli mikroorganizmów, wyznaczania równowagi, kinetyki oraz dynamiki procesu bioadsorpcji.

W pierwszym etapie badań doświadczalnych wykonano:

- pomiary struktury porowatej stosowanych złożów bioadsorpcyjnych, metodą porozymetrii rtęciowej,
- modyfikację fizyczną i chemiczną biomasy *T. viride* hodowanej na dwóch rodzajach pożywki: agar (A) lub otręby pszenne (O). W efekcie uzyskano dwie formy biomasy modyfikowanej fizycznie: agarowa, TvAH i z otręb pszennych, TvOH oraz dwie formy biomasy modyfikowanej chemicznie: TvANa (agarowa) i TvONa (otręby pszenne),
- badania mające na celu wyznaczenie optymalnych wartości pH i temperatury procesu dla każdego układu pomiarowego.

Ustalono, że najwyższe wartości pojemności bioadsorpcyjnej Fe(III) uzyskano dla biomasy bioadsorbentów TvANa i TvOH.

Dalsze etapy badań wykonano na biomasach TvANa i TvOH, adsorbencie polimerowym oraz na mieszaninach złożów bioadsorpcyjnych TvANa i TvOH z adsorbentem polimerowym w stosunku wagowym 1:1.

W drugim etapie badań doświadczalnych wyznaczono izotermy równowagi bioadsorpcji dla wybranych układów pomiarowych. Przeprowadzono również dopasowanie najważniejszych równań izoterm równowagi do uzyskanych wyników pomiarowych.

Dane uzyskane z pomiarów izoterm równowagi bioadsorpcji umożliwiły określenie mechanizmu procesu bioadsorpcji na podstawie analizy FT-IR oraz obliczonych wartości parametrów termodynamicznych i średniej energii bioadsorpcji. Wyniki badania kinetyki wykazały, że dobre przewidywanie pojemności bioadsorpcyjnych uzyskuje się za pomocą modelu kinetycznego pseudo drugiego-rzędu.

Kolejnym etapem badań doświadczalnych była analiza dynamiki procesu w kolumnie bioadsorpcyjnej. Wyznaczono krzywe przebiega badanych złóż dla zmiennych parametrów procesu: stężenia na wlocie do kolumny ($C_{01}=0,01 \text{ g/dm}^3$, $C_{02}=0,05 \text{ g/dm}^3$, $C_{03}=0,1 \text{ g/dm}^3$), wysokości złoża w kolumnie ($h_{z1}=0,15 \text{ m}$, $h_{z2}=0,25 \text{ m}$, $h_{z3}=0,38 \text{ m}$), strumień przepływu roztworu wodnego Fe(III) ($\dot{V}_{01}=0,417 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$, $\dot{V}_{02}=1,39 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$, $\dot{V}_{03}=4,17 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$) oraz wymiarów kolumny bioadsorpcyjnej (kolumna I: $D = 0,03 \text{ m}$, $H = 0,50 \text{ m}$ i kolumna II: $D = 0,06 \text{ m}$, $H = 1,00 \text{ m}$).

Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono czasy przebiega złóż dla badanych układów oraz obliczono parametry charakterystyczne dynamiki procesu (czas formowania i przemieszczania się frontu bioadsorpcji, wysokość strefy wymywania masy oraz prędkości przemieszczania się frontu bioadsorpcji).

Znaczącym elementem pracy było wykonanie modelowania matematycznego procesu usuwania żelaza z roztworów wodnych. Opracowany model numeryczny umożliwia jego symulację, porównywanie wyników obliczeń z wynikami eksperymentalnymi oraz przewidywanie przebiegu procesu dla różnych parametrów wejściowych i złóż bioadsorpcyjnych, dla których nie wykonano badań doświadczalnych. Ma to istotne znaczenie przy projektowaniu kolumn bioadsorpcyjnych, dla innej skali procesu.

Na podstawie przeprowadzonych badań doświadczalnych statyki, kinetyki i dynamiki procesu bioadsorpcji oraz opracowanego modelu matematycznego wyciągnięto następujące wnioski:

- najlepsze warunki hodowli mikroorganizmów *T.viride* zapewnia tlenowa hodowla powierzchniowa na pożywce agarowej lub otrębach pszennych, okresowa w temperaturze 300 K i w środowisku kwaśnym pH 2,5,
- głównymi parametrami wpływającymi na efektywność usuwania Fe(III) są temperatura (wraz ze wzrostem temperatury wzrasta efektywność usuwania żelaza) oraz pH roztworu (dla każdego badanego układu pomiarowego optymalna wartość pH wynosi 2,0),

- w przypadku mikroorganizmu hodowanego na pożywce agarowej najwyższą efektywność usuwania jonów Fe(III) uzyskano za pomocą modyfikacji chemicznej 1 M roztworem NaOH, uzyskując biomasę TvANa,
- w przypadku mikroorganizmu hodowanego na otrębach pszennych najwyższą efektywność usuwania żelaza(III) uzyskano za pomocą modyfikacji fizycznej, przez suszenie w temperaturze 394 K, uzyskując biomasę TvOH,
- powierzchnie właściwe wybranych bioadsorbentów określono na podstawie wyników z porozymetrii rtęciowej: TvOH (11,7 m²/g), TvANa (6,6 m²/g); powierzchnia właściwa Amberlite IRC-748 wynosi 29,04 m²/g (karta charakterystyki),
- objętości właściwe wybranych bioadsorbentów (porozymetria rtęciowa) wynoszą: TvOH (0,243 dm³/g), TvANa (0,036 dm³/g); powierzchnia właściwa Amberlite IRC-748 wynosi 0,458 dm³/g (karta charakterystyki),
- najwyższe wartości pojemności adsorpcyjnej jonów Fe(III) uzyskano dla adsorbentu polimerowego Amberlite IRC-748, niższe wartości uzyskano dla mieszanin biomasy *T. viride* z Amberlite IRC-748, maksymalne wartości pojemności bioadsorpcyjnej Fe(III) na biomacie TvANa są około dwukrotnie niższe niż na Amberlite IRC-748,
- najlepsze dopasowanie równań izoterm równowagi do danych doświadczalnych, dla złoż bioadsorpcyjnych, uzyskano za pomocą trójparametrowych modeli równowagi (Koble-Corrigana, Redlicha-Petersona i Totha), średni błąd względny aproksymacji zawierał się w granicach $\delta=0,72 \div 3,03$ %,
- najlepsze dopasowanie izoterm równowagi do danych doświadczalnych dla złoża adsorbentu polimerowego Amberlite IRC-748 uzyskano za pomocą trójparametrowych izoterm równowagi (Koble-Corrigana, Totha i Redlicha-Petersona), średni błąd względny aproksymacji zawierał się w granicach $2,34 \div 2,94$ %,
- na podstawie analizy FT-IR wykazano, że w wiązaniu jonów Fe(III) na biomacie TvOH uczestniczą grupy amidowe i karboksylanowe ściany komórkowej,
- na podstawie analizy FT-IR wykazano, że w wiązaniu jonów Fe(III) na biomacie TvANa uczestniczą grupy karboksylanowe i CO ściany komórkowej,
- mechanizm procesu w oparciu o obliczone wartości termodynamiczne: brak spontaniczności procesu usuwania jonów żelaza(III) na biomacie TvANa

i $TvOH$ (dodatnia wartość ΔG°), wzrost spontaniczności procesu wraz ze wzrostem temperatury (malejąca wartość ΔG°), endotermiczność procesu (dodatnia wartość ΔH°),

- ze wzrostem temperatury wzrasta średnia wartość energii bioadsorpcji dla biomasy: $TvANa$ oraz $TvOH$ - główny mechanizm bioadsorpcji jonów $Fe(III)$ jest natury chemicznej; w przypadku mieszanek bioadsorbentów: biomasa $TvANa$ lub $TvOH$ i adsorbent polimerowy Amberlite IRC-748 - ze wzrostem temperatury maleje wpływ wiązań chemicznych na proces wiązania jonów $Fe(III)$ z roztworu wodnego; dla adsorbentu polimerowego Amberlite IRC-748 – obserwuje się niewielki wpływ temperatury na wartość średniej energii bioadsorpcji,
- w każdym badanym układzie bioadsorpcyjnym najlepiej dopasowującym się, do danych eksperymentalnych, równaniem kinetyki jest model pseudo drugiego-rzędu,
- podczas wykonywania badań dynamiki bioadsorpcji zaobserwowano nieznaczną zmianę temperatury podczas trwania procesu, wzdłuż wysokości kolumny,
- opracowany całościowy model matematyczny bioadsorpcji $Fe(II)$ z roztworu wodnego dobrze odwzorowuje uzyskane wartości doświadczalne; model ten stanowi podstawę do wykonywania symulacji projektowych badanego procesu, powiększenia skali w niewielkim zakresie ekstrapolacji jego parametrów.

Zaletą procesu bioadsorpcji $Fe(III)$ na nieożywionej biomacie grzyba pleśniowego *T. viride* jest jego konkurencyjność kosztowa, wynikająca z łatwości pozyskiwania tej biomasy w porównaniu z drogim adsorbentem polimerowym Amberlite IRC-748.

Wyniki badań wskazują jednoznacznie, że biomasa grzyba pleśniowego *T. viride* może być stosowana do efektywnego usuwania jonów $Fe(III)$ z zanieczyszczonych roztworów wodnych.

LITERATURA

- [1] W. Seńczuk, *Toksykologia współczesna*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, W-wa 2005
- [2] A. Kabata-Pendias, H. Pendias *Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym*, WG, W-wa 1979
- [3] A.H. Ullrich, M.W. Smith, *The biosorption process of sewage and waste treatment*, Sewage and Industrial Wastes 1951 **23** 1248-1253
- [4] Y.Chu, J. Zajic, *Biosorption isotherm for uranium recovery*, J Environ Eng Division 1976 **102** 1109-1111
- [5] A. Szmyt, J. Nastaj, *Charakterystyka biosorbentu Trichoderma viride w procesie biosorpcji jonów Fe(III) z roztworu wodnego*, Inżynieria i Aparatura Chemiczne 2010 **4** 1-2
- [6] H. Uzun, Y.K. Bayhan, Y. Kaya, A. Cakici, O.F. Algur, *Biosorption of lead (II) from aqueous solution by cone biomass of Pine sylvestris*, Desalination 2003 **154** 233-238
- [7] H. Seki, A. Suzuki, *Biosorption of Heavy Metal Ions to Brown Algae, Macrocyctis pyrifera, Kjellmaniella crassifolia, and Undaria pinnatifida*, J Colloid Inter Sci 1998 **206** 297-301
- [8] G. Byramoğlu, I. Tuzun, G. Celik, M. Yilmaz, M.Y. Arica, *Biosorption of mercury (II), cadmium (II) and lead (II) ions from aqueous system by microalgae Chlamydomonas reinhardtii immobilized in alginate beads*, Int J Miner Process. 2006 **81** 35-43
- [9] D. Feng, C. Aldrich, *Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga Ecklonia maxima*, Hydrometallurgy 2004 **73** 1-10
- [10] J.T. Matheickal, Q. Yu, *Biosorption of lead(II) and copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae*, Bioresource Technol 1999 **69** 223-229
- [11] R. Gong, Y. Ding, H. Liu, Q. Chen, Z. Liu, *Lead biosorption and desorption by intact and pretreated Spirulina maxima biomass*, Chemosphere 2005 **58** 125-130
- [12] V.J.P. Vilar, C.M.S. Botelho, R.A.R. Boaventura, *Influence of pH, ionic strength and temperature on lead biosorption by Gelidium and agar extraction algal waste*, Process Biochem 2005 **40** 3267-3275
- [13] T.A. Davis, B. Volesky, A. Mucci, *A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae*, Wat Res 2003 **37** 4311-4330
- [14] Y.S. Ho, G. McKay, *The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat*, Wat Res 2000 **34** 735-742
- [15] R. Han, J. Zhang, W. Zou, J. Shi, H. Liu, *Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff*, J Hazard Mater 2005 **B125** 266-271
- [16] Z. Xuan, Y. Tang, X. Li, Y. Liu, F. Luo, *Study on the equilibrium, kinetics and isotherm of biosorption of lead ions onto pretreated chemically modified orange peel*, Biochem Eng J 2006 **31** 160-164
- [17] E.-S.Z. El-Ashtoukhy, N.K. Amin, O. Abdelwahab, *Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent*, Desalination 2008 **223** 162-173

- [18] A. Kapoor, T. Viraraghavan, *Fungal biosorption — an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review*, Bioresource Technol 1995 **53** 195-206
- [19] T. Akar, S. Tunali, I. Kiran, *Botrytis cinerea as a new fungal biosorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions*, Biochem Eng J 2005 **25** 227-235
- [20] Y. Sag, D. Özer, T. Kutsal, *A comparative study of the biosorption of lead(II) ions to Z. ramigera and R. arrhizus*, Process Biochem 1995 **30** 169-174
- [21] R. Say, A. Denizli, M.Y. Arica, *Biosorption of cadmium(II), lead(II) and copper(II) with the filamentous fungus Phanerochaete chrysosporium*, Bioresource Technol 2001 **76** 67-70
- [22] M. Iqbal, R.G.J. Edyvean, *Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of Phanerochaete chrysosporium*, Min Eng 2004 **17** 217-223
- [23] Q. Li, S. Wu, G. Liu, X. Liao, X. Deng, D. Sun, Y. Hu, Y. Huang, *Simultaneous biosorption of cadmium (II) and lead (II) ions by pretreated biomass of Phanerochaete chrysosporium*, Sep Purif Technol 2004 **34** 135-142
- [24] S. Tunali, T. Akar, A.S. Özcan, I. Kiran, A. Özcan, *Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by Cephalosporium aphidicola*, Sep Purif Technol 2006 **47** 105-112
- [25] J.T. Matheickal, Q. Yu, *Biosorption of lead(II) from aqueous solutions by Phellinus Badius*, Min Eng 1997 **10** 947-957
- [26] Z. Zulfadhlu, M.D. Mashitah, S. Bhatia, *Heavy metals removal in fixed-bed column by the macro fungus Pycnoporus sanguineus*, Environ Pollut 2001 **112** 463-470
- [27] L. Svecova, M. Spanelova, M. Kubal, E. Guibal, *Cadmium, lead and mercury biosorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. I. Equilibrium studies*, Sep Purif Technol 2006 **52** 142-153
- [28] W. Jianlong, Z. Xinmin, D. Decai, Z. Ding, *Bioadsorption of lead(II) from aqueous solution by fungal biomass of Aspergillus niger*, J Biotechnol 2001 **87** 273-277
- [29] G. Yan, T. Viraraghavan, *Effect of pretreatment on the bioadsorption of heavy metals on Mucor rouxii*, Wat SA 2000 **26** 119-123
- [30] R. Han, H. Li, Y. Li, J. Zhang, H. Xiao, J. Shi, *Biosorption of copper and lead by waste beer yeast*, J Hazard Mater 2006 **B137** 1569-1576
- [31] Y. Göksungur, S. Üren, U. Güvenç, *Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass*, Bioresource Technol, 2005 **96** 103-109
- [32] Y. Lu, E. Wilkins, *Heavy metal removal by caustic-treated yeast immobilized in alginate*, J Hazard Mater 1996 **49** 165-179
- [33] J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, M.A. Ferro-Garcia, C. Moreno-Castilla, *Bioadsorption of Pb(II), Cd(II), and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions*, Carbon 2003 **41** 323-330
- [34] M. Tuzen, O.D. Uluozlu, C. Usta, M. Soylak, *Biosorption of copper(II), lead(II), iron(III) and cobalt(II) on Bacillus sphaericus-loaded Diaion SP-850 resin*, Anal Chim Acta 2007 **581** 241-246

- [35] P.R. Puranik, K.M. Paknikar, *Biosorption of lead and zinc from solutions using Streptovercillium cinnamoneum waste biomass*, J Biotechnol 1997 **55** 113-124
- [36] F. Veglió, F. Beolchini, A. Gasbarro, *Biosorption of toxic metals: an equilibrium study using free cells of Arthrobacter sp.*, Process Biochem 1997 **32** 99-105
- [37] J.S. Chang, R. Law, C.C. Chang, *Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of Pseudomonas aeruginosa PU21*, Wat Res 1997 **31** 1651-1658
- [38] J.S. Chang, J.C. Huang, C.C. Chang, T.J. Tarn, *Removal and recovery of lead fixed-bed biosorption with immobilized bacterial biomass*, Wat Sci Tech 1998 **38** 171-178
- [39] A. Selatnia, A. Boukazoula, N. Kechid, M.Z. Bakhti, A. Chergui, Y. Kerchich, *Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead Streptomyces rimosus biomass*, Biochem Eng J 2004 **19** 127-135
- [40] A.H. Hawari, C.N. Mulligan, *Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass*, Bioresource Technol 2006 **97** 692-700
- [41] E. Valdman, L. Erijman, F.L.P. Pessoa, S.G.F. Leite, *Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass Sargassum sp.*, Process Biochem 2001 **36** 869-873
- [42] F. Kargi, S. Cikla, *Biosorption of zinc (II) ions onto powdered waste sludge (PWS): Kinetics and isotherms*, Enzyme Microb Tech 2006 **38** 705-710
- [43] A.S. Özcan, S. Tunali, T. Akar, A. Özcan, *Biosorption of lead (II) ions onto waste biomass of Phaseolus vulgaris L.: estimation of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters*, Desalination 2009 **244** 188-198
- [44] N. Yoshida, R. Ikeda, T. Okuno, *Identification and characterization of heavy metal-resistant unicellular alga isolated from soil and its potential for phytoremediation*, Bioresource Technol 2006 **97** 1843-1849
- [45] J. Nastaj, A. Hnat, *Bioadsorpcja jonów ołowiu na wybranych złożach bioadsorbentów. Studia literaturowe*, Przemysł Chemiczny, 2008 **87** 844-849
- [46] N.B. Omar, M.L. Merroun, J.M.A. Peñalver, M.T. Gonzalez Muñoz, *Comparative heavy metal biosorption study of brewery yeast and Myxococcus xanthus biomass*, Chemosphere 1997 **35** 2277-2283
- [47] M. Mukhopadhyay, S.B. Noronha, G.K. Suraihkumar, *Copper biosorption in a column of pretreated Aspergillus niger biomass*, Chem Eng J 2008 **144** 386-390
- [48] R. Nadeem, M.A. Hanif, F. Shaheen, S. Perveen, M.N. Zafar, T. Iqbal, *Physical and chemical modification of distillery sludge for Pb (II) biosorption*, J Hazard Mater 2008 **150** 335-342
- [49] W. Jianlong, *Biosorption of copper (II) by chemically modified biomass of Saccharomyces cerevisiae*, Process Biochem 2002 **37** 847-850
- [50] L. Yang, J.P. Chen, *Biosorption of hexavalent chromium onto raw and chemically modified Sargassum sp.*, Bioresource Technol 2008 **99** 297-307

- [51] M.A. Martin-Lara, F. Pagnanelli, S. Mainelli, M. Calero, L. Toro, *Chemical treatment of olive pomace: Effect on acid-basic properties and metal biosorption capacity*, J Hazard Mater 2008 **156** 448-457
- [52] V.K. Gupta, A.K. Shrivastava, N. Jain, *Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by green algae Spirogyra species*, Wat Res 2001 **35** 4079-4085
- [53] T. Srinath, T. Verma, P.W. Ramteke, S.K. Garg, *Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria*, Chemosphere 2002 **48** 427-435
- [54] X.C. Chen, Y.P. Wang, Q. Lin, J.Y. Shi, W.X. Wu, Y.X. Chen, *Biosorption of copper (II) and zinc (II) from aqueous solution by Pseudomonas putida CZ1*, Colloid Surface B 2005 **46** 101-107
- [55] B.Y. Chen, V.P. Utgikar, S.M. Harmon, H.H. Tabak, D.F. Bishop, R. Govind, *Studies on biosorption of zinc (II) and copper (II) on Desulfovibrio desulfuricans*, Inter Biodeterioration and Biodegradation 2000 **46** 11-18
- [56] N. Goyal, S.C. Jain, U.C. Banerjee, *Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals*, Adv Environ Res 2003 **7** 311-319
- [57] N. Mameri, N. Boudries, L. Addour, D. Belhocine, H. Lounici, *Batch zinc biosorption by a bacterial nonliving Streptomyces rimosus biomass*, Wat Res 1999 **33** 1347-1354
- [58] A. Sari, M. Tuzen, *Biosorption of As (III) and As (V) from aqueous solution by macrofungus (Inonotus hispidus) biomass: equilibrium and kinetic studies*, J Hazard Mater 2009 **164** 1372-1378
- [59] R.S. Prakasham, J.S. Merrie, R. Sheela, N. Saswathi, S.V. Ramakrishna, *Biosorption of chromium VI by free and immobilized Rhizopus arrhizus*, Environ Pollut 1999 **104** 421-427
- [60] S. Tunali, I. Kiran, T. Akar, *Chromium (VI) biosorption characteristics of Neurospora crassa fungal biomass*, Min Eng 2005 **18** 681-689
- [61] Z. Aksu, H. Gülen, *Binary biosorption of iron (III) and iron (III)-cyanide complex ions on Rhizopus arrhizus: modeling of synergistic interaction*, Process Biochem 2002 **38** 161-173
- [62] N. Sağlam, R. Say, A. Denizli, S. Patir, M.Y. Arica, *Biosorption of inorganic mercury and alkylmercury species on to Phanerochaete chrysosporium mycelium*, Process Biochem 1999 **34** 725-730
- [63] E. Oguz, *Adsorption characteristic and the kinetics of the Cr (VI) on the Thuja orientalis*, Colloid Surface A 2005 **252** 121-128
- [64] R. Han, J. Zhang, W. Zou, H. Xiao, J. Shi, H. Liu, *Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column*, J Hazard Mater 2006 **B133** 262-268
- [65] Y. Liu, X. Chang, Y. Guo, S. Meng, *Biosorption and preconcentration of lead and cadmium on waste Chinese herb Pang Da Hai*, J Hazard Mater 2006 **B135** 389-394
- [66] K. Vijayaraghavan, K. Palanivelu, M. Velan, *Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles*, Bioresource Technol 2006 **97** 1411-1419

- [67] Dz.U.2006Nr.137poz.984 Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu Ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla Środowiska wodnego
- [68] Dz.U.2007Nr.61poz.417 Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie, jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi
- [69] L. Velasquez, J. Dussan, *Biosorption and bioaccumulation of heavy metals on dead and living biomass of Bacillus Sphaericus*, J Hazard Mater 2009 **167** 713-716
- [70] E. Klimiuk, M. Łebkowska, *Biotechnologia w ochronie środowiska*, PWN, W-wa, 2004
- [71] K.W. Szewczyk, *Technologia biochemiczna*, WPW, W-wa, 1995
- [72] G.H. Pino, L.M. Souze de Mesquita, M.L. Torem, G.A.S. Pinto, *Biosorption of cadmium by green coconut shell powder*, Min Eng 2006 **19** 380-387
- [73] P.A. Marques, H.M. Pinheiro, J.A. Teixeira, M.F. Rosa, *Removal efficiency of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ by waste brewery biomass: pH and cation association effects*, Desalination 1999 **124** 137-144
- [74] Z. Aksu, A. Calik, A.Y. Dursun, Z. Demircan, *Biosorption of iron (III)-cyanide complex anions to Rhizopus arrhizus: application of adsorption isotherms*, Process Biochem 1999 **34** 483-491
- [75] Z. Aksu, *Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by C. Vulgaris in a batch system: effect of temperature*, Sep Purif Technol 2001 **21** 285-294
- [76] S.M. Siegel, M. Galun, B.Z. Siegel, *Filamentous fungi as metal bioadsorbents: a review*, Water Air and Soil Poll 1990 **53** 335-344
- [77] W.J.H. Kunicki-Goldfinger, *Życie bakterii*, PWN, W-wa, 1998
- [78] Z. Libudzisz, K. Kowal, *Mikrobiologia techniczna*, WPŁ, Łódź, 2000
- [79] W. Bednarski, A. Reys, *Biotechnologia żywności*, WNT, W-wa, 2003
- [80] H. G. Schlegel, *Mikrobiologia ogólna*, PWN, W-wa, 2000
- [81] W. Lo, H. Chua, K.H. Lam, S.P. Bi, *A comparative investigation on the biosorption of lead by Filamentous fungal biomass*, Chemosphere 1999 **39** 2723-2736
- [82] J.M. Berg, J.L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemia*, PWN, W-wa 2007
- [83] J. Krzaczkowski, *Podstawy biochemii*, WNT W-wa 2004
- [84] Z. Jóźwiak, G. Bartosz, *Biofizyka. Wybrane zagadnienia wraz z ćwiczeniami*, PWN, W-wa 2005
- [85] G.M. Gadd, *Heavy metals accumulation by bacteria and other microorganism*, Esperientia 1990 **46** 834-840
- [86] G.M. Gadd, *The uptake of heavy metals by fungi and yeast: the chemistry and physiology of the process and application for biotechnology*, In: Immobilization of Ions by biosorption, Chichester 1986
- [87] G.M. Gadd, C. White, *Microbial treatment of metal pollution - a working biotechnology*, Trends in Biotechnol 1993 **11** 353-359
- [88] B. Volesky, *Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century*, Hydrometallurgy 2001 **59** 203-216

- [89] H.D. Kamaruddin, W.J. Koros, *Some observations about the application of Fick's first law for membrane separation of multicomponent mixtures*, J Membrane Sci 1997 **135** 147-159
- [90] T. Ujihara, K. Fujiwara, G. Sazaki, N. Usami, K. Nakajima, *New method for measurement of interdiffusion coefficient in high temperature solutions based on Fick's first law*, J Cryst Growth 2002 **241** 387-394
- [91] M. Serwiński, *Zasady Inżynierii Chemicznej*, WNT, W-wa, 1971
- [92] R. Zarzycki, *Wymiana ciepła i ruch masy w inżynierii środowiska*, WNT, W-wa 2005
- [93] G.M. Gadd, A.J. Griffiths, *Microorganisms and Heavy Metal Toxicity*, Microbial Ecology 1978 **4** 303-317
- [94] J. Wase, Ch. Forster, *Biosorbents for metal ions*, CRC Press, Londyn 1997
- [95] R.J.E. Martins, R. Pardo, R.A.R. Boaventura, *Cadmium(II) and zinc(II) adsorption by the aquatic moss Fontinalis antipyretica: effect of temperature, pH and water hardness*, Wat Res 2004 **38** 693-699
- [96] J. Wang, C. Chen, *Biosorption of heavy metals by Saccharomyces cerevisiae: A review*, Biotechnol Adv 2006 **24** 427-451
- [97] G. Ozdemir, N. Ceyhan, T. Ozturk, F. Akirmak, T. Cosar, *Biosorption of chromium (VI), cadmium (II) and copper (II) by Pantoea sp. TEM 18*, Chem Eng J 2004 **102** 249-253
- [98] M.Y. Arica, Y. Kaçar, Ö. Genç, *Entrapment of white-rot fungus Trametes versicolor in Ca-alginate beads: preparation and biosorption kinetic analysis for cadmium removal from an aqueous solution*, Bioresource Technol 2001 **80** 121-129
- [99] M.Y. Arica, G. Bayramoğlu, *Cr (VI) biosorption from aqueous solutions using free and immobilized biomass of Lentinus sajor-caju: preparation and kinetic characterization*, Colloid Surface A 2005 **253** 203-211
- [100] C.C.V. Cruz, A.C.A. da Costa, C.A. Henriques, A.S. Luna, *Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead Sargassum sp. biomass*, Bioresource Technol 2004 **91** 249-257
- [101] L.N.L. Vianna, M.C. Andrade, J. R. Nicoli, *Screening of waste biomass from Saccharomyces cerevisiae, Aspergillus oryzae and Bacillus lentus fermentations for removal of Cu, Zn and Cd by biosorption*, World J Microb Biot 2000 **16** 437-440
- [102] K.K. Krishnani, X. Meng, C. Christodoulatos, V.M. Boddu, *Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk*, J Hazard Mater 2008 **153** 1222-1234
- [103] Y.P. Kumar, P. King, V.S.R.K. Prasad, *Comparison for adsorption modeling of copper and zinc from aqueous solution by Ulva fasciata sp.*, J Hazard Mater 2006 **B137** 1246-1251
- [104] Z. Al-Qodah, *Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated sludge*, Desalination 2006 **196** 164-176
- [105] N. Rangsayatorn, P. Pokethitiyook, E.S. Upatham, G.R. Lanza, *Cadmium biosorption by cells of Spirulina platensis TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel*, Environ Int 2004 **30** 57-63

- [106] C. Jeon, J.Y. Park, Y.J. Yoo, *Characteristic of metal removal using carboxylated alginic acid*, *Wat Res* 2002 **36** 1814-1824
- [107] R. Han, J. Zhang, P. Han, Y. Wang, Z. Zhao, M. Tang, *Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite*, *Chem Eng J* 2009 **145** 496-504
- [108] A. Rathinam, B. Maharshi, S.K. Janardhanan, R.R. Jonnalagadda, B.U. Nair, *Biosorption of cadmium metal ion from simulated wastewaters using *Hypnea valentiae* biomass: A kinetic and thermodynamic study*, *Bioresource Technol* 2010 **101** 1466-1470
- [109] J. Romero-González, J.R. Perata-Videa, E. Rodríguez, S.L. Ramirez, *Determination of thermodynamic parameters of Cr (VI) adsorption from aqueous solution onto *Agave lechuguilla* biomass*, *J Chem Thermody* 2005 **37** 343-347
- [110] D.P. Rodda, B.B. Johnson, J.D. Wells, *Modeling the effect of temperature on adsorption of lead (II) and zinc (II) onto Goethite at constant pH*, *J Colloid Interf Sci* 1996 **184** 365-377
- [111] B. Benguella, H. Benaissa, *Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies*, *Wat Res* 2002 **36** 2463-2474
- [112] S. Al-Asheh, Z. Duvnjak, *Adsorption of copper and chromium by *Aspergillus carbonarius**, *Biotechnol Progr* 1995 **11** 638-642
- [113] A. Özer, D. Özer, *Comparative study of the biosorption of Pb (II), Ni (II) and Cr (VI) ions onto *S. Cerevisiae*: determination of biosorption heats*, *J Hazard Mater* 2003 **B100** 219-229
- [114] M.I. Kefala, A.I. Zuboulis, K.A. Matis, *Biosorption of cadmium ions by *Actinomyces* and separation by flotation*, *Environ Pollut* 1999 **104** 283-293
- [115] S. Dahiya, R.M. Tripathi, A.G. Hegde, *Biosorption of heavy metals and radionuclide from aqueous solutions by pre-treated arca shell biomass*, *J Hazard Mater* 2008 **150** 376-386
- [116] Y.S. Ho, A.E. Ofomaja, *Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut copra meal as biosorbent*, *Biochem Eng J* 2006 **30** 117-123
- [117] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, M. Dundar, *Adsorption of chromium (VI) on pomace - an olive oil industry waste: batch and column studies*, *J Hazard Mater* 2006 **B138** 142-151
- [118] N.A. Adesola Babarinde, O.O. Oyesiku, J. Oyebamiji Babalola, J.O. Olatunji, *Isothermal and thermodynamic studies of biosorption of zinc (II) ions by *Calymperes erosum**, *J Applied Sci Res* 2008 **4** 716-721
- [119] M. Chabani, A. Amrane, A. Bensmiali, *Kinetic modeling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin*, *Chem Eng J* 2006 **125** 111-117
- [120] K. Kadirvelu, J. Goel, *Ion exchange and inorganic adsorption*, Centre for Fre, Explosives and Environmental Safety Timarpus 2005
- [121] R.A.K. Rao, M.A. Khan, *Biosorption of bivalent metal ions from aqueous solution by an agricultural waste: Kinetics, thermodynamics and environmental effects*, *Colloid Surface A* 2009 **332** 121-128
- [122] R. Zarzycki, M. Imbierowicz, M. Stelmachowski, *Wprowadzenie do inżynierii i ochrony środowiska*, Tom 2, WNT, W-wa, 2007

- [123] H.D.B. Jenkis, *Chemical Thermodynamics at a Glance*, Blackwell Publishing, 2008
- [124] C. Long, A.M. Li, D.B. Hu, F.Q. Liu, Q.X. Zhang, *Description of adsorption equilibrium of PAHs on hypercrosslinked polymeric adsorbent using Polanyi potential theory*, *Sci China Series B* 2008 **51** 586-592
- [125] S.M. Hasany, M.H. Chaudhary, *Sorption potential of Haro River Sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution*, *Appl Radiat Isot* 1996 **47** 467-471
- [126] A. Benhammou, A. Yaacoubi, L. Nibou, B. Tanouti, *Adsorption of metal ions onto Moroccan stevensite: kinetic and isotherm studies*, *J Colloid Interf Sci* 2005 **282** 320-326
- [127] M.F. Sawalha, J.R. Peralta-Videa, J. Romero-González, M. Duarte-Gardea, J.L. Gardea-Torresdey, *Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II) and Zn(II) by leaves fo saltbush (Atriplex canescens)*, *J Chem Thermod* 2007 **39** 488-492
- [128] Z. Libudzisz, K. Kowal, Z. Żakowska, *Mikrobiologia techniczna. Mikroorganizmy i środowiska ich występowania*, Tom 1, PWN, W-wa, 2007
- [129] J. Paluch, *Podstawy mikrobiologii przemysłowej*, WNT, W-wa, 1972
- [130] W. Bednarski, J. Fiedurka, *Podstawy biotechnologii przemysłowej*, WNT, W-wa, 1975
- [131] M.L. Paderewski, *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*, WNT, W-wa, 1999
- [132] J. Ościk, *Adsorpcja*, PWN, W-wa, 1973
- [133] J. Febrianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso, Y.-H. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, *Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies*, *J Hazard Mater* 2009 **162** 616-645
- [134] Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andres, P. Le Cloirec, *Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies*, *Environ Sci Technol* 2002 **36** 2067-2073
- [135] Y. Yalçinkaya, L. Soysal, A. Denizli, M.Y. Arica, S. Bektaş, Ö. Grenç, *Biosorption of cadmium from aquatic system by carboxymethylcellulose and immobilized Trametes versicolor*, *Hydrometallurgy* 2002 **63** 31-40
- [136] M.A. Al-Ghouti, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad, *The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth*, *J Environ Manag* 2003 **69** 229-238
- [137] S.J. Allen, G. Mckay, J.F. Porter, *Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems*, *J Colloid Inter Sci* 2004 **280** 322-333
- [138] Z. Sarbak, *Adsorpcja i adsorbenty*, WNU, Poznań, 2000
- [139] K. Vijayaraghavan, T.V.N. Padmesh, K. Palanivelu, M. Velan, *Biosorption of nickel (II) ions onto Sargassum wightii: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models*, *J Hazard Mater* 2006 **B133** 304-308
- [140] Y.P. Kumar, P. King, V.S.R.K. Prasad, *Equilibrium and kinetic a studies for the biosorption system of copper (II) ion from aqueous solution using Tectona grandis L.F. leaves powder*, *J Hazard Mater* 2006 **B137** 1211-1217

- [141] M. Chutkowski, R. Petrus, J. Warchoł, P. Koszelnik, *Równowaga sorpcji w procesach usuwania jonów metali ciężkich ze środowiska wodnego. Weryfikacja statystyczna modeli matematycznych*, Przemysł Chemiczny 2008 **87/5** 436-438
- [142] P. Lodeiro, B. Cordero, J.L. Barriada, R. Herrero, M.E. Sastre de Vicente, *Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae*, Bioresource Technol 2005 **96** 1796-1803
- [143] R. Gawroński, *Procesy oczyszczania cieczy*, W-wa 1999
- [144] D.D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibrium and kinetic, series on chemical engineering*, Imperial College Press, Vol. 2, London, 1998
- [145] O.S. Lawal, A.R. Sanni, I.A. Ajayi, O.O. Rabi, *Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead (II) ions onto the seed husk of Calophyllum inophyllum*, J Hazard Mater 2010 **177** 829-835
- [146] T. Akar, M. Divriklioglu, *Biosorption applications of modified fungal biomass for decolorization of Reactive Red 2 contaminated solutions: Batch and dynamic flow mode studies*, Bioresource Technol 2010 **101** 7271-7177;
- [147] A. Tassist, H. Lounici, N. Abdi, N. Mameri, *Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on aluminum biosorption by a mycelial biomass (Streptomyces rimosus)*, J Hazard Mater 2010 **183** 35-43
- [148] R. Koch, A. Koziół, *Dyfuzyjno-ciepłny rozdział substancji*, WNT, W-wa 1994
- [149] J.F. Malina, F.G. Pohland, *Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal*, CRC Press, 1992
- [150] K. Vijayaraghavan, Y.S. Yun, *Bacterial biosorbents and biosorption*, Biotechnol Adv 2008 **26** 266-291
- [151] K. Naddafi, R. Nabizadeh, R. Saeedi, A.H. Mahvi, F. Vaezi, K. Yaghmaeian, A. Ghasri, S. Nazmara, *Biosorption of lead (II) and cadmium (II) by protonated Sargassum glaucescens biomass in a continuous packed bed column*, J Hazard Mater 2007 **147** 785
- [152] A. Szmyt, J. Nastaj, *Dynamics of iron ion adsorption from water solution onto polymeric adsorbent Amberlite IRC-748*, CHISA, 28 August–1 September 2010, Prague, Czech Republic 2010, P3.232, SN: 1728
- [153] A.N. Płanowski, W.M. Ramm, S.Z. Kagan, *Procesy i aparaty w technologii chemicznej*, WNT, W-wa, 1974
- [154] F.P. de França, A.P.M. Tavares, A.C.A. da Costa, *Calcium interference with continuous biosorption of zinc by Sargassum sp. (Phaeophyceae) in tubular laboratory reactors*, Bioresource Technol 2002 **83** 159-163
- [155] M. M. Figueira, B. Volesky, K. Azarian, and V. S. T. Ciminelli, *Biosorption Column Performance with a Metal Mixture*, Environ Sci Technol 2000 **34** 4320-4326
- [156] J. Warych, *Aparatura chemiczna i procesowa*, OWPW, W-wa 2004
- [157] R. Hjorth, *Expanded bed adsorption: elution in expanded bed mode*, Bioseparation 1999 **8** 1-9
- [158] B. Mittiasson, *Expanded bed chromatography*, Kluwer Acad Publish 1999
- [159] K.H. Chu, *Improved fixed bed models for metal biosorption*, Chem Eng J 2004 **97** 233-239

- [160] J. Namieśnik, W. Chrzanowski, P. Szpinek, *Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym*, CEEAM, Gdańsk 2003, 631-653
- [161] J.P. Chen, L. Wangm S.W. Zou, *Determination of lead biosorption properties by experimental and modeling simularion study*, Chem Eng J 2007 **131** 209-215
- [162] B. Volesky, J. Weber, J.M. Park, *Continuous-flow metal biosorption In a regenerable Sargassum column*, Wat Res 2003 **37** 297-306
- [163] J. Romero-Gonzalez, I. Cano-Rodriguez, J.C. Walton, J.R. Peralta-Videa, E. Rodriguex, J.L. Gardea-Torresdey, *A model to describe the adsorption and reduction of Cr (VI) from an aqueous by Agave Lechuguilla biomass*, Revista Mexicana de Ingenieria Quimica 2005 **4** 261-272
- [164] Material Safety Data Sheet and Product Data Sheet: Amberlite IRC-748, Rohm&Haas Company, 2006.
- [165] M.V. Dinu, E.S. Dragan *Heavy metals adsorption on some iminodiacetate chelating resins as a function of the adsorption parameters*, Reactive and Functional Polymers 2008 **68** 1346-1354
- [166] Kielcev N.W., *Inżynieria Chemiczna*, WNT W-wa 1980
- [167] Karta charakterystyki substancji chemicznej
- [168] A.I. Vogel, *Preparatyka organiczna*, WNT W-wa 2006
- [169] Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, David J. Kiemle *Spectrometric Identification of organic compounds*, John Wiley & sons 2005
- [170] S. Tunali, I. Kiran, T. Akar *Chromium (VI) biosorption characteristics of Neurospora crassa fungal biomass*, Min Eng 2005 **18** 681-689;
- [171] S. Tunali, T. Akar, A.S. Özcan, I. Kiran, A. Özcan *Equilibrium and kinetics of biosorption of lead (II) from aqueous solution by Cephalosporium aphidicola*, Sep Purif Technol 2006 **47** 105-112
- [172] A. Hatzikioseyan, M. Tsezos, F. Mavitum, *Application of simplified equilibrium models in simulating experimental breakthrough curves form fixed bed biosorption reactors*, Hydrometallurgy 2001 **59** 395-406
- [173] T.S. Singh, K.K. Pant, *Experimental and modelling studies on fixed bed adsorption of As (III) ions from aqueous solution*, Sep Purif Technol 2006 **48** 288-296
- [174] H. Chang, X.G. Yuan, H. Tian, A.W. Zeng *Experimental and prediction of breakthrough curves fir packed bed adsorption of water vapor on cornmeal*, Chem Eng Process 2006 **45** 747-754;
- [175] J. Tantet, M. Eic, R. Desai, *Breakthrough study of the adsorption and separation of sulfur dioxide from wet gas using hydrophobic zeolites*, Gas Sep Purif 1995 **9** 213-220
- [176] Y.A. Alhamed *Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removla using activated carbon from dates' stones*, J Hazard Mater 2009 **170** 763-770
- [177] M. Anouti, J. Jacquemin, D. Lemordant *Transport properties of protic ionic liquids, pute and in aqueous solutions: Effects of the anion and cation structure*, Fluid Phase Equilibria 2010 **297** 13-22
- [178] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill, New York 2001 **11** 21-23

- [179] A. Gupta, V. Gaur, N. Verma, *Breakthrough analysis for adsorption of sulfur-dioxide over zeolites*, Chem Eng Process 2004 **43** 9-22
- [180] G. Rexwinkel, J. T. A. M. Berkhout, A. B. M. Heesink *Adsorption of chlorinated hydrocarbons from aqueous solutions by wetted and non-wetted synthetic sorbents: dynamics*, Chem Eng Sc 2003 **58** 1301-1314
- [181] K. Hall, L.C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen *Pore- and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions*, Department of Chemi Eng, Unisersity of California 1966 **5** 212-223
- [182] P. Li, G. Xiu, A.E. Rodrigues *A 3-zone model for protein adsorption kinetics in expanded beds*, Chem Eng Sci 2004 **59** 3837-3847
- [183] Karau A., Benken C., Thömmes J., Kula M-R., *The influence of particle size distribution and operating conditions on the adsorption performance in fluidized beds*, Biotechnol Bioeng 1997 **55** 54-64
- [184] Cutlip M. B., Shacham M., *Problem solving in chemical engineering with numerical method*, Prentice Hall Inc., New Jersey, 1999