

**ANALIZA MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA
ZEOLITÓW SYNTETYCZNYCH
Z POPIOŁÓW LOTNYCH
W PROCESACH OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW**

(rozprawa doktorska)

mgr inż. Beata Anna Winczaszek

Promotor: prof. dr hab. inż. Wojciech Adamski

Wrocław, 2006

Spis treści

ROZDZIAŁ 1	WPROWADZENIE.....	4
ROZDZIAŁ 2	CZEŚĆ PRZEGLĄDOWA.....	9
2.1	METALE CIĘŻKIE.....	9
2.1.1	<i>Właściwości i zastosowanie wybranych metali</i>	<i>9</i>
2.1.2	<i>Dopuszczalne stężenia metali w ściekach.....</i>	<i>10</i>
2.1.3	<i>Wpływ metali na organizmy żywe</i>	<i>12</i>
2.2	ADSORPCJA.....	14
2.2.1	<i>Kinetyka adsorpcji</i>	<i>14</i>
2.2.2	<i>Statyka adsorpcji.....</i>	<i>15</i>
2.2.3	<i>Dynamika adsorpcji</i>	<i>19</i>
2.3	MATERIAŁY SORPCYJNE	20
2.4	ZEOLITY NATURALNE I SYNTETYCZNE.....	23
2.4.1	<i>Struktura i własności.....</i>	<i>23</i>
2.4.2	<i>Zastosowanie zeolitów.....</i>	<i>34</i>
2.5	METODY WYTWARZANIA ZEOLITÓW SYNTETYCZNYCH	42
2.5.1	<i>Hydrotermiczna synteza zeolitów z popiołów lotnych.....</i>	<i>43</i>
ROZDZIAŁ 3	CZEŚĆ BADAWCZA	49
3.1	CEL I ZAKRES PRACY	49
3.2	OZNACZENIA I APARATURA	50
3.3	BADANIE WŁASNOŚCI POPIOŁU DO SYNTEZY ZEOLITÓW	53
3.4	SYNTEZA ZEOLITÓW Z POPIOŁÓW LOTNYCH	62
3.5	BADANIE WŁASNOŚCI ZEOLITÓW SYNTETYCZNYCH Z POPIOŁÓW LOTNYCH.....	65
3.6	BADANIA WSTĘPNE NAD ZASTOSOWANIEM ZEOLITÓW DO USUWANIA METALI ZE ŚCIEKÓW	80
3.6.1	<i>Metodyka badań</i>	<i>80</i>
3.6.2	<i>Wyniki badań.....</i>	<i>83</i>
3.6.3	<i>Dyskusja wyników</i>	<i>92</i>
3.7	KINETYKA USUWANIA METALI NA ZEOLITACH SYNTETYCZNYCH	95
3.7.1	<i>Metodyka badań</i>	<i>95</i>
3.7.2	<i>Wyniki badań.....</i>	<i>96</i>
3.7.3	<i>Omówienie wyników.....</i>	<i>106</i>
3.7.4	<i>Wnioski.....</i>	<i>125</i>
3.8	BADANIE MECHANIZMU PROCESU USUWANIA METALI Z ROZTWORÓW WODNYCH.....	127

3.8.1	<i>Metodyka badań</i>	127
3.8.2	<i>Wyniki badań</i>	128
3.8.3	<i>Omówienie wyników</i>	130
3.9	BADANIE USUWANIA METALI ZE ŚCIEKÓW O SKŁADZIE RZECZYWISTYM	138
3.9.1	<i>Metodyka badań</i>	139
3.9.2	<i>Wyniki badań</i>	140
3.9.3	<i>Omówienie wyników</i>	141
3.10	BADANIE MOŻLIWOŚCI ZAGOSPODAROWANIA ZUŻYTYCH ZEOLITÓW SYNTETYCZNYCH.....	142
3.10.1	<i>Metodyka badań</i>	142
3.10.2	<i>Wyniki badań</i>	143
3.10.3	<i>Omówienie wyników</i>	144
ROZDZIAŁ 4	PODSUMOWANIE PRACY	147
ROZDZIAŁ 5	WNIOSKI KOŃCOWE	151

Rozdział 1

Wprowadzenie

Rozwój cywilizacyjny skutkuje zwiększającym się zanieczyszczeniem środowiska, w tym wód powierzchniowych i podziemnych. Zanieczyszczenia antropogeniczne trafiające do wód naturalnych to przede wszystkim: substancje powierzchniowo czynne, fenole, alkohole, pestycydy oraz komponenty nawozów sztucznych, związki ropopochodne, węglowodory aromatyczne, chlorowane związki organiczne i metale ciężkie. Wśród źródeł zanieczyszczenia wód naturalnych najistotniejsze to: ścieki bytowo-gospodarcze, spływy powierzchniowe z terenów rolniczych, spływy z dróg, opady atmosferyczne.

Wody naturalne cechuje zmienny skład chemiczny, na który wpływa szereg czynników, jak warunki geologiczne (budowa podłoża i topografia terenu, przebieg erozji podłoża), warunki atmosferyczne, przebieg procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych w środowisku wodnym, zanieczyszczenie innych komponentów środowiska oraz sposób wykorzystania samych wód oraz zlewni. Jednym z najpoważniejszych z punktu widzenia ochrony środowiska zanieczyszczeń antropogenicznych są metale ciężkie. Najczęściej emitowane do środowiska to: ołów, kadm, miedź, żelazo, nikiel, cynk, rtęć i arsen. Ilość metali krążących w łańcuchach troficznych stale wzrasta, a są one toksyczne dla wszystkich organizmów [74].

Metale ciężkie i pierwiastki radioaktywne są obecne w naturalnych wodach powierzchniowych i podziemnych. Postać, w jakiej występują w wodach jest funkcją ich stężenia, zawartości tlenu rozpuszczonego, odczynu, twardości węglanowej wody oraz obecności substancji organicznych. Naturalnym źródłem metali są przede wszystkim zjawiska hydrolytycznego rozpuszczania minerałów i ługowania skał osadowych. Dominującym źródłem metali ciężkich w wodach naturalnych są jednakże zanieczyszczenia antropogeniczne, zwłaszcza ścieki przemysłowe. Największy udział mają tu: przemysł metalurgiczny, wydobywczy, elektrotechniczny i chemiczny.

Usuwanie metali ze ścieków przemysłowych jest istotnym sposobem zapobiegania zanieczyszczeniu całego środowiska metalami ciężkimi. Wynika to z faktu, iż ze środowiska wodnego następuje migracja do gleb, a dalej pobieranie przez rośliny, kumulowanie w tkankach i ostatecznie wprowadzanie do łańcuchów troficznych. Pierwiastki najłatwiej ku-

mulujące się w biomasie to: kadm, cynk, ołów, miedź, nikiel, fluor, tor i uran. Ich kumulacja w organizmach skutkuje zaburzeniami metabolizmu, zmniejszeniem wydolności organizmu, osłabieniem i zaburzeniem procesów immunologicznych i enzymatycznych. W skrajnych przypadkach powoduje śmierć.

Aktualnie istotnym wyzwaniem w ochronie środowiska stała się także racjonalizacja gospodarki wodno-ściekowej i odpadowej. Między innymi poszukuje się możliwości wykorzystania odpadów przemysłowych. W Polsce wykorzystuje się obecnie około połowy odpadów przemysłowych, podczas gdy w krajach wysoko uprzemysłowionych zagospodarowanych jest około 80% tych odpadów [42].

Jednym z przykładów jest gospodarcze wykorzystanie odpadów ze spalania węgla. Nieorganiczne pozostałości ze spalania węgla (ang.: CCP- coal combustion products) to głównie popiół lotny, popiół, szłaga, odpady z odsiarczania. Pewna ilość znajduje zastosowanie w produkcji materiałów budowlanych lub w budowie dróg. Spora część pozostaje jednakże niewykorzystana. W Polsce wykorzystanie popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego wynosi około 66%, a z brunatnego- 10%. Spośród 62 elektrowni i elektrociepłowni w Polsce, 50 zapewnia zagospodarowanie powstających popiołów i żużli [42]. Zastosowanie popiołów lotnych jest ekonomicznie uzasadnione. Szacuje się, że zastosowanie tony popiołu zamiast tony cementu pozwala na zaoszczędzenie baryłki ropy [6].

Europejska norma EN 450 (polski odpowiednik PN-EN 450-1:2005 (U)), podaje przedstawioną poniżej definicję popiołu lotnego.

POPIÓŁ LOTNY TO DROBNOZIARNISTY PROSZEK, ZŁOŻONY GŁÓWNIEMIE ZE SFERYCZNYCH CZĄSTEK SZKŁA, POWSTAJĄCY W TRAKCIE SPALANIA SPROSZKOWANEGO/MIAŁKIEGO WĘGLA.

POPIÓŁ LOTNY WYKAZUJE WŁAŚCIWOŚCI PUCULANOWE I SKŁADA SIĘ PRZED EWszystkimi z SiO_2 ORAZ Al_2O_3 . GROMADZONY JEST PRZEZ ELEKTROSTATYCZNE LUB MECHANICZNE STRĄCANIE [68].

Według danych amerykańskich w 1998 roku powstało 74,9 mln ton CCP (60% to popioły lotne), natomiast w Europie w 1999 r.: 55 mln ton (70% to popioły lotne). Według danych ECOBA (European Coal Combustion Products Association) utylizacja popiołu lotnego w Europie obejmuje ok. 48% [31].

Od lat 50' XX wieku głównym sposobem zagospodarowania popiołów lotnych jest produkcja cementu. W ten sposób wykorzystuje się w USA 6, a w UE 9 milionów ton popio-

łów. W Polsce zagospodarowuje się tak około 65% popiołów lotnych, których w polskich elektrowniach i elektrociepłowniach powstaje rocznie około 4 mln. ton. Sumaryczną ilość produktów spalania węgla w USA i UE szacuje się na 115 milionów ton rocznie, z czego 60-70% stanowią popioły lotne [102]. Sposób wykorzystania popiołów w Europie przedstawia Rys. 1.1.

Oprócz produkcji cementu zagospodarowanie popiołów lotnych realizowane jest jako:

- immobilizacja odpadów z oczyszczania wód,
- odzysk wartościowych metali: Al., Si, Fe, Ge, Ga, V, Ni,
- stabilizacja gruntów,
- produkcja sorbentów do odsiarczania gazów,
- materiały ognioodporne,
- produkcja materiałów filtracyjnych,
- materiały ceramiczne,
- synteza zeolitów o własnościach jonowymiennych [6].

Niewykorzystana część popiołów jest gromadzona na składowiskach. Ma to jednakże wpływ na zanieczyszczenie środowiska, między innymi ze względu na wtórne pylenie. Dodatkowym problemem są znaczne ilości już nagromadzonych popiołów lotnych. W 2003 roku zgromadzonych było 23,8 mln. ton na terenie polskich zakładów energetycznych [102].

Należy podkreślić, że choć od ponad dziesięciu lat udział odpadów przemysłowych w ilości składowanych odpadów maleje, to rośnie powierzchnia składowania odpadów. Od 1975 r. zwiększyła się ona prawie dwukrotnie. W roku 1996 na terenach objętych ewidencją zgromadzonych było 2 miliardy ton odpadów przemysłowych, z czego około 16% stanowiły popioły lotne i żużle z elektrowni, elektrociepłowni i kotłowni [42].

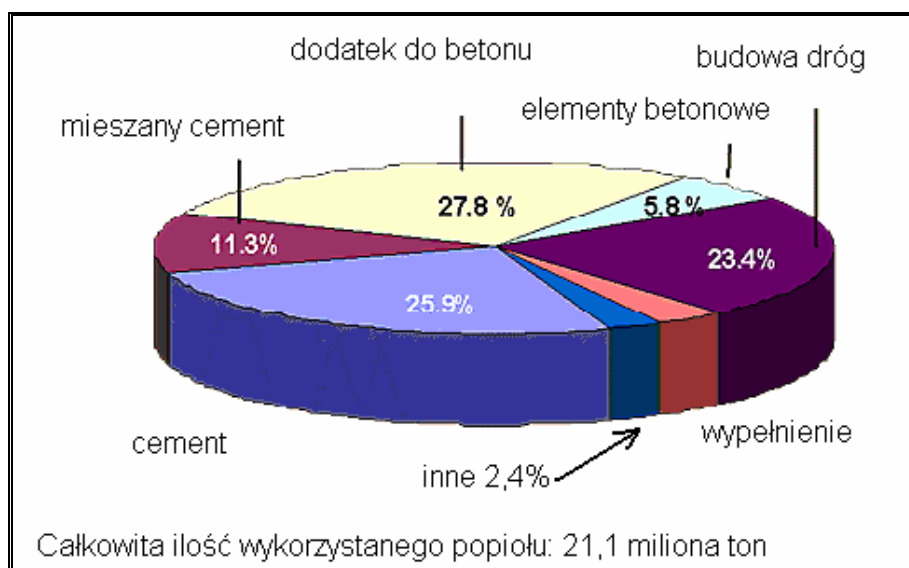
Spośród wielu możliwości zagospodarowania popiołów lotnych produkcja zeolitów jest stosunkowo nowym sposobem. Właściwości popiołów lotnych, zwłaszcza znaczna zawartość glinu i krzemu, stwarzają możliwość produkcji z nich zeolitów syntetycznych stanowiących atrakcyjny materiał do zastosowania w ochronie środowiska.

W literaturze przedstawiono szereg metod prowadzenia procesu syntezy zeolitów z popiołów lotnych oraz sposobów ich wykorzystania, przede wszystkim w procesach oczyszczania wody i ścieków oraz gazów.

Cena materiału zależy od warunków na rynku lokalnym i podlega też zmianom sezonowym. Wyróżnić można szereg czynników wpływających na opłacalność wykorzystania popiołów lotnych. Należy tu wymienić przede wszystkim: środek transportu oraz odległość miejsc powstawania i wykorzystania, lokalne warunki klimatyczne, wymagania prawne doty-

czące ochrony środowiska, sposób wykorzystania popiołu, właściwości samego popiołu. Według danych amerykańskich wartości rynkowe CCP przedstawiają się następująco:

- popiół lotny do produkcji betonu - 20\$ do 45\$ za tonę,
- popiół lotny do stabilizacji gruntów - 10\$ do 20\$ za tonę,
- popiół - 3\$ do 6\$ za tonę,
- popiół lotny do budowy przepuszczalnych wypełnień – powyżej 1\$ za tonę,
- popiół i popiół lotny do budowy dróg - 4\$ do 8\$ za tonę,
- samo-cementujący popiół do stabilizacji odpadów - 15\$ do 25\$ za tonę [6].



Rys. 1.1 Wykorzystanie popiołów w Europie w 2003 roku [31].

Obecnie na świecie działa kilka stowarzyszeń popiołu lotnego: japońskie- Japan Coal Energy Center, amerykańskie- American Coal Ash Association oraz europejskie- European Coal Combustion Products Association. Ich działalność ma charakter nie tylko gospodarczo-ekonomiczny, ale także promocyjny i edukacyjny.

Zastosowanie w oczyszczaniu ścieków materiału syntezowanego z popiołów lotnych może budzić wątpliwości dotyczące wpływu na środowisko oraz zdrowie człowieka. Problem ten zaczęto badać w 1988 roku, kiedy EPA (Environmental Protection Agency) wdrożyła program oceny wpływu popiołów na środowisko. Wynikiem oceny było stwierdzenie, że nie ma potrzeby kwalifikowania popiołów lotnych do odpadów niebezpiecznych. Decyzja ta została potwierdzona raportem w marcu 1999 roku. Potwierdzeniem tego faktu mają być badania prowadzone na uniwersytecie w Dakocie, które wskazywały, że wymywalność metali ciężkich z popiołu jest bardzo nieznaczna i nie stanowi zagrożenia dla jakości wód i całego środowiska. Także bezpośredni kontakt człowieka z popiołem lotnym przez skórę nie skutku-

je zagrożeniem dla zdrowia, ponieważ reakcje skórne będące następstwem kontaktu z popiołem występują niezmiernie rzadko i mają charakter odwracalny.

Wątpliwości mogą dotyczyć także właściwości radioaktywnych popiołów. Radioaktywne pierwiastki najczęściej występujące w popiele lotnym to: uran, tor oraz produkty rozkładu radu i radonu. Badania prowadzone przez United States Geological Survey (USGS) wskazują, że zawartość pierwiastków radioaktywnych w wyciągach wodnych z popiołów lotnych są zbliżone do zawartości mierzonych w naturalnych skałach i minerałach oraz niektórych wodach naturalnych [6].

Podsumowując należy zaznaczyć, iż zastosowanie popiołów lotnych w syntezie zeolitów i wykorzystanie zeolitów syntetycznych w oczyszczaniu ścieków ma uzasadnienie ekonomiczne oraz duże znaczenie dla ochrony środowiska.

Mówiąc o aspektach ekonomicznych należy zauważyć, że mamy do rozważenia dwa różne źródła kosztów, które wymagają porównania. Z jednej strony mamy koszty pozyskania i wyprodukowania zeolitów. Z drugiej strony natomiast mamy koszty składowania odpadów wpływające także na koszt samego węgla.

Dla ochrony środowiska znacząca jest możliwość zagospodarowania odpadu powstającego w znacznych ilościach i szkodliwego dla środowiska oraz możliwość pozyskania atrakcyjnego i taniego materiału do zastosowania w oczyszczaniu ścieków, zwłaszcza usuwaniu metali. Amerykańskie dane opublikowane na stronach ACAA (American Coal Ash Association) pokazują, że każda tona popiołu użyta w produkcji betonu skutkuje redukcją emisji CO₂ także o jedną tonę oraz „odzyskaniem” powierzchni składowania jaką zapełniłyby odpadami przeciętny Amerykanin w ciągu 455 dni [6]. Jest to więc znaczący zysk dla środowiska.

Z uwagi na różne właściwości popiołów powstających w elektrowniach i elektrociepłowniach, celem pracy było sprawdzenie możliwości zastosowania popiołów lotnych pochodzących z Elektrociepłowni Wrocław w procesach usuwania metali ze ścieków.

O znaczeniu problemu świadczyć może fakt, że w roku 2003 w Elektrociepłowni Wrocław i przynależnej do niej Elektrociepłowni Czechnica powstało w sumie około 145 tysięcy ton popiołu lotnego, a w roku 2005 około 165 tysięcy ton. Popioły lotne stanowią w nich około 14% spalanej masy węgla. Obecnie głównym sposobem zagospodarowania powstających popiołów jest rekultywacja terenów, składowanie w kopalniach oraz budowa dróg.

Porównując z przedstawionymi wcześniej danymi dotyczącymi cen popiołów na rynku amerykańskim, należy zwrócić uwagę na bardzo niską cenę popiołu na rynku polskim. W 2005 roku, w Elektrociepłowni Wrocław cena za tonę popiołu lotnego wynosiła 15,20 PLN.

Rozdział 2

Część Przeglądowa

2.1 Metale ciężkie

METALE TO SUBSTANCJE PROSTE O CHARAKTERYSTYCZNYCH CECHACH FIZYCZNYCH I CHEMICZNYCH ZWIĄZANYCH Z ICH BUDOWĄ ATOMOWĄ. WYRÓŻNIA JE METALICZNY POŁYSK, KOWALNOŚĆ, A CO NAJWAŻNIEJSZE DLA ICH POWSZECHNEGO ZASTOSOWANIA W TECHNICIE I PRZEMYŚLE, DOBRA PRZEWODNOŚĆ CIEPŁA I ELEKTRYCZNOŚCI.

WYRÓŻNIA SIĘ METALE LEKKIE I CIĘŻKIE NA PODSTAWIE ICH CIĘŻARU WŁAŚCIWEGO. WARTOŚCIĄ ROZGRANICZAJĄCĄ JEST $4,5 \text{ g/cm}^3$ [20].

Najbardziej rozpowszechnione w przemyśle, a z drugiej strony najbardziej szkodliwe dla środowiska metale to: ołów, kadm, miedź, żelazo, nikiel, cynk, rtęć i arsen. W dalszej części pracy omówione zostaną właściwości czterech spośród nich, tj. cynku, kadmu, ołowiu i niklu. Wynika to z faktu, iż usuwanie właśnie tych metali ze ścieków stanowi najbardziej interesujący obszar badań. Ponadto zeolity wykazują szczególnie wysoką skuteczność w ich usuwaniu, co zostanie omówione w dalszej części niniejszej pracy.

2.1.1 Właściwości i zastosowanie wybranych metali

Cynk - Zn, pierwiastek II podgrupy układu okresowego. W związkach jest dwuwartościowy. Cynk znajduje zastosowanie w budownictwie (blachy cynkowe), w ogniwach galwanicznych, w metalurgii- w wytrącaniu srebra i złota, w cynkowaniu i produkcji stopów, w produkcji farb cynkowych, przy drukowaniu tkanin, konserwacji drewna oraz tkanin i skór, w preparatach przeciwko pleśni.

Kadm – Cd, pierwiastek II podgrupy układu okresowego, należy do cynkowców. W związkach jest dwuwartościowy. Kadm znajduje zastosowanie jako składnik stopów łożyskowych, przy pokrywaniu ochronnymi powłokami (powłoki kadmowe), w dentystyce,

w akumulatorach, w reaktorach jądrowych, w ogniwach elektrycznych oraz w produkcji farb (żółcień kadmowa).

Nikiel – Ni, pierwiastek VIII podgrupy układu okresowego, należy do żelazowców. W związkach jest dwu- i trójwartościowy. Związki trójwartościowe są bardzo nietrwałe. Nikiel znajduje zastosowanie jako składnik stopów, stali specjalnych i monet, jako katalizator reakcji chemicznych. Związki niklu stosuje się w akumulatorach (akumulatory niklowe) oraz w procesie niklowania

Ołów – Pb, pierwiastek IV podgrupy układu okresowego, należy do węglowców. W związkach jest dwu- i czterowartościowy. Znajduje zastosowanie w produkcji rur wodociągowych (coraz rzadziej), płyt akumulatorowych, okładzin kablowych, śrutu. Jest często stosowany do produkcji stopów łożyskowych czy lutowi [55].

2.1.2 Dopuszczalne stężenia metali w ściekach

DOPUSZCZALNE WARTOŚCI STĘŻENIA METALI W ŚCIEKACH OKREŚLA:
**ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA Z DNIA 24 LIPCA 2006. W SPRAWIE
WARUNKÓW, JAKIE NALEŻY SPEŁNIĆ PRZY WPROWADZANIU ŚCIEKÓW DO WÓD LUB
DO ZIEMI, ORAZ W SPRAWIE SUBSTANCJI SZCZEGÓLNI SZKODLIWYCH DLA ŚRODOWI-
SKA WODNEGO [80]**

W powyższym rozporządzeniu, w załączniku nr 3, podane zostały najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń występujących w ściekach przemysłowych i odciekach ze składowisk odpadów. Najwyższe dopuszczalne wartości stężeń uzależniono od źródła pochodzenia ścieków przemysłowych - gałęzi przemysłu i rodzaju działalności. Ponadto, w rozporządzeniu zostały wyszczególnione substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego, które to powinny być eliminowane (tabela I) oraz substancje szczególnie szkodliwe, które powinny być ograniczane (tabela II).

Na uwagę zasługuje wyszczególnienie kadmu w tabeli I oraz m.in. cynku, niklu i ołowiu w tabeli II. Poniżej przedstawione zostały najwyższe dopuszczalne wartości stężeń cynku, kadmu, niklu i ołowiu określone w/w. rozporządzeniu (Tab. 2.1 i Tab. 2.2).

Tab. 2.1 Dopuszczalne stężenia kadmu w ściekach z różnych gałęzi przemysłu [80].

Kadm (Cd)	Najwyższe dopuszczalne wartości obowiązujące do 31.12.2007 [mg Cd/ dm ³]		Najwyższe dopuszczalne wartości obowiązujące od 1.01.2008 [mg Cd/ dm ³]	
	średnia dobową	średnia miesięczną	średnia dobową	średnia miesięczną
Rodzaj produkcji				
Wydobycie cynku, rafinacja ołowiu i cynku, przemysł metalowy (związany z kadmem) i metali nieżelaznych	0,4	0,2	0,4	0,2
Produkcja związków kadmu.	0,4	0,2	0,4	0,2
Produkcja barwników	0,4	0,2	0,4	0,2
Produkcja stabilizatorów	0,4	0,2	0,4	0,2
Produkcja baterii galwanicznych i akumulatorów	0,4	0,2	0,4	0,2
Powlekanie elektrolityczne	0,4	0,2	0,4	0,2
Przemysł szklarski	0,1		0,1	
Przemysł ciepłowniczy	0,05		0,05	
Przemysł ceramiczny	0,07		0,07	
Produkcja kwasu fosforowego i/lub nawozów fosforowych z fosforytów.	0,4	0,2	0,4	0,2
Inne zakłady	0,4	0,2	0,4	0,2

Tab. 2.2 Dopuszczalne stężenia cynku, niklu i ołowiu w ściekach [80].

NAZWA WSKAŹNIKA	JEDNOSTKA MIARY	NAJWYŻSZA DOPUSZCZALNA WARTOŚĆ	ZAKRES STOSOWANIA
CYNK	mg Zn/ l	2	*
NIKIEL	mg Ni/ l	0,5	**
		0,1	PRZEMYSŁ CERAMICZNY
OŁÓW	mg Pb /l	0,5	**
		0,1	PRZEMYSŁ CIEPŁOWNICZY

* dotyczy wszystkich rodzajów ścieków,

* dotyczy ścieków przemysłowych z wyjątkiem biologicznie rozkładalnych (zał. Nr 4)

2.1.3 Wpływ metali na organizmy żywe

Wszystkie metale ciężkie wykazują w pewnych dawkach działanie toksyczne na organizmy żywe. Zależy ono nie tylko od rodzaju i dawki metalu, ale także drogi i szybkości wchłaniania, rozpuszczalności, stopnia utlenienia i możliwości występowania synergizmu z innymi substancjami chemicznymi. Metabolizm metali zależy od stopnia utlenienia oraz wielkości i właściwości tworzonych przez nie związków chemicznych. Szczególnie istotne są własności lipofilne, ze względu na łatwość przenikania przez błony komórkowe. Niektóre metale są niezbędne dla prawidłowego funkcjonowania organizmu. Nie należą natomiast do metali niezbędnych takie jak: rtęć, kadm czy ołów. Należy pamiętać o możliwości ich kumulowania się w tkankach i narządach. W efekcie kumulowania się metali ich działanie szkodliwe może wystąpić dopiero po pewnym okresie narażenia.

Podstawowym przejawem toksycznego oddziaływania metali ciężkich jest zaburzenie syntezy białka i cyklu wytwarzania ATP. Dochodzi wówczas do uszkodzenia mitochondriów, lizosomów oraz jąder komórkowych. W przypadku zatruc ostrych i przewlekłych dochodzi do uszkodzenia układów pokarmowego, oddechowego, nerwowego, krwiotwórczego oraz krążenia. Szczególnie wrażliwym narządem są nerki. Ponadto niektóre metale ciężkie wykazują działanie rakotwórcze. Poniżej przedstawiono własności toksykologiczne omawianych metali [82].

CYNK jest pierwiastkiem niezbędnym w organizmie człowieka. Przeciętnie jego zawartość w organizmie wynosi 2 gramy. Działanie toksyczne w organizmach zwierzęcych związane jest ze współdziałaniem z innymi metalami (Cu, Fe, Ca) i zaburzeniami układu krążenia. Dochodzi także do zaburzeń psychicznych. U ludzi narażenie długotrwałe powoduje zaburzenia funkcjonowania układu pokarmowego, niedokrwistość, upośledzenia pamięci, zaburzenia słuchu, nadmierną potliwość i próchnicę. W badaniach na płodach owiec stwierdzono działanie embriotoksyczne i teratogenne.

KADM praktycznie nie występuje w organizmie człowieka w chwili narodzin, ale jest gromadzony z czasem. W metabolizmie kadmu kluczową rolę odgrywa metalotioneina, zapobiegająca toksycznym efektom działania. 80% zgromadzonego kadmu występuje w wątrobie i nerkach. W przypadku zatruc ostrych (dawka śmiertelna 350-3500 mg) po 30 minutach występują nudności, wymioty, ślinienie, bóle brzucha, odwodnienie, uszkodzenie nerek oraz zaburzenie i niewydolność krążenia.

Historycznym dowodem szkodliwości tego pierwiastka w zatruciach przewlekłych jest choroba itai-itai (ouch-ouch), objawiająca się zniekształceniem kręgosłupa, łamliwością kości, bólami mięśniowymi i lędźwiowymi.

NIKIEL powszechnie występuje w środowisku naturalnym. Jego zawartość w żywności wynosi zwykle poniżej 0,5 mg/kg świeżej masy. W małych stężeniach nikiel jest niezbędny dla prawidłowej aktywności hormonalnej oraz metabolizmu tłuszczu. Zatrucia przewlekłe związane z działaniem niklu przejawiają się w występowaniu świądu niklowego. Wiele osób wykazuje uczulenie na nikiel. Obserwuje się także jego działanie nefrotoksyczne. Nikiel i niektóre jego związki wykazują działanie rakotwórcze.

OŁÓW występuje w wodzie pitnej w stężeniach sięgających 50 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, a w żywności: 2,5 mg/kg. Organami najszybciej i najkrócej jednocześnie kumulującymi są wątroba, serce, płuca i nerki. Najdłużej ołów kumuluje się w kościach. Zmiany dotyczą układu nerwowego (zaburzenia funkcji motorycznych, encefalopatia ołowicza, zaburzenia psychiczne), układu sercowo-naczyniowego, krwiotwórczego i nerek. Zatrucia ostre (przy 100 μg Pb/ 100 cm^3 krwi) skutkują przede wszystkim objawami encefalopatii. Występują także wymioty, kolka jelitowa, biegunka, zaburzenia krążenia, krwimocz, proteinuria, uszkodzenia ośrodkowego układu nerwowego.

2.2 Adsorpcja

ADSORPCJA TO PROCES ZMIANY STĘŻENIA SUBSTANCJI NA GRANICY ROZDZIAŁU FAZ.

PODSTAWOWE RODZAJE TO:

- **ADSORPCJA FIZYCZNA,**
- **CHEMISORPCJA,**
- **ADSORPCJA JONOWYMIENNA .**

Podstawy procesu adsorpcji rozpatruje się w trzech aspektach. Są to:

- kinetyka adsorpcji
- statyka adsorpcji
- dynamika adsorpcji [3].

2.2.1 Kinetyka adsorpcji

Kinetyka adsorpcji analizuje kolejne fazy, w których następuje przenoszenie masy adsorbentu. Należy zwrócić uwagę na fakt, iż adsorpcja z roztworów wodnych na adsorbentach porowatych ma charakter procesu dyfuzyjnego, którego przebieg jest następujący: transport adsorbowanych cząstek w pobliże adsorbentu, dyfuzja w warstwie granicznej, dyfuzja w kapilarach ziaren sorbentu, dyfuzja powierzchniowa, dyfuzja właściwa-etap ostatni.

Dyfuzję molekularną opisuje **I prawo dyfuzji Ficka:**

$$\frac{dm}{dt} = -D_m F \frac{dC}{dr},$$

w którym:

m - masa adsorbentu, g,

t - czas dyfuzji, s,

C - stężenie adsorbentu, g/dm³,

r - droga dyfuzji, m,

F - powierzchnia przekroju strumienia dyfuzji, m²,

D_m - współczynnik dyfuzji molekularnej, m²/h.

Szybkość wysycenia pojemności sorpcyjnej można opisać za pomocą przybliżonych równań kinetyki adsorpcji. W równaniach tych szybkość wysycenia (x) jest funkcją modułu napędowego adsorpcji. Odnosząc szybkość do modułu w fazie roztworu, otrzymujemy równanie:

$$\frac{dx}{dy} = k_e(C - C^*),$$

w którym:

C^* - stężenie równowagowe adsorbentu, g/m^3 ,

k_e – współczynnik zewnętrznego przenoszenia masy adsorbentu, s^{-1} .

2.2.2 Statyka adsorpcji

Statyka adsorpcji dotyczy ostatniego etapu procesu, który przebiega aż do momentu ustalenia się dynamicznej równowagi między stężeniem substancji pozostającej w roztworze a stężeniem substancji na wewnętrznej powierzchni cząstek adsorbentu. Opis takiego podziału stanowią izotermy adsorpcji, przedstawiające stężenie substancji zaadsorbowanej w funkcji stężenia substancji pozostającej w roztworze, w stałej temperaturze (T): $x = f(C)_T$.

Najbardziej interesujące teorie adsorpcji to:

- teoria Langmuira,
- teoria BET,
- teoria objętościowego zapelnienia mikroporów Dubinina-Raduszkiewicza,
- teoria Freundlicha.

Teoria Langmuira zakłada, że przy całkowitym pokryciu wewnętrznej powierzchni adsorbentu liczba cząstek zaadsorbowanych nie może być większa od liczby miejsc aktywnych. Powstała warstwa adsorpcyjna uniemożliwia powstawanie następnych [2].

Adsorpcja jest zlokalizowana i zachodzi w miejscach aktywnych, równocennych w znaczeniu energetycznym i rozmieszczonych stosunkowo rzadko na powierzchni adsorbentu [59].

Takie rozmieszczenie wyklucza oddziaływanie między zaadsorbowanymi cząsteczkami, ponadto w jednym miejscu możliwe jest zaadsorbowanie tylko jednej cząsteczki. W rezultacie przy wzroście ciśnienia następuje zwiększanie się udziału powierzchni ciała stałego oraz tworzenie jednocząsteczkowej warstwy adsorbentu.

Matematyczny opis teorii Langmuira wynika z założenia, że zaadsorbowana warstwa pozostaje w równowadze ze stężeniem w roztworze. Spośród znacznej liczby cząstek, które zderzają się z powierzchnią, tylko pewna ich część ulega zatrzymaniu na niej. Reszta ulega sprężystemu odbiciu. Ilość zderzających się cząstek opisuje teoria kinetyczna:

$$n = C(2\pi M_{cz} k_B T)^{\frac{1}{2}},$$

w której:

C - stężenie adsorbatu, g/m^3 ,

M_{cz} - masa cząsteczki adsorbatu, g ,

k_B - stała Boltzmanna, $1,38 \cdot 10^{-12} \text{ J/K}$,

T - temperatura, K .

Z uwagi na fakt, że wypełnienie części powierzchni cząstkami adsorbatu, powoduje że aktywna jest tylko część pozostała, szybkość reakcji można opisać zależnością:

$$S_a = a_o(1 - \theta)n,$$

w której

$(1 - \theta)$ - swobodna część powierzchni,

S_a - szybkość adsorpcji,

a_o - współczynnik kondensacji.

Współczynnik kondensacji jest natomiast określany jako udział zderzeń niesprężystych w ogólnej liczbie zderzeń, co przedstawia poniższy zapis:

$$a_0 = \frac{n - n_d}{n},$$

w którym:

n_d - liczba cząstek desorbowanych.

Liczbę cząstek podlegających desorpcji, a więc posiadających energię większą niż ciepło adsorpcji (q_a), określa zależność:

$$n_d = K_0 \exp\left(\frac{q_a}{k_B T}\right),$$

w której:

K_0 - współczynnik entropowy.

Na tej podstawie możemy szybkość desorpcji cząstek z jednostki powierzchni (S_d) przedstawić zależnością:

$$S_d = n_n \theta.$$

2.2. Adsorpcja

Ponieważ w stanie dynamicznej równowagi szybkość adsorpcji i desorpcji są sobie równe, otrzymujemy równanie:

$$\frac{a_0 n}{n_d} = \frac{\theta}{1 - \theta}.$$

Stopień zapełnienia powierzchni opisuje zależność:

$$\theta = \frac{a_0 n n_d^{-1}}{1 + a_0 n n_d^{-1}} = \frac{bC}{1 + bC},$$

w której:

$$b = \frac{a_0 \exp\left(\frac{q_a}{k_B T}\right)}{K_0 (2 \Pi M_{cz} k_B T)^{\frac{1}{2}}}.$$

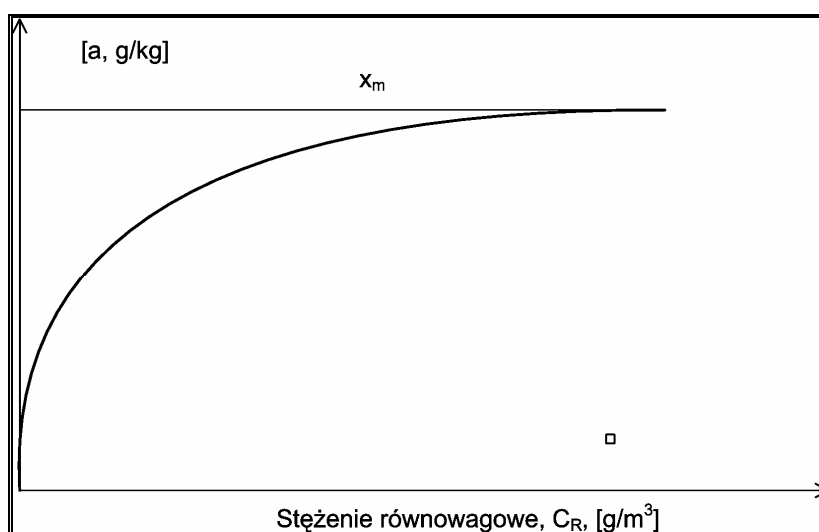
Możemy przyjąć, że stopień zapełnienia powierzchni wyraża stosunek zdolności adsorpcji (x), przy stężeniu równowagowym (C) do zdolności adsorpcji przy jednowarstwowym zapełnieniu powierzchni x_m . Mamy zatem zależność:

$$\theta = \frac{x}{x_m} = \frac{bC}{1 + bC}.$$

Tym samym ostateczna postać izotermy Langmuira przyjmuje postać:

$$\boxed{x = \frac{x_m b C}{1 + b C}} \quad [2].$$

Poniżej przedstawiony został typowy przebieg izotermy adsorpcji Langmuira.



Rys. 2.1 Przebieg izotermy adsorpcji Langmuira [2].

Teoria BET zakłada, że cząstki, które trafiają na zajęte miejsca powierzchni adsorbentu pozostają na nich tworząc kompleksy adsorpcyjne. Gdy wzrasta stężenie substancji rozpuszczonej, to maleje liczba aktywnych miejsc wolnych oraz zajętych przez tylko jedną cząstkę. Całkowitą ilość zaadsorbowanej substancji na jednostkę masy adsorbentu można wyznaczyć z zależności:

$$x = x_m (\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots),$$

w której:

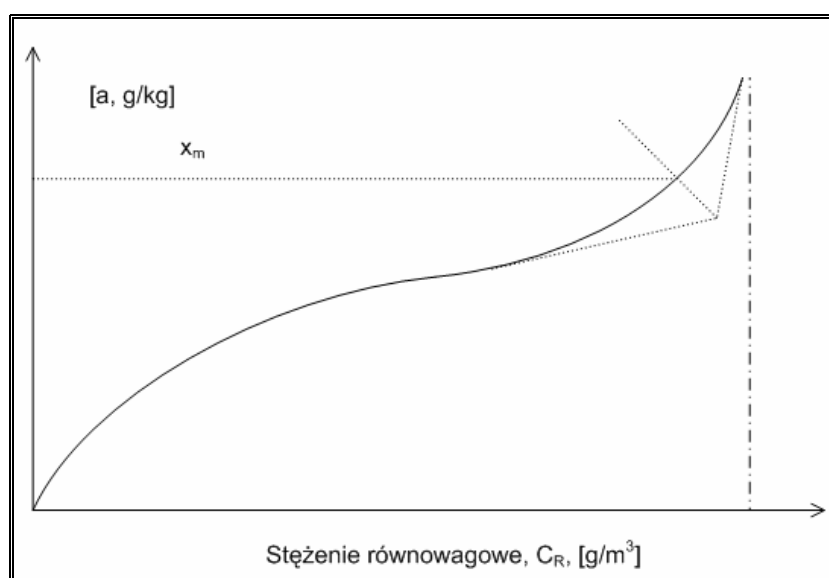
$\theta_1, \theta_2, \theta_3$ - ułamek powierzchni adsorbentu pokryty pojedynczą/ podwójną/ potrójną warstwą adsorbentu.

Ostateczna postać równania wielowarstwowej adsorpcji według teorii BET jest następująca:

$$x = \frac{x_m a \frac{C}{C_0}}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 + (a-1) \frac{C}{C_0}\right]}$$

(oznaczenia jak wyżej) [2].

Poniżej przedstawiony został typowy przebieg izotermy adsorpcji BET.



Rys. 2.2 Typowy przebieg izotermy BET [2].

2.2.3 Dynamika adsorpcji

Dynamika adsorpcji odnosi się do czasoprzestrzennego rozkładu adsorbentu w złożu adsorpcyjnym. Określa stopień zmniejszenia pojemności adsorpcyjnej w dowolnym przekroju złoża oraz w dowolnym momencie. Określa stężenie w roztworze adsorbentu w przestrzeni międzyziarnowej, zależnie od tego jakie są warunki hydrodynamiczne procesu. Ogólny model matematyczny dynamiki obejmuje następujące równania:

- bilansu masowego adsorbentu,
- izotermy adsorpcji,
- kinetyki adsorpcji [2].

2.3 Materiały sorpcyjne

ADSORBENT - CIAŁO STAŁE O SILNIE ROZWIĄTEJ POWIERCHNI, WYKAZUJACE
ZDOLNOŚĆ ZAGĘSZCZANIA SUBSTANCJI POCHŁANIANEJ
NA POWIERZCHNI LUB WEWNĄTRZ PORÓW [21].

Stosowane w usuwaniu zanieczyszczeń materiały sorpcyjne, zwane także sorbentami przemysłowymi, wyróżnia szereg cech decydujących o ich przydatności. Najważniejszą spośród nich jest ażurowa struktura wewnętrzna. Tworzą ją systemy porów o różnym rozmiarze, tj.: mikroporów, porów przejściowych bądź, największych w tej grupie, makroporów. Cecha ta decyduje o zdolności adsorpcyjnej oraz szybkości pochłaniania.

Miarą zdolności adsorpcyjnej jest ilość określonej substancji możliwej do zaadsorbowania przez jednostkę masy adsorbentu. Własność ta zależy przede wszystkim od rozwinięcia powierzchni i może być zwiększana w procesie aktywacji. Od adsorbentów wymaga się często selektywności względem określonego składnika. Stosuje się je w postaci sproszkowanej lub ziaren.

Najczęściej materiały sorpcyjne charakteryzuje się za pomocą następujących parametrów:

- gęstość: rzeczywista, pozorna lub grawimetryczna;
- porowatość złoża /granulek;
- średnica zastępcza granulek i powierzchnia jednostki objętości;
- skład granulometryczny;
- wytrzymałość mechaniczna [59].

W grupie adsorbentów przemysłowych swoje miejsce mają wymiennicze jonowe (jonity). Wykazują one zdolność wymiany jonów związanych na swojej powierzchni. Adsorpcja jonowymienna następuje w określonych warunkach między jonitem a roztworem określonych jonów i ma charakter odwracalny. Jonity to zróżnicowana grupa. Wyróżnia się: anionity i kationity, jonity organiczne i nieorganiczne oraz naturalne, półsyntetyczne i syntetyczne.

Najpowszechniej stosowanymi sorbentami metali ciężkich są węgle aktywne. Stosuje się je w postaci ziarnistej lub granulowanej, albo w postaci pylistej. Parametry decydujące o ich właściwościach aplikacyjnych to: pojemność adsorpcyjna, wielkość powierzchni wła-

ściwej, wielkość i rozkład porów, natura chemiczna powierzchni, uziarnienie. Odporność na ścieranie i kruszenie wymagana jest od ziarnistych i granulowanych [91]. Prowadzono badania porównawcze między węglem aktywnym a zeolitami (w tym przypadku naturalnymi). Dotyczyły one usuwania jonów miedzi z roztworów wodnych. Uzyskane rezultaty wskazują na większą skuteczność zeolitów, a ponadto możliwość jej dodatkowego zwiększenia poprzez regulację odczynu i temperatury procesu [75].

Względy ekonomiczne oraz techniczne powodują poszukiwanie nowych materiałów, których własności będą odpowiadać konkretnemu zastosowaniu. Z drugiej strony poszukuje się rozwiązań korzystnych dla racjonalizacji gospodarki odpadowej. Z tego względu nowe rozwiązania często wykorzystują materiały odpadowe lub produkty uboczne.

Wśród „tanich” materiałów, których właściwości sorpcyjne umożliwiają takie zastosowanie wymienia się chitozan, zeolity naturalne, glinę, torf mszysty, popioły lotne, węgiel, tlenek glinu, tlenek żelaza, odpady przemysłowe (szlamy, ligniny, żużel wielkopiecowy, trociny, masa Bayera, wytloki trzciny cukrowej, łuski ryżu, łupiny orzechów) [7]. Najatrakcyjniejszymi materiałami, z uwagi na zdolność jonowymienną, okazują się być: chitosan, zeolity, szlamy oraz ligniny. Istnieje wiele publikacji dotyczących badań nad zastosowaniem w/w. materiałów. Poniżej przedstawiono opisywane w literaturze wartości CEC (Cation Exchange Capacity - pojemności jonowymiennej) dla kilku alternatywnych materiałów sorpcyjnych:

- chitosan: 815mg Hg²⁺/g, 273 mg Cr⁶⁺/g i 250 mg Cd²⁺/g;
- zeolity (chabazyt): 175mg Pb²⁺/g i 137 mg Cd²⁺/g;
- szlamy: 560 mg Hg²⁺/g, 540 mg Cr⁶⁺/g i 1030 mg Pb²⁺/g;
- ligniny: 1865 mg Pb²⁺/g.

Ciekawym zagadnieniem są właściwości samego popiołu lotnego. Od nich zależy celowość prowadzenia modyfikacji popiołu, czy syntezy zeolitów. W literaturze opisano szereg badań zmierzających do oceny przydatności popiołów lotnych w usuwaniu metali z roztworów wodnych.

Najpowszechniejszym wykorzystaniem popiołów lotnych jest produkcja cementu. Należy jednak pamiętać, że duży udział w popiele niedopalonego węgla znacznie ogranicza zastosowanie popiołu w produkcji cementu, ze względu na niską jakość produktu.

Własność ta nie ogranicza jednak możliwości zastosowania popiołów w usuwaniu metali z roztworów wodnych. Opisywane w literaturze badania nad zastosowaniem popiołów lotnych do adsorpcji metali w głównej mierze dotyczą wpływu takich parametrów jak: od-

czyn, temperatura środowiska reakcji, czas kontaktu, właściwości i dawka popiołu [19, 11, 12, 47, 13].

Opisywane wyniki badań we wszystkich wypadkach wskazują na istotny wpływ przede wszystkim odczynu na przebieg procesu sorpcji. Jest to czynnik decydujący o formie występowania jonów metali (i ewentualnym ich strącaniu w postaci tlenków) oraz o ładunku cząstek popiołu. Przykładowo, przedstawiane w literaturze wyniki badań wskazują, że cynk, ołów, kadm oraz miedź są z wysoką skutecznością usuwane z roztworów wodnych. Najwyższa skuteczność jest jednakże uzyskiwana w zakresie pH powyżej 8 [19]. Wyniki prowadzonych badań wskazują także na fakt, że adsorpcja tychże metali jest dobrze opisywana izotermą Freundlicha i przebiega bardzo szybko. Równowaga ustala się już po 2 godzinach w przypadku cynku i po 3-dla pozostałych metali. Interesujący jest przebieg procesu sorpcji w układach dwuskładnikowych. Odnotowano antagonistyczny wpływ jonów badanych metali na usuwanie cynku oraz korzystną relację między kadmem a ołowiem. Tym samym można stwierdzić, że badane popioły najlepiej nadają się do oczyszczania roztworów, w których współwystępują kadm i ołów. Inne prezentowane w literaturze badania wskazują na to, że niektóre popioły dobrze nadają się do sorpcji jonów miedzi, chromu oraz rtęci [49].

Prowadzono badania służące porównaniu i ocenie przydatności dwóch różnych popiołów w usuwaniu jonów wybranych metali [11, 12]. Zaobserwowano, że w odniesieniu do poszczególnych jonów występują różnice w przebiegu procesu sorpcji. Sorpcja chromu była bardzo dobrze opisywana izotermami absorpcji zarówno Freundlicha jak i Langmuira. W odniesieniu do pozostałych metali, najlepszy opis stanowiła izoterma Langmuira. Wyniki badań potwierdzają ponadto przydatność popiołów do sorpcji jonów miedzi i cynku. Uzyskano jednak odmienne wyniki względem chromu i kadmu. Skuteczność usuwania kadmu była zbliżona do skuteczności uzyskiwanej dla węgla aktywnego, podczas gdy dla chromu była trzykrotnie niższa.

Zaprezentowane wyniki badań wskazują, że popiół lotny może stanowić atrakcyjny materiał do zastosowania w sorpcji metali. Jego przydatność zależeć będzie od właściwości i składu chemicznego popiołu. Należy jednak zauważyć, że konieczne jest wykazanie na tyle znacznej poprawy właściwości otrzymanego materiału, aby proces modyfikacji był celowy i ekonomicznie uzasadniony. Z tego względu w części badawczej niniejszej pracy zostanie przeprowadzone porównanie własności obu materiałów: popiołu i syntezowanego z niego zeolitu.

2.4 Zeolity naturalne i syntetyczne

2.4.1 Struktura i własności

ZEOLITY- „WRZĄCE KAMIENIE” TO GRUPA OKOŁO 40 NATURALNYCH MINERAŁÓW ORAZ MATERIAŁÓW SYNTETYCZNYCH WYKAZUJĄCYCH NASTĘPUJĄCE WŁASNOŚCI:

- TETRAEDYCZNE ROZMIESZCZENIE KATIONÓW W STRUKTURZE,
- SYSTEM KANAŁÓW I KOMÓR W ZAKRESIE OD 0,2 Å DO 20 Å,
- WYSTĘPOWANIE WODY (LUB OGÓLNIE POLARNYCH ZWIĄZKÓW) W POSTACI CZĄSTECZEK W SYSTEMACH KANAŁIKÓW,
- ZDOLNOŚĆ JONOWYMIENNA.

DWIE PIERWSZE WŁASNOŚCI DOTYCZĄ WSZYSTKICH ZEOLITÓW, NATOMIAST TRZECIA I CZWARTA SĄ WŁASNOŚCIAMI PRZEDE WSZYSTKIM ZEOLITÓW NATURALNYCH [41].

Termin „zeolit”, (z greckiego: „ξενος”- wrzący, „λιθος”- kamień) wprowadził w 1765 roku szwedzki mineralog Freiherr Axel von Cronstedt. Nawiązał w ten sposób do zjawiska wydzielania dużych ilości wody przez niektóre minerały.

Zdolność gromadzenia wody (tzw. wody zeolitycznej) w kanałkach struktury krystalicznej jest cechą charakterystyczną zeolitów. Między polarnymi cząsteczkami wody oraz szkieletem zeolitu występują wiązania dipolowe. Woda ta może być usunięta przez podgrzewanie, a następnie ponownie pochłonięta lub zastąpiona przez inne substancje.

W warunkach zbyt szybkiej utraty wody następuje uszkodzenie struktury w sposób nieodwracalny. Desorpcja wody zeolitycznej jest funkcją czasu i temperatury.

Obecnie grupa zeolitów naturalnych liczy około 40 minerałów, wśród których najpowszechniej występujące i wykorzystywane to:

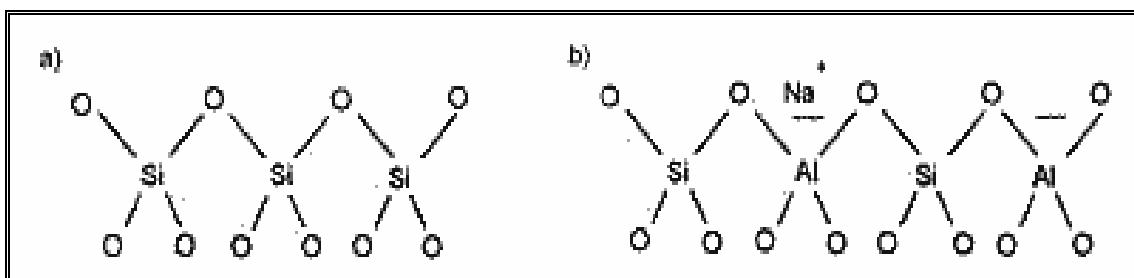
- klinoptylolit $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$,
- chabazyt $\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$,
- mordenit $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

W zeolitach naturalnych stosunek molowy krzemu do glinu przyjmuje wartości 1-6. Zgodnie z regułą Loewensteina, tetraedry AlO_4 mogą się łączyć wyłącznie z tetraedrami SiO_4 , te natomiast mogą się łączyć także ze sobą. Szkielet zeolitów utworzony jest przez przemienienie ułożone tetraedry AlO_4 oraz SiO_4 . Stosunek Si/Al wyznacza sposób podziału zeolitów na:

- **niskokrzemowe:** Si:Al = 1-1,5, np.: A, X;

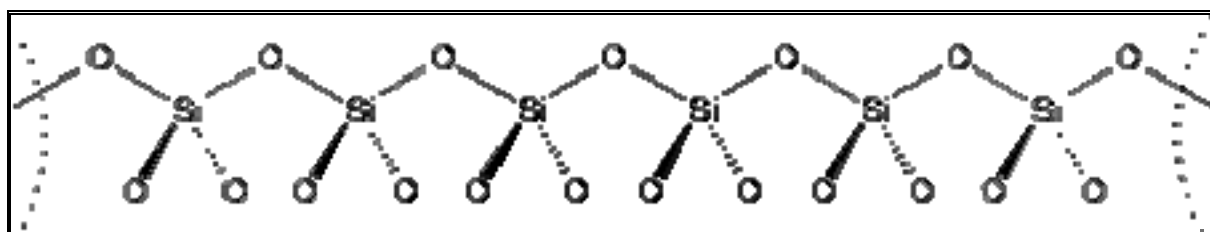
- **średniokrzemowe:** Si:Al = 2-5, np.: naturalne zeolity - mordenit, erionit, syntetyczne zeolity- X, Y;
- **wysokokrzemowe:** Si/Al=10-100, np.: otrzymane poprzez modyfikację sieci wysokokrzemowe zeolity Y, mordenit, erionit, otrzymywane w wyniku syntezy z udziałem czynników kierujących krystalizację - ZSM-5;
- **krzemowe sита molekularne-** silikalite Si/Al>100, SiO₂ - krzemionka o strukturze zeolitu.

Różny stosunek Si/Al w zeolitach, warunkuje ich właściwości. Zeolity niskokrzemowe cechuje zwiększona kwasoodporność oraz stabilność w wyższych temperaturach i hydrofilowość. Z drugiej strony, zeolity wysokokrzemowe charakteryzują się dużym stopniem jonowymienności oraz hydrofobowością (Rys. 2.3).



Rys. 2.3 Struktura zeolitów naturalnych: a-zeolit hydrofobowy, b- zeolit hydrofilowy [30].

Naturalne zeolity są stabilne w warunkach pH > 6. Skrajne wartości pH powodują uszkodzenie ich struktury, szczególnie ma to miejsce w środowisku silnie kwaśnym. Zeolity, w których iloraz Si:Al jest wysoki, są bardziej odporne na działanie środowiska kwaśnego. Pierwszorzędowe elementy budowy sieci zeolitowej to tetraedry glinu AlO₄ i krzemu SiO₄, w których atom Al lub Si otoczony jest przez cztery atomy tlenu (Rys. 2.4).



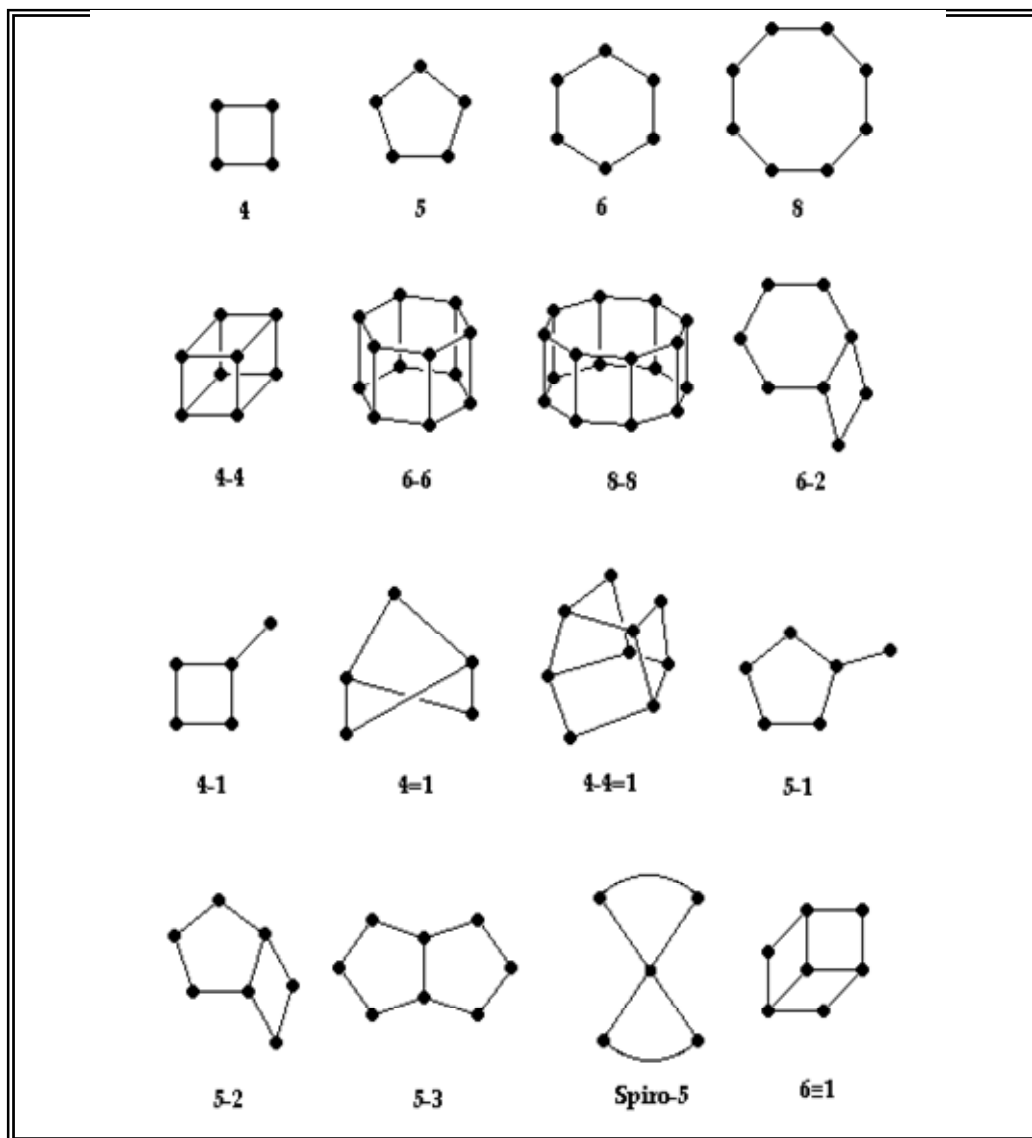
Rys. 2.4 Tetraedry glinu i krzemu w strukturze zeolitów [30].

Połączone ze sobą tetraedry tworzą poliery. Są to drugorzędowe jednostki budowy (SBU). Istnieje szereg możliwych połączeń tetraedr tworzących strukturę zeolitów. Z tego względu wyróżnia się kilka typów SBU (Rys. 2.5). System klasyfikacji uznający za element

2.4. Zeolity naturalne i syntetyczne

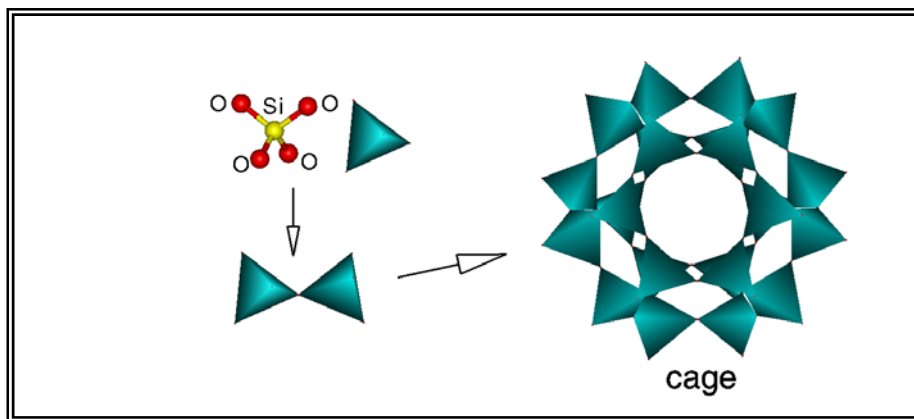
określający przynależność zeolitu do danego typu tzw. SBU jest obecnie najczęściej stosowany.

Poliedry zawierają do 16 atomów Si lub Al.



Rys. 2.5 Poliery w strukturach zeolitów [50].

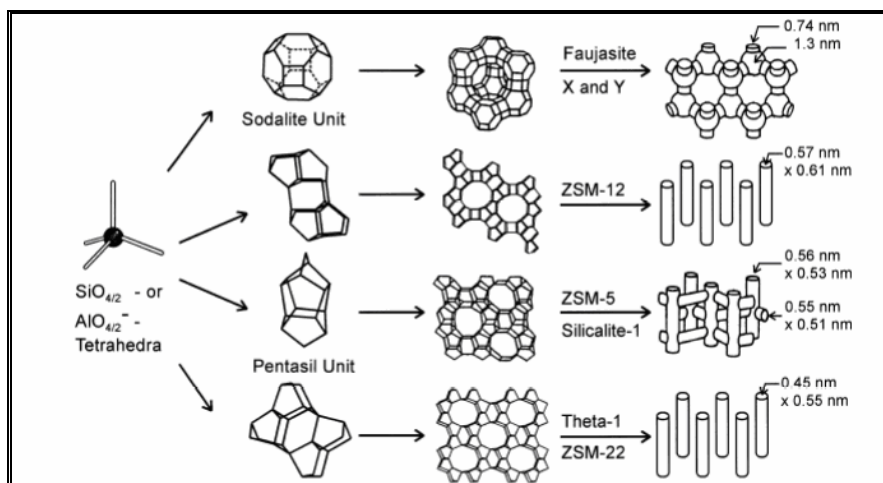
Jednostką strukturalną wyższego rzędu, powtarzalną już w całej strukturze są cele (komory) zeolitu. Są one tworzone przez połączone poliedry (Rys. 2.6). Najprostsze cele powstają na przecięciu się kanałów. Komory mają zazwyczaj kształt wielościanów pustych wewnątrz (Rys. 2.7). Kanały można zdefiniować jako cele o nieskończonej długości [41].



Rys. 2.6 Układ przestrzenny: tetraedry, poliedry, cele w zeolitach [18].

Występujące w strukturze zeolitów systemy kanałów są zróżnicowane. Mogą być jedno-, dwu- lub trójwymiarowe i wpływają na właściwości sorpcyjne zeolitów.

Zeolity charakteryzuje też obecność porów. Są to otwory wprowadzające do komór. Wyróżnia się zeolity wąskoporowate (zeolit A), średnioporowate (ZSM-5 i ZSM-11) oraz szerokoporowate (zeolit X, zeolit Y). W wolnych przestrzeniach sieci krystalicznej występują cząsteczki wody. Zeolity w stanie wysuszonym wykazują własności sorpcyjne, katalityczne oraz molekularno-sitowe.

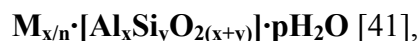


Rys. 2.7 Przykładowe struktury przestrzenne zeolitów, kolejno od góry: Faujasite lub X lub Y; ZSM-12; ZSM-5 lub Silicalite-1; Theta-1 lub ZSM-22 [104].

Ładunek wypadkowy tetraedr glinu jest ujemny. Stąd kationy metali alkalicznych są wiązane w miejscach spolaryzowanych, tworząc aktywne centra adsorpcji. Kompensacja ujemnego ładunku przez kationy Me^{z+} , może być zapisana zgodnie z równaniem Krögera-Vinka:

$$\text{Al}^{\text{Si}} = z^{-1} \text{Me}^{z+} \quad [41].$$

Wzór ogólny zeolitów ma postać:



gdzie:

- M - kationy jedno lub dwuwartościowe,
- n - ładunek kationu $y/x=1-6$ $p/x=1-4$.

W postaci tlenkowej wzór ogólny można przedstawić następująco:



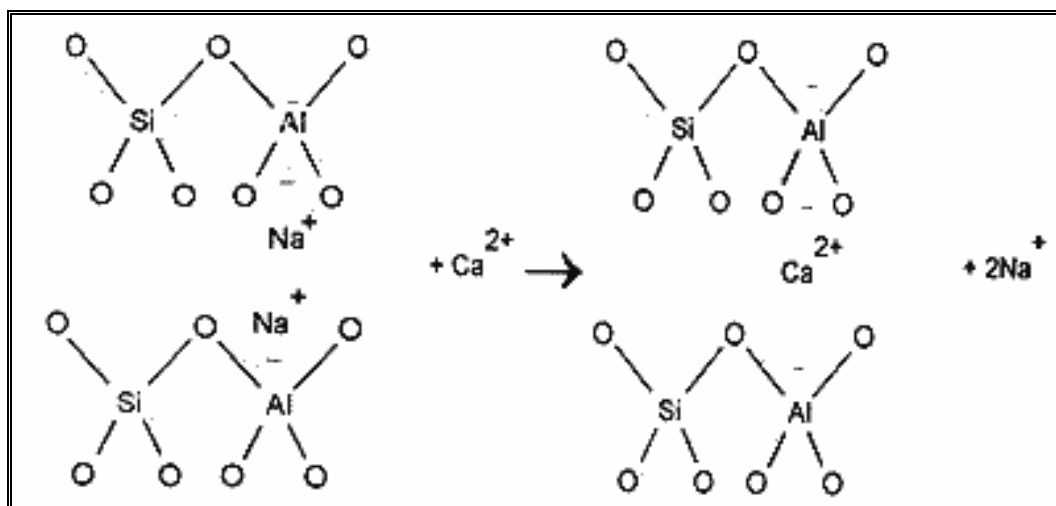
gdzie:

- $x > 2$ - stosunek $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$,
- y - liczba cząsteczek wody.

Usytuowanie kationu w zeolitach może występować na cztery różne sposoby:

- kation podlega koordynacji wyłącznie przez strukturalne atomy tlenu;
- kation podlega koordynacji przez strukturalne atomy tlenu oraz dwie najbliższej położone, przeciwnie rozmieszczone cząsteczki wody;
- kation jest z jednej strony związany z atomem tlenu a z drugiej z cząsteczkami wody;
- kation jest ze wszystkich stron otoczony cząsteczkami wody.

Reakcja wymiany jonowej w strukturze zeolitu została schematycznie przedstawiona na Rys. 2.8.



Rys. 2.8 Schemat reakcji wymiany jonowej z udziałem zeolitów.

Zeolity naturalne są różnicowane pod względem budowy strukturalnej oraz właściwości fizyczno-chemicznych. Najpowszechniej stosowane w przemyśle i ochronie środowiska to: mordenit, klinoptylolit, chabazyt oraz analcym (Tab. 2.3).

Zeolity naturalne powstają głównie jako utwory hydrotermalne. Najczęściej występują w szczelinach i pustych przestrzeniach wśród skał wylewnych (np. bazaltów) lub jako produkty przeobrażenia skaleni i skalenoidów. W naturalnych warunkach proces tworzenia zeolitów z popiołów wulkanicznych, przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu, trwa kilka tysięcy lat. Synteza zeolitów z popiołów lotnych zajmuje natomiast kilka do kilkunastu godzin.

Tab. 2.3 Właściwości wybranych zeolitów naturalnych.

Zeolit	Skład komórki elementarnej	Porowatość [%]	Zdolność wymienna [mval/g]
Mordenit	$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	28	2,29
Klinoptylolit	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	34	2,54
Chabazyt	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	47	3,81
Analcym	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 16\text{SH}_2\text{O}$	18	4,54

Zeolity krystalizują w układach: jednoskośnym, rombowym lub trygonalnym. Są to minerały bezbarwne lub białe, żółtawe, czerwone, różowe, zielonawe (Rys. 2.9). W Polsce występują na Dolnym Śląsku, w okolicach Krakowa i w Pieninach.



Rys. 2.9 Mineral z grupy zeolitów- natrolit [29].

Obok zeolitów naturalnych stosuje się także zeolity modyfikowane oraz syntetyczne. Modyfikacja zeolitów służy najczęściej zwiększeniu ich zdolności jonowymiennych, zwiększeniu pojemności oraz uzyskaniu materiału bardziej selektywnego [36, 37, 53, 88, 9].

2.4. Zeolity naturalne i syntetyczne

Już kilka lat temu wskazana została możliwość syntezy zeolitów z popiołów lotnych. Sposoby realizacji tego procesu zostaną przedstawione w dalszej części niniejszej pracy. Często zeolity otrzymywane syntetycznie (permutyty) nie mają swoich odpowiedników w naturze.

Zeolity syntetyczne, podobnie jak naturalne, są zróżnicowane pod względem budowy oraz własności. Wpływa na to skład popiołu oraz warunki prowadzenia syntezy. Krystalizacja poszczególnych typów zeolitów jest funkcją takich parametrów, jak: czas i temperatura reakcji oraz koncentracja stosowanej zasady. Najczęściej w literaturze opisywane są procesy syntezy zeolitów: Na-X, Na-P, Na-P1, hydroksy-sodalitu, F linde, A, X, Y.

W Tab. 2.4 przedstawiono wzory cząsteczkowe wybranych zeolitów syntetycznych wraz z numeracją klasyfikacyjną przyjętą w JCPDS- Joint Committee on Powder Diffraction Standards – Połączony Komitet ds. Norm Dyfrakcji Proszkowej [90].

Tab. 2.4 Nazewnictwo i wzory cząsteczkowe zeolitów syntetycznych.

Nazwa	Wzór	JCPDS
NaP1	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	39-0219
filipsit	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	30-0902
K-chabazyt	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	12-0194
linde F	$\text{KAlSiO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	25-0619
herszelit	$\text{Na}_{1,08}\text{Al}_2\text{Si}_{1,68}\text{O}_{7,44} \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$	31-1271
gaujazyt	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{3,3}\text{O}_{8,8} \cdot 6,7\text{H}_2\text{O}$	12-0228
zeolit A	$\text{NaAlSi}_{1,1}\text{O}_{4,2} \cdot 2,25\text{H}_2\text{O}$	43-0142
zeolit X	$\text{NaAlSi}_{1,23}\text{O}_{4,46} \cdot 3,07\text{H}_2\text{O}$	39-0218
zeolit Y	$\text{NaAlSi}_{2,43}\text{O}_{6,86} \cdot 4,46\text{H}_2\text{O}$	38-0239
perlialit	$\text{K}_9\text{NaCaAl}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	38-0395
analcym	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	19-1180
hydroksy sodalit	$\text{Na}_{1,08}\text{Al}_2\text{Si}_{1,68}\text{O}_{7,44} \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$	31-1271
hydroksy karkrynit	$\text{Na}_{14}\text{Al}_{12}\text{Si}_{13}\text{O}_{51} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	28-1036
kalsylit	KAlSiO_4	33-0988
tobermoryt	$\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	19-1364

Zeolity są to krystaliczne, uwodnione glinokrzemiany przede wszystkim takich metali, jak: Ca, Mg, Na, K, Sr i Ba. W zależności od tego, jaki pierwiastek tworzy jednostkę strukturalną wraz z łańcuchem glinowo-krzemowym, wyróżnia się zeolity wapniowe, barowe, stron-

towe, sodowe, litowe, potasowe, rubidowe, cezowe oraz mieszane. W Tab. 2.5 wyróżniono najważniejsze w każdej z grup. Przedstawione zostały w niej dla zeolitów syntetyzowanych z popiołów lotnych: nazwy, wzory i numery nadane przez JCPDS [76]. Z uwagi na fakt, że nie wszystkie nazwy mają swoje polskie odpowiedniki, pozostawiono angielskie nazewnictwo.

Zeolity syntetyczne wykazują zróżnicowaną zdolność wymiany jonowej od 0,3 do 4,7 $\text{mval} \cdot \text{g}^{-1}$ (Tab. 2.6). Należy zaznaczyć, że dla większości popiołów lotnych parametr ten nie przekracza wartości 0,05 $\text{mval} \cdot \text{g}^{-1}$ [76].

Zeolity syntetyzowane z popiołów lotnych stanowią atrakcyjny materiał ze względu na ich właściwości jonowymienne. Dostępnych jest wiele publikacji prezentujących wyniki badań nad zastosowaniem zeolitów syntetycznych w usuwaniu metali [57, 1, 70, 66]. Wyniki badań nad procesem usuwania przez zeolity metali z roztworów wodnych wskazują, że ma on charakter sorpcyjno-jonowymienny, przy czym dominującym zjawiskiem jest wymiana jono-
wa [89, 43, 15, 95].

Tab. 2.5 Przykłady zeolitów o różnym składzie pierwiastkowym jednostek podstawowych [76].

Zeolity	Kod	Nazwa	Wzór strukturalny
wapniowe	SOD	bicculite	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{SiO}_6] \cdot 2(\text{OH})$
	RON	roggianite	$\text{Ca}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{88}] \cdot 16(\text{OH}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	LTA	linde typ A	$\text{Ca}_6[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$
	PAR	Partheite	$\text{Ca}_2[\text{Al}_{14}\text{Si}_4\text{O}_{15}] \cdot 2(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	GIS	Gismondine	$\text{Ca} [\text{Al}_{12}\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	LIO	Liottite	$\text{Ca}_9[\text{Al}_{18}\text{Si}_{18}\text{O}_{72}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	NAT	Scolecite	$\text{Ca} [\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	GIS	Ca-garronite	$\text{Ca}_3[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$
	FAU	Ca-zeolite X	$\text{Ca}_{40}[\text{Al}_{80}\text{Si}_{112}\text{O}_{384}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
barowe	BRE	Ba-brewsterite	$\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	EDI	Edingtonite	$\text{Ba}_2[\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
	GME	Ba-gmeolinite	$\text{Ba}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 19,12\text{H}_2\text{O}$
	CHA	Ba-chabazite	$\text{Ba}_{1,86}[\text{Al}_{3,72}\text{Si}_{8,28}\text{O}_{24}] \cdot 7,4\text{H}_2\text{O}$
	PHI	Harmotome	$\text{Ba}_2[\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
sodowe	CAN	Cancrinite	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(\text{OH}) \cdot 2,66 \text{H}_2\text{O}$
	SOD	hydroxy-sodalit	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(\text{OH}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
	LTA	zeolite LTA	$\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$
	EDI	zeolite F	$\text{Na}_5[\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
	LTN	zeolite N	$\text{Na} [\text{AlSiO}_4] \cdot 1,1 \text{H}_2\text{O}$
	FAU	Na-zeolite X	$\text{Na}_5[\text{Al}_5\text{Si}_7\text{O}_{24}] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
	NAT	Natrolite	$\text{Na}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$
	GIS	Gobbinsite	$\text{Na}_5[\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$
litowe	EDI	zeolite Li-F	$\text{Li}_5[\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
	NAT	Natrolite	$\text{Li}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	ABW	zeolite Li-A (BW)	$\text{Li}_{0,91}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$
potasowe	EDI	zeolite K-F	$\text{K}_{13}[\text{Al}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 3(\text{OH}) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
	ABW	zeolite K-A (BW)	$\text{K}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
	NAT	K-gonnardite	$\text{K}_9[\text{Al}_9\text{Si}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 20,5\text{H}_2\text{O}$

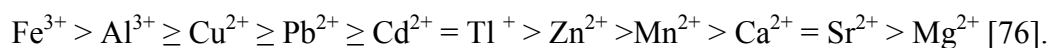
Tab. 2.5 Przykłady zeolitów o różnym składzie pierwiastkowym jednostek podstawowych [76].

Zeolity	Kod	Nazwa	Wzór strukturalny
rubidowe	EDI	zeolite RB-F	$\text{Rb}_{10}[\text{Al}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
cezowe	ABW	Cs- zeolite A (BW)	$\text{Cs}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$
	MFI	Zeolite Cs-ZSM 5	$\text{Cs}_{0,9}[\text{Al}_{0,9}\text{Si}_{23,1}\text{O}_{48}] \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$
mieszane	ANA	Hsianghualite	$\text{Li}_{16}\text{Ca}_{24}[\text{Be}_{24}\text{Si}_{24}\text{O}_{96}] \cdot 6\text{F}$
	ANA	viseite+	$\text{Na}_2\text{Ca}_{10}[\text{Al}_{20}\text{Si}_6\text{P}_{10}\text{O}_{60}] \cdot 36(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$
	THO	Thomsonite	$\text{Na}_2\text{Ca}_4[\text{Al}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	GIS	Amicite	$\text{Na}_4\text{K}_4[\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	CHA	Willhendersonite	$\text{K}_2\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	NAT	Gonnardite	$\text{Na}_5\text{Ca}_2[\text{Al}_9\text{Si}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	NAT	Mesolite	$\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16}[\text{Al}_{48}\text{Si}_{72}\text{O}_{240}] \cdot 64\text{H}_2\text{O}$
	GIS	Garronite	$\text{NaCa}_{2,5}[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Tab. 2.6 Zdolność jonowymienna różnych zeolitów syntetycznych [76].

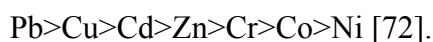
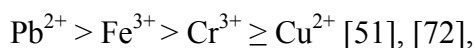
Zeolit	Zdolność wymiany jonowej [mval · g ⁻¹]
4A-X	4,7
Na-P1	2,7
F linde	1,9
sodalit	0,3

Wyznaczony doświadczalnie szereg zdolności do selekcji jonowymiennej dla zeolitów syntetycznych (Na-P1, 4A) wskazuje znacznie większą selektywność względem wielu metali niż wapnia oraz magnezu:



Zeolity naturalne wykazują zróżnicowanie pod względem zdolności jonowymiennej. W Tab. 2.7 porównano klinoptylolit i chabazyt [72]. W odniesieniu do niektórych metali różnica jest bardzo znacząca - prawie czterokrotna dla Co i Ni oraz dwukrotna dla Zn.

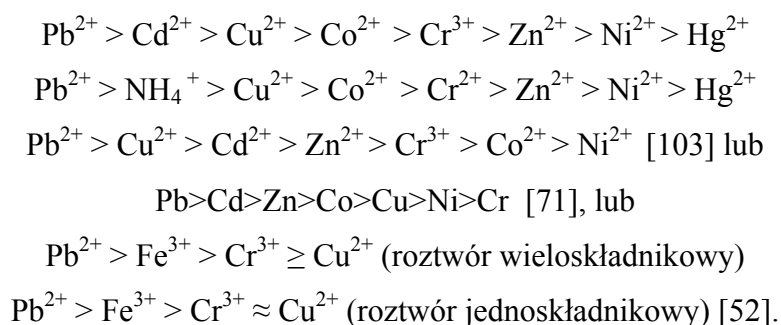
Dla klinoptylolitu i chabazytu szeregi selektywności przedstawiają się odpowiednio:



Tab. 2.7 Porównanie zdolności jonowymiennej dwóch zeolitów naturalnych dla różnych metali [72].

Metal	Klinoptylolit [mg/g]	Chabazyt [mg/g]
Cr	2,4	3,6
Co	1,5	5,8
Ni	0,9	4,5
Cu	3,8	5,1
Zn	2,7	5,5
Cd	3,7	6,7
Pb	6,0	6,0

Zróznicowanie zdolności do selekcji jonowymiennej nie dotyczy tylko różnych typów zeolitów, ale zależy także od formy danego zeolitu, odczynu roztworu, składu (jedno- czy wieloskładnikowy). Poniżej przedstawiono prezentowane w literaturze szeregi zdolności do selekcji wyznaczone w różnych warunkach formy jonowej, składu i odczynu dla klinoptylolitu:



Należy zaznaczyć, że na zjawisko usuwania metali przez zeolity wpływa także odczyn roztworu. Z jednej strony determinuje on formę metalu w środowisku wodnym, z drugiej wpływa na strukturę zeolitu. Wpływ odczynu na strukturę zeolitu związany jest z dysocjacją grup funkcyjnych przy wyższych wartościach pH. Naturalne zeolity zawierają znaczne ilości węglanów i dwuwęglanów wapnia i sodu. Wpływają one na wartość pH wewnątrz zeolitów i powodują, że może ona być wyższa od wartości odczynu roztworu.

Od odczynu roztworu zależy także dominująca forma występowania metalu. Wpływa ona na zdolność usuwania go przez zeolity. Stąd dla danego odczynu roztworu selektywność zeolitu względem metalu będzie zależała od dominującej formy metalu i tworzonych przez niego kompleksów. Ponadto kinetyka usuwania metalu będzie od wielkości tworzonych kompleksów [71].

Obecność w roztworach jonów konkurencyjnych może powodować obniżenie skuteczności procesu. Wiadomo, że Fe^{3+} , Cr^{3+} oraz Cu^{2+} tworzą trwałe kompleksy z cząsteczkami wody, jonami nieorganicznymi, bądź jonami NH_4^+ . Obniżenie skuteczności usuwania przez zeolity jonów Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} i Cr^{3+} w obecności takich anionów, jak: Cl^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} czy NO_3^- tłumaczy się tworzeniem w takim układzie trwałych kompleksów. Zachodzą także reakcje z anionami skutkujące często zatykaniem porów wewnętrznych zeolitów. Przykładowe badania dotyczące wpływu NH_4^+ na usuwanie Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} oraz Cr^{3+} na klinoptylolicie wykazały 26% obniżenie skuteczności dla Cu^{2+} oraz 53% dla Fe^{3+} . Odnotowany wpływ na usuwanie jonów ołowiu był znikomy. Wpływ jonów Cl^- oraz Br^- okazał się bardzo słaby w odniesieniu do wszystkich metali [51].

2.4.2 Zastosowanie zeolitów

Zeolity wyróżnia szereg wyjątkowych cech fizyczno-chemicznych. Wymienić należy wysoką pojemność adsorpcyjną, zdolność molekularno-sitową, selektywność, pojemność jonowymienną, odporność na działanie kwasów i podwyższonej temperatury. Posiadają one bardzo rozwiniętą powierzchnię, dochodzącą do 1,5 tys. $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Występuje w niej wiele miejsc aktywnych. Dzięki temu stanowią one atrakcyjny materiał do stosowania w procesach wykorzystujących sorpcję oraz wymianę jonową. Dodatkowo istnieje możliwość modyfikacji miejsc aktywnych. Szacuje się, że wykorzystanie zeolitów naturalnych na świecie wynosi około 3,6 megaton rocznie. Głównymi producentami są Kuba, Niemcy, Japonia i Południowa Korea, a w ostatnich czasach także Australia, Indonezja, Nowa Zelandia. Dominującym obszarem wykorzystania zeolitów naturalnych jest rolnictwo [32].

Cena tych minerałów kształtuje się na zbliżonym poziomie od kilku już lat. Zależy ona od rodzaju minerału i jego uziarnienia. Ceny klinoptylolitu sięgają od 35\$ do 500\$ za tonę. Chabazyt jest droższym minerałem i jego ceny kształtują się na poziomie 200\$ do 2000\$ za tonę. Najdroższe są materiały czyste o jednorodnym uziarnieniu oraz modyfikowane i aktywowane. Wówczas cena może sięgać nawet 4000 dolarów za tonę [32].

Zeolity naturalne są stosowane w różnych obszarach działalności człowieka już od dawna. Zaczęto je stosować znacznie wcześniej niż poznano i zrozumiano ich własności. Poznanie procesów syntezy zeolitów w warunkach naturalnych, stworzyło możliwość podjęcia działań w skali laboratoryjnej. Początkowo stosowano w tym celu popioły wulkaniczne. Później podjęto próby wykorzystania popiołów lotnych z procesów spalania węgla [10].

Opracowanie metod syntezy zeolitów spowodowało duże zainteresowanie możliwościami ich zastosowania w przemyśle, czy ochronie środowiska. Nie spowodowało ono jednak zmniejszenia zainteresowania materiałami naturalnymi. Dziś oba typy zeolitów, tj. naturalne i syntetyczne są jednakowo powszechnie stosowane w procesach fizycznych, fizykochemicznych a nawet biochemicznych [79].

ZASTOSOWANIE W PRZEMYŚLE

Zeolity, określane także jako sita molekularne, są bardzo powszechnie stosowane w różnych dziedzinach. Głównie stosuje się je w przemyśle chemicznym. Inne popularne obszary wykorzystania to mikroelektronika, optyka (produkcja materiałów o właściwościach luminescencyjnych i nieliniowych własnościach optycznych), medycyna, ochrona środowiska i rolnictwo, budownictwo (jako dodatek do klinkieru portlandzkiego oraz przy wyrobie cementu).

Zeolity naturalne są określane jako materiały „ekologicznie czyste” i bezpieczne. Z tego względu są stosowane w środkach piorących i proszkach czyszczących, fluorkowych pastach do zębów, lekach wspomagających trawienie oraz w filtrach oczyszczających wodę w basenach.

Ze względu na zdolność pochłaniania gazów oraz osuszania i oczyszczania powietrza zeolity naturalne są stosowane w wentylacji kabin oraz w maskach. Umożliwiają one pochłanianie zapachów i wilgoci, usuwanie z powietrza formaldehydu, chloroformu oraz amoniaku [41].

Na rynku dostępne są przetworzone zeolity naturalne w postaci granulatów. Są one powszechnie stosowane do utleniania siarczku węgla, merkaptanów oraz aldehydów. Ich właściwości wykorzystuje się także przy przechowywaniu ciętych kwiatów, warzyw i owoców, gdzie służą do utleniania etylenu [32].

Ciekawym zastosowaniem zeolitów jest produkcja środków o działaniu antybakteryjnym. Uzyskuje się je poprzez wprowadzenie w strukturę jonów Ag^+ . Działanie antybakteryjne jest podobne do działania ozonu i polega na powolnym uwalnianiu aktywnego tlenu. Przewiedzone badania wykazały skuteczność w zwalczaniu takich bakterii, jak: *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* *Escherichia coli*. Wykorzystanie zeolitów jest możliwe dzięki temu, że są nietoksyczne dla ludzi oraz pozbawione smaku i zapachu. Ponadto cechuje je niski koszt pozyskania. Obecnie zeolity antybakteryjne stosuje się przy produkcji narzędzi i materiałów chirurgicznych oraz środków służących do pokrywania powierzchni w celu za-

pewnienia ich sterylności. Przykładowym zastosowaniem jest pokrywanie powierzchni zabawek dla dzieci [98]. Amerykańskie wojsko stosuje już produkt Quick Clot, ograniczający krwawienie z otwartych ran poprzez przyspieszenie tworzenia skrzepów [32].

Przewiduje się możliwość szerszego wykorzystania zeolitów w medycynie, przy tworzeniu sztucznych organów - wątroby, płuc, serca, krwi. Uzasadnieniem tych planów są przede wszystkim zdolności sorpcyjne gazów, w tym wypadku CO₂ [41].

Zeolity znajdują także zastosowanie jako katalizatory reakcji chemicznych. Stosowane są jako wymienniki ciepła. Jest to możliwe dzięki wykorzystaniu efektu cieplnego towarzyszącego reakcjom hydratacji i dehydratacji [41].

W ostatnich latach prowadzonych jest także wiele badań nad zastosowaniem zeolitów w procesach membranowych [44]. Najnowszym zastosowaniem zeolitów są mikroreaktory, mikromembrany oraz sensory [22]. Szczególną właściwością predestynującą zeolity do wykorzystania w tym obszarze jest ich struktura wewnętrzna oraz zdolność bardzo selektywnej adsorpcji. Rozwój tego obszaru zastosowania jest jednakże uzależniony od opanowania umiejętności syntezy bardzo uporządkowanych i jednolitych struktur.

KATALIZATORY

Rozwój technik syntezy stworzył nowe kierunki w dziedzinie katalizy i separacji. Jednym z najistotniejszych osiągnięć była synteza zeolitów o wysokiej zawartości SiO₂ (powyżej 95%). Możliwe stało się prowadzenie przy zastosowaniu takich wzbogacanych zeolitów procesów syntezy i separacji [109].

Do sukcesu przyczynił się także rozwój techniki w zakresie badania i modelowania procesów syntezy. Były to głównie: dyfrakcja rentgenowska, NMR oraz techniki modelowania. Nowe narzędzia przyczyniły się to do zrozumienia zjawiska i poznania katalitycznych własności zeolitów.

Katalizatory zeolitowe wyróżnia wysoka selektywność oraz odporność na trucizny. Mogą być także nośnikami metali szlachetnych i przejściowych. W przemyśle petrochemicznym zeolity znalazły zastosowanie jako nośniki katalizatorów, w procesach krakingu, alkilacji, reformingu, uwodornienia, izomeryzacji, oligomeryzacji, aromatyzacji olefin, w przeróbce ropy naftowej oraz gazu ziemnego. Najczęściej stosowane są zeolity: mordenit, ZSM-5, Linde X, Linde Y. Ich żywotność wynosi od kilku miesięcy do kilku lat. Dezaktywacja jest zazwyczaj wynikiem działania temperatury, zatrucia lub zatkania powierzchni. Tylko w niektórych przypadkach możliwa jest ich reaktywacja [41].

Już w latach 60' zeolity wyparły inne materiały stosowane w tym celu. Od tego czasu opracowano wiele publikacji [101, 26] i kilka tysięcy patentów dotyczących katalitycznego wykorzystania zeolitów.

ROLNICTWO

W Stanach Zjednoczonych działają głównie duże firmy związane z wydobywaniem, przetwarzaniem oraz sprzedażą chabazytu. Oferują one także produkty na bazie klinoptylolitu. W rolnictwie zeolity znalazły zastosowanie przede wszystkim ze względu na zdolności jonowymienne oraz sorpcyjne. Obecnie najczęściej używane są zeolity naturalne. Nie bez znaczenia dla ich stosowania jest fakt, iż zeolity naturalne są materiałem ekologicznym i nie wykazują szkodliwego działania na ludzi i zwierzęta. Stosuje się je jako nośniki pestycydów i herbicydów, dodatki w paszach i karmach dla kotów, świń owiec i ptaków oraz jako dodatki nawozowe i kondycjonery gleby. Umożliwiają powolne dawkowanie do gleb składników odżywczych dla roślin. Zapobiega to ich zbyt szybkiemu wymywaniu [32]. Zastosowanie zeolitów przy produkcji nawozów mineralnych umożliwia powolne i kontrolowane wprowadzanie do gleby takich niezbędnych składników jak jony potasu, jony amonowe czy fosforanowe. Jednocześnie możliwe staje się ograniczenie potrzeby nawadniania gleb. Woda jest dobrze utrzymywana w strukturze zeolitów [41].

Także w Polsce dostępne są na rynku nawozy zawierające zeolity, np. preparat Gardenvit. Producenci podkreślają jego przydatność w pochłanianiu z gleby metali ciężkich, zmniejszaniu jej kwasowości oraz zatrzymywaniu wody i niwelacji skoków temperatury [35].

Na rynku amerykańskim dostępny jest komercyjny produkt, nazywany Alga Eater. Jest on stosowany w usuwaniu alg ze zbiorników wodnych czy stawów hodowlanych. W stawach hodowlanych, np. przy hodowli krewetek, stosuje się je powszechnie do usuwania amoniaku z wody. Zeolity naturalne stosuje się także powszechnie jako „pochłaniacze zapachu” na fermach zwierząt [32].

Badania nad zastosowaniem zeolitów do przygotowania nawozów zdolnych do powolnego uwalniania miedzi wykazały przydatność tego materiału. Wykazały też możliwość ich stosowania w rolnictwie na glebach z niedoborem miedzi. W procesie wymiany jonowej wprowadzono do naturalnego klinoptylolitu jony Cu^{2+} , immobilizowane na powierzchni mikrostruktury zeolitu poprzez kompleksowanie ligandem zoligeometryzowanego tiofenu. Zmodyfikowany zeolit zastosowano w hydroponicznej uprawie kukurydzy na powierzchni Knopa [83].

Prowadzono także wiele badań nad zastosowaniem zeolitów w oczyszczaniu gleb z metali. Zastosowanie zeolitów syntezowanych z popiołów lotnych okazało się doskonałym sposobem immobilizacji przede wszystkim jonów Cd, Co, Cu, Ni oraz Zn. Głównym procesem była sorpcja, dodatkowo wspomagana wzrostem odczynu środowiska glebowego. Było to następstwem wprowadzenia alkaicznego zeolitu z popiołu lotnego [78]. W innych badaniach, także potwierdzających skuteczność zeolitów w oczyszczaniu gleby, synteza materiału następowała *in situ*. Proces prowadzono w temperaturze około 30° C. Jako materiał wejściowy stosowano popiół lotny po obróbce wstępnej [96].

OCZYSZCZANIE I OSUSZANIE GAZÓW

Omówiona wcześniej budowa wewnętrzna warunkuje właściwości sorpcyjne zeolitów. Dzięki niej są one wykorzystywane do osuszania i oczyszczania gazów, a także do rozdzielania gazów. Materiały te cechuje selektywność oraz znaczna pojemność sorpcyjna względem wody, ze względu na jej własności dipolowe. Z uwagi na to zeolity stosuje się przykładowo do osuszania gazów obojętnych oraz do osuszania powietrza atmosferycznego.

Zróznicowanie wielkości porów oraz obecność kationów w strukturze zeolitów sprawiają, że są one także stosowane w selektywnej adsorpcji składników mieszanin gazowych. Prowadzone badania nad zastosowaniem ich w usuwaniu CO₂, SO₂ bądź tlenków azotu zakończyły się pozytywnym rezultatem, także w odniesieniu do zeolitów syntezowanych z popiołów lotnych [102]. W procesach separacji gazów zeolity stosuje się już ponad 40 lat [109].

DEZAKTYWACJA ODPADÓW NUKLEARNYCH/ USUWANIE PIERWIASTKÓW RADIOAKTYWNYCH

Pierwsze próby zmierzające do zastosowania zeolitów (wówczas jeszcze naturalnych) podjęto już ponad 40 lat temu. Prowadzono badania nad usuwaniem cezu i strontu z roztworów wodnych [94]. Obecnie zarówno zeolity naturalne jak i syntetyczne stosuje się w dezaktywacji odpadów nuklearnych i niektórych przemysłowych. Powszechne zastosowanie znajdują także na terenach skażonych pierwiastkami promieniotwórczymi po awariach atomowych i próbach nuklearnych [46, 45, 28, 60, 56].

Przykładowo klinoptylolit wykazuje znaczne właściwości immobilizujące względem cezu i strontu. Z tego względu właśnie ten materiał został zastosowany w trakcie gaszenia pożaru elektrowni w Czarnobylu w 1986 r. Zrzut ponad 200 tys. ton klinoptylolitu spowodował

wał sorpcję cezu i strontu. Zapobiegło to większemu rozprzestrzenieniu się tych pierwiastków w środowisku i bardziej rozległemu zanieczyszczeniu wód gruntowych [87].

Także w odniesieniu do innych pierwiastków radioaktywnych klinoptylolit i jego zmodyfikowane formy wykazują właściwości immobilizujące. Są one znacznie lepsze w porównaniu z innymi zeolitami naturalnymi, np. natrolitem. Klinoptylolit jest szczególnie przydatny w procesach usuwania radioaktywnego jodu ze ścieków [33].

Także zeolity syntetyczne mogą znaleźć istotne zastosowanie w usuwaniu pierwiastków radioaktywnych. Prowadzone w tym kierunku badania potwierdziły skuteczność zeolitu X w usuwaniu U(IV) [4]. Wykazano negatywny wpływ temperatury. Przy wzroście temperatury otoczenia spadała skuteczność usuwania uranu z roztworu. Maksymalna zdolność sorpcyjna wynosiła $9,94 \cdot 10^{-4}$ mg/g zeolitu. Jednocześnie wykazano możliwość usuwania uranu (IV) za pomocą zeolitu X, zarówno z roztworów o odczynie kwaśnym, jak i alkalicznym.

OCZYSZCZANIE WODY I ŚCIEKÓW

Jednym z pierwszych i nadal dominującym, szczególnie na skalę przemysłową, zastosowań zeolitów jest usuwanie z wody i ścieków jonów NH_4^+ . Tradycyjnie w procesie tym stosuje się klinoptylolity [39,61]. Obecnie jednak coraz częściej zastosowanie znajdują także materiały syntetyczne [65].

Innym obszarem wykorzystania zeolitów są przydomowe systemy oczyszczania i zmiękczenia wody. Wykorzystuje się w nich jonowymienne właściwości tych materiałów [41]. Na rynku polskim dostępne są multisystemy do uzdatniania wody, w których wykorzystuje się zeolity. Przykładowym produktem dostępnym na rynku jest Crystal-Right™ (Tab. 2.8 i Tab. 2.9). Ma on służyć do usuwania wapnia, żelaza, manganu, amonu poprzez wymianę jonową. Służy także alkalizowaniu wody [23].

Tab. 2.8 Parametry charakteryzujące przykładowy komercyjny zeolit.

Zawartość czystego klinoptylolitu w produkcie	min. 70%
Gęstość	2200-2450 kg/m ³
Gęstość nasypowa	ok. 900 kg/m ³
Zakres wielkości cząstek	+1,4 mm < 2%, -0,5 mm < 5% +0,63 mm < 2%, -0,2 mm < 5%
Całkowita pojemność wymienna w stosunku do NH_4^+	maks. 0,7 val/l
Ograniczenie pH	6-8 (praca)
Wysokość złoża	1000-1500 mm

Tab. 2.9 Parametry pracy dla przykładowego zeolitu komercyjnego.

Operacja	Szybkość	Roztwór	Czas, min	Ilość
Eksploatacja	8-12 m/h	-	-	-
Plukanie wsteczne	tak, aby uzyskać min. 50% ekspansję	-	-	-
Regeneracja	1-2 m/h	3-5% NaCl	min. 60**	80-90 g/l złoza
Plukanie (wolne)	1-2 m/h	-	-	min. 2 OZ*
Plukanie (szybkie)	8-12 m/h	-	20-40	4-10 OZ

Minimalna głębokość złoza 700 mm

*OZ=objętość złoza

**Zaleca się pozostawienie solanki w złożu na okres 6-12 h

Klinoptylolit jest także najczęściej stosowanym zeolitem w procesach usuwania metali ciężkich ze ścieków. Wynika to z jego znacznej pojemności jonowymiennej. Sorbuje on niemal wszystkie metale ciężkie występujących w środowisku wodnym. Szczególnie wysoką efektywność usuwania uzyskuje się w odniesieniu do jonów: Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{+3} oraz Mn^{2+} [16,108,34]. Podkreśla się jednakże znaczną różnicę pomiędzy zdolnością adsorpcyjną ołowiu oraz kadmu [14]. Kadm usuwany jest na klinoptylolicie znacznie gorzej [105]. Badania nad zastosowaniem klinoptylolitu bułgarskiego w usuwaniu miedzi wykazały jego skuteczność w oczyszczaniu wód [73]. Przebieg procesu uzależniono jednak od stężenia początkowego: przy 10 mg Cu^{2+} możliwe było prowadzenie go jednoetapowo. Natomiast przy 50 mg Cu^{2+} konieczne było prowadzenie go dwu- lub trójetapowo. Jednocześnie zaobserwowano, że zmniejszenie wielkości ziaren skutkuje wzrostem skuteczności procesu.

Przedmiotem badań jest obecnie wiele zeolitów naturalnych oraz syntetycznych. Wciąż poszukuje się zeolitów o szczególnych właściwościach usuwania metali z roztworów wodnych [69].

Prowadzono badania nad zastosowaniem bentonitu [27] oraz skolecytu [17,25] w procesie usuwania metali. Wyniki ich wskazują na wysoką skuteczność usuwania Pb^{2+} oraz Ni^{2+} na bentonicie oraz Cu^{2+} na skolecycie.

Warto podkreślić, że wyniki niektórych badań [5] wskazują na dziesięciokrotnie większą wydajność zeolitów syntetycznych (Na-P1) względem naturalnych (klinoptylolitu). Przykładowo dla Na-P1 uzyskano wydajności 0,838 mmol Cr/g, 0,342 mmol Ni/g, 0,499 mmol Zn/g 0,795 mmol Cu/g. Dla klinoptylolitu wynosiły one 0,079 mmolCr /g, 0,034 mmol Ni/g, 0,053 mmolZn/g oraz 0,093 mmol Cu/g. Te same badania potwierdziły skuteczność stosowania zeolitu Na-P1 w oczyszczaniu ścieków galwanicznych.

Badania dotyczące usuwania kobaltu i kadmu ze ścieków wykazały, że najlepsze właściwości wykazują zeolity A, X oraz Y. Natomiast znacznie gorsze rezultaty uzyskano w odniesieniu do erionitu i ZSM-5 [38]. Interesujące są wyniki badań dotyczących zastosowania zeolitów syntetycznych (X) w usuwaniu ze ścieków jonów cynku i ołowiu. Wykazano, iż jony te zajmują różne miejsca w strukturach zeolitycznych. Tym samym nie są one względem siebie konkurencyjne i efektywność usuwania metali z mieszaniny nie maleje. Można stwierdzić iż własność ta związana jest ze strukturą zeolitów. Charakteryzuje ją obecność licznych komór i kanałów o różnej dostępności dla poszczególnych jonów [8].

Wyniki innych badań, dotyczących usuwania jonów ołowiu przy zastosowaniu zeolitu Na-X, wykazały znaczną skuteczność usuwania jonów ołowiu. Uzyskano 50% skuteczność dla roztworu ołowiu 0,1n. Interesującym spostrzeżeniem wynikającym z tych badań jest fakt, że skuteczność usuwania wzrasta ze wzrostem odczynu. Badania prowadzono w zakresie pH od 5 do 7. Wyznaczone plato nie jest jednakże stechiometryczne dla żadnej wartości odczynu [85]. Inne badania dotyczące usuwania jonów miedzi, cynku i chromu potwierdziły wpływ odczynu na skuteczność usuwania metali. Jednocześnie badania te są interesujące ze względu na uzyskaną skuteczność usuwania cynku. Przy stężeniu początkowym 50 mg Zn/dm^3 , odczynie pH=6 oraz dawce zeolitu równej 2 g/dm^3 , uzyskano blisko 100% skuteczność usuwania jonów cynku [107].

Na interesującą właściwość niektórych zeolitów wskazują badania dotyczące zastosowania zeolitu NH_4^+/Y w usuwaniu arsenu występującego w małych stężeniach. Uzyskanie wyniki badań wskazują na bardzo dużą skuteczność zeolitu typu NH_4^+ w usuwaniu arsenu. Ponadto uzyskane rezultaty wykazują zdolność zeolitu do buforowania roztworów. Dzięki temu jest on efektywny w bardzo szerokim zakresie pH = 2-12. Może to przyczynić się do obniżenia kosztów oczyszczania wód i ścieków z arsenu, ponieważ nie będzie konieczna korekta odczynu [84].

Warto podkreślić, że niektóre zeolity (np. ZSM-5) znajdują także zastosowanie w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych ze ścieków. Prowadzone badania nad połączeniem procesu flokulacji z adsorpcją zanieczyszczeń organicznych ze ścieków wskazują na znaczną poprawę efektywności procesu. Uzyskano 95% zamiast 88% usunięcia zanieczyszczeń organicznych [64].

Prowadzono wiele badań nad zastosowaniem zeolitów w procesach oczyszczania ścieków na skalę przemysłową [107, 62, 63, 97]. Oprócz badań nad zastosowaniem zeolitów w procesach usuwania metali, realizowane są także liczne badania dotyczące mechanizmu procesu [100].

2.5 Metody wytwarzania zeolitów syntetycznych

Zastosowanie zeolitów naturalnych w gospodarstwach domowych sięga czasów starożytnych. Ich właściwości przez długie lata zaspokajały potrzeby. Rozwój różnych obszarów działalności człowieka, w tym przemysłu spowodował zwiększenie zapotrzebowania pod względem ilości. Ponadto zmianie uległy wymagania dotyczące właściwości materiału, szczególnie jego selektywności i pojemności. Odpowiedzią na te oczekiwania była początkowo modyfikacja zeolitów naturalnych. Zmierzała ona przykładowo do przystosowania ich do sorpcji metali w formie anionowej, np. CrO_4^{2-} , AsO_3^{2-} , TeO_3^{2-} .

Innym sposobem była homojonizacja zeolitów [40, 24]. Modyfikacja była jednakże tylko częściowym spełnieniem wymagań i oczekiwań. Nie rozwiązywała ona problemu wzrastającego zapotrzebowania ilościowego.

Rozwój technik krystalograficznych oraz spektroskopowych, który nastąpił w XX wieku umożliwił poznanie własności budowy zeolitów. Przyczyniły się do tego także badania nad syntezą zeolitów. Szczegółowo analizowano wpływ warunków prowadzenia procesu na strukturę i własności produktów. Badano także możliwości ich modyfikacji. W ten sposób stworzone zostały warunki do syntezowania zeolitów, które nie występują w naturze. Pojawiła się także możliwość dostosowywania ich własności do konkretnych potrzeb [99]. Pierwsze systematyczne prace nad syntezą zeolitów podjęto w latach 50' ubiegłego stulecia.

W literaturze ostatnich lat bardzo szeroko zostały opisane badania dotyczące syntezy zeolitów. Należy podkreślić znaczne zróżnicowanie metod uzyskiwania tych samych zeolitów. Stosowane są różne zakresy temperaturowe, proporcje składników, etapy postępowania. Należy także zwrócić uwagę na mnogość form zeolitycznych możliwych do wyprodukowania [76, 93, 94, 92, 48].

Proces syntezy realizowany może być jedno lub wielostopniowo. Wyróżnić można cztery metody otrzymywania zeolitów z popiołów lotnych. Są to:

- klasyczna alkaiczna konwersja popiołu lotnego,
- alkaiczne fuzja + klasyczna alkaiczna konwersja popiołu lotnego,
- konwersja sucha lub stopionych soli,
- dwustopniowa synteza [90].

Z uwagi na fakt, że prowadzone w ramach pracy badania dotyczyć mają obróbki hydrotermicznej metoda ta zostanie przedstawiona szczegółowo.

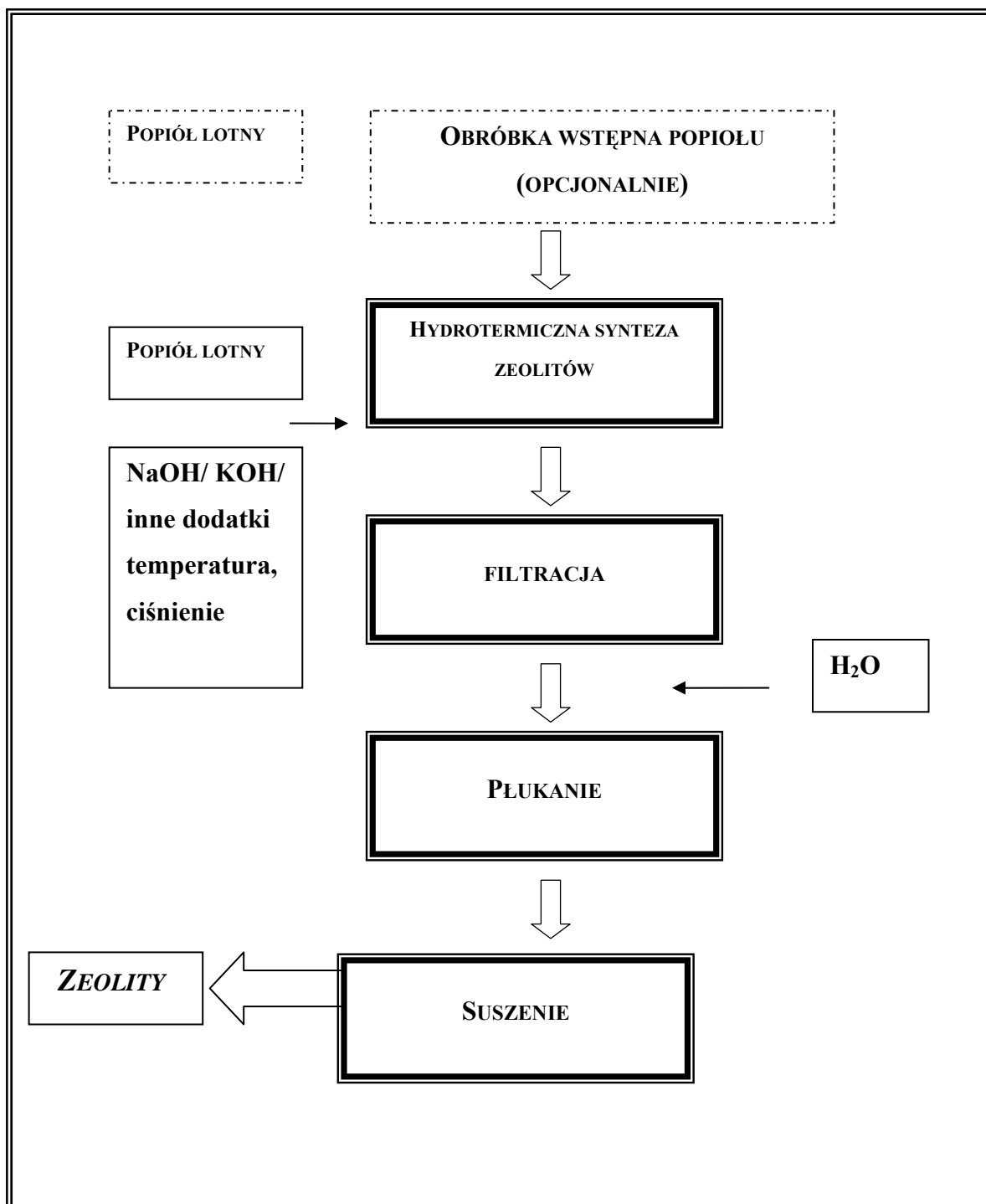
2.5.1 Hydrotermiczna synteza zeolitów z popiołów lotnych

Hydrotermiczna synteza to proces fizykochemiczny. Jest on realizowany w alkaicznym roztworze w warunkach atmosferycznego lub zwiększonego ciśnienia (wówczas realizowana jest w autoklawie). Synteza realizowana może być jedno- lub wielostopniowo. Schemat procesu syntezy przedstawiono na Rys. 2.10.

Synteza hydrotermiczna polega na obróbce mieszaniny popiołu lotnego i wodorotlenku (najczęściej sodu lub potasu) w określonych warunkach temperatury i ciśnienia procesu. Stosowane są także dodatki. Najczęściej jest to chlorek sodu. W dalszym etapie stosuje się filtrację, płukanie i suszenie materiału [77]. Czas prowadzenia procesu według danych literaturowych wynosi w różnych metodach od kilku godzin do kilku, a nawet kilkunastu dni. Bardzo zróżnicowane są także przedziały temperaturowe. Niektóre syntezy prowadzono w temperaturze pokojowej. Należy podkreślić, że im wyższa temperatura reakcji tym krótszy może być jej czas.

Wyniki publikowanych badań wskazują na zróżnicowaną wydajność metod. Wynika to nie tylko z warunków prowadzenia syntezy, ale także właściwości fizycznych i chemicznych stosowanych popiołów.

Szczegółowa analiza opisanych w literaturze metod prowadzenia syntezy zeolitów pozwala stwierdzić, że wydajność procesu zeolityzacji wzrasta wraz z wydłużeniem czasu prowadzenia procesu. Wzrost wydajności powodowany jest także przez wzrost stężenia wodorotlenku lub zawartości popiołu w mieszaninie. Należy podkreślić, że synteza prowadzona może być tylko w pewnych przedziałach temperatury. Nadmierny jej wzrost skutkuje uszkodzeniem struktur zeolitycznych. Dodatkowo liniowa zmiana warunków prowadzenia procesu nie zawsze skutkuje wzrostem wydajności powstawania konkretnego zeolitu. Często w danych warunkach rozpoczyna się synteza innych struktur. Przykładem mogą być badania nad syntezą NA-P1. Na podstawie ich wyników stwierdzono, że prowadząc syntezę w temp. 200°C i stosując NaOH 0,5 mol/dm³ po 15 godzinach reakcji produktem był zeolit Na-P1. W tych samych warunkach po 24 godzinach wytworzyły się dodatkowo Na-P, Analcime, Gmelinite [77].



Rys. 2.10 Schemat procesu hydrotermicznej syntezy zeolitów.

Interesujące są także badania nad wpływem warunków prowadzenia procesu syntezy na jakość produktów [102]. W badaniach tych prowadzono syntezę zeolitów w bardzo różnych warunkach. Przeanalizowano ponad 200 wariantów. Zmieniano skład frakcyjny popiołu, koncentrację NaOH, stężenie popiołu w mieszaninie, temperaturę reakcji, czas reakcji, ilość płukania i warunki suszenia (czas i temperaturę). Dodatkowo badano także wpływ obróbki magnetycznej i dopalania. W Tab. 2.10 przedstawiono zróżnicowanie produktów reakcji dla nieznacznie zmienionych warunków syntezy. Jak widać na przedstawionych przykładach już minimalne zmiany temperatury, czy czasu reakcji skutkowały innym składem zeolitycznym produktu. Zmianie ulegała także wartość powierzchni właściwej produktów syntezy [102].

Tab. 2.10 Zróżnicowanie produktów reakcji dla nieznacznie zmienionych warunków syntezy [102].

nr	stężenie NaOH, mol/dm ³	Stężenie popio- łu, g/dm ³	temperatura reakcji, °C	czas reakcji, d,h,m	liczba płukania	temperatura suszenia , °C	czas suszenia l, h	typ zeolitu	BET, m ² /g
1.	1	300	20	1m	8	100	6	brak	10,18
2.	1	300	20	3m	4	100	6	Na-X	29,45
3.	2	100	100	3h	4	100	6	brak	-
4.	2	100	100	6h	4	100	6	Na-P1,Na-P, Linde-B1	-
5.	2	100	60	3d	4	100	6	Na-P, Na-P1	27,01
6.	2	100	80	3d	4	100	6	Na-P, Na-P1	27,92
7.	2	100	100	3d	4	100	6	Na-P1,Na-P, Linde-B1	30,61

Osobną kwestią pozostaje obróbka wstępna popiołu lotnego. Możliwe do przeprowadzenia operacje to:

- wydzielenie frakcji,
- dopalanie,
- magnesowanie.

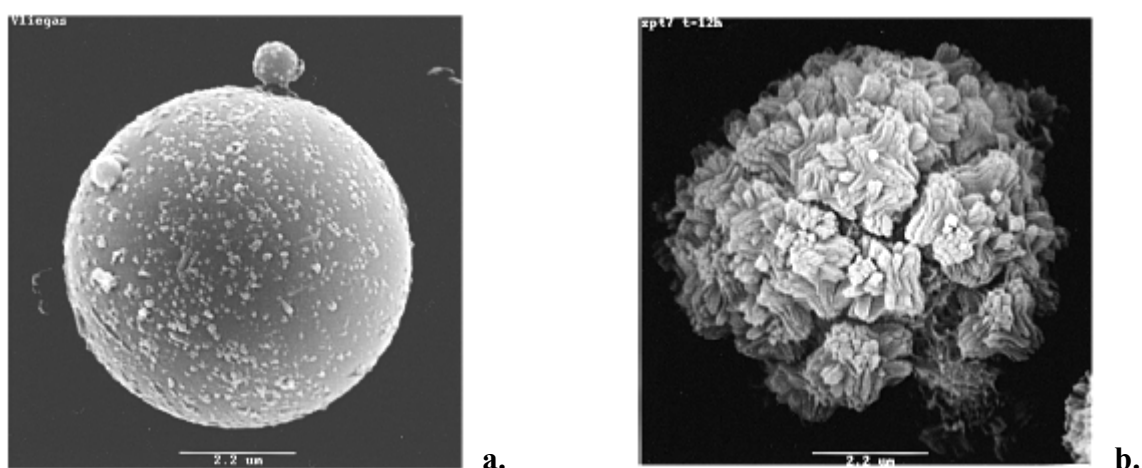
Wydzielenie frakcji służy oddzieleniu od pozostałych frakcji najwłaściwszej dla procesu zeolityzacji oraz usunięciu składników przeszkadzających. Należy też pamiętać, że poszczególne frakcje mogą znacząco różnić się składem chemicznym. W związku z tym możliwa jest w pewnym stopniu modyfikacja składu substratu syntezy.

Dopalanie umożliwia dopalenie pozostałego po procesie spalania węgla, nie dopalonego w kotle. Umożliwia tym samym oczyszczenie materiału.

Podobnie magnesowanie służy usunięciu z porcji popiołu lotnego ferromagnetyków. Może to być istotne z uwagi na fakt, że są to składniki przeszkadzające w przebiegu procesu zeolityzacji. Niekiedy proces ten, jako służący odzyskaniu cząstek żelaza, jest uzasadniony ekonomicznie. Rozważając zastosowanie obróbki wstępnej należy mieć na uwadze jej wpływ na jakość powstającego produktu oraz uzasadnienie ekonomiczne. Oszacowania wymaga opłacalność obróbki wstępnej.

Jako najważniejsze parametry decydujące o przebiegu zeolityzacji wymienia się temperaturę i czas reakcji oraz stężenie zastosowanej zasady. Ilość parametrów wpływających jest jednakże większa. Parametry te można modyfikować optymalizując warunki prowadzenia procesu i zmieniając właściwości produktu. Są to oprócz wymienionych: iloraz objętości frakcji ciekłej i stałej, rodzaj zastosowanego wodorotlenku i intensywność mieszania [89].

Proces zeolityzacji skutkuje zmianą struktury wewnętrznej (Rys. 2.11) oraz składu mineralogicznego (Tab. 2.11). W konsekwencji zmianie ulegają też własności fizyczne i chemiczne powstającego materiału w stosunku do materiału wejściowego [89].



Rys. 2.11 Cząstka popiołu przed zeolityzacją (a) i po 12 godzinach procesu, w temperaturze 90°C (b) [89].

Tab. 2.11 Zmiana składu mineralogicznego popiołu w procesie zeolityzacji [89].

Faza mineralna	Popiół (%)	Produkt zeolityzacji (%)
Szkło	70	20
Kwarc	4	2
Mullit	15	13
Tlenki żelaza	8	7
Wodorotlenki wapna i magnezu	0	10
Zeolit Na-Pl	0	40-45

Według niektórych danych literaturowych 45% popiołów lotnych powstających w procesie spalania węgla można byłoby poddać syntezie zeolitów [89].

Najnowsze wyniki badań publikowanych w literaturze odnoszą się do prób prowadzenia syntezy zeolitów z popiołów lotnych w skali przemysłowej [67]. Synteza zeolitów na skalę przemysłową jest zadaniem trudnym technicznie. Przyczyną są: długi czas przetrzymywania, długi czas utrzymywania wysokiej temperatury reakcji a także bardzo często duże zapotrzebowanie na stosowany w procesie wodorotlenek metalu. Możliwe są oczywiście modyfikacje pewnych parametrów. Często jednakże mają one miejsce kosztem innych parametrów. Przykładowo, skrócenie czasu reakcji wiąże się ze zwiększeniem stężenia zasady.

W literaturze opisana została unikalna metoda syntezy zeolitów na skalę przemysłową [67]. Jej wyjątkowość związana jest z następującymi modyfikacjami procesu:

- skrócenie czasu reakcji przez zwiększenie temperatury reakcji, co było możliwe dzięki zastosowaniu autoklawu,
- usuwanie nadmiaru wody w trakcie reakcji zapobiega obniżaniu jej szybkości, na skutek zmniejszenia stężenia reagującej zasady,
- zmniejszenie wartości stosunku stężeń zasada: popiół zapewnia zmniejszenie zużycia wodorotlenku,
- usuwanie wody w trakcie procesu syntezy, może skutkować wyeliminowaniem potrzeby prowadzenia procesu filtracji i oczyszczania - woda może być zwracana do obiegu.

Temperatura reakcji wynosiła 420 K. Jej czas to ok. 280 min (130 min. ogrzewanie + 150 min. utrzymywanie temperatury). Po tym czasie woda była usuwana z naczynia reakcyjnego a próba ochładzana. Badania porównawcze między materiałem syntezowanym w klasycznych warunkach oraz w opisanej powyżej instalacji pilotażowej wykazują, że w tym drugim przypadku uzyskano nawet materiał o wyższych wartościach parametru CEC. Tym samym można stwierdzić, że modyfikacja metod syntezy zeolitów, zmierzająca do obniżenia kosztów, nie musi wpływać negatywnie na jakość uzyskanego materiału [67].

Rozdział 3

Część badawcza

3.1 Cel i zakres pracy

CELEM NINIEJSZEJ PRACY BYŁA OPTIMALIZACJA WYBRANEJ METODY SYNTEZY ZEOLITÓW Z POPIOŁÓW LOTNYCH POCHODZĄCYCH Z ELEKTROCIEPŁOWNI ORAZ OCENA SKUTECZNOŚCI USUWANIA WYBRANYCH METALI ZE ŚCIEKÓW PRZY ZASTOSOWANIU UZYSKANYCH ZEOLITÓW SYNTETYCZNYCH.

CELEM PROWADZONYCH BADAŃ BYŁO ZNALEZIENIE ODPOWIEDZI NA PYTANIA:

- CZY ZEOLITY SYNTEZOWANE Z POPIOŁÓW LOTNYCH NADAJĄ SIĘ DO USUWANIA METALI ZE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH?
- CZY ZEOLITY SYNTETYCZNE ZAPEWNIĄ USUWANIE METALI W WYMAGANYM STOPNIU?
- CZY ZASTOSOWANIE ZEOLITÓW SYNTETYCZNYCH W PROCESIE USUWANIA METALI ZE ŚCIEKÓW JEST UZASADNIONE EKONOMICZNIE I Z PUNKTU WIDZENIA OCHRONY ŚRODOWISKA?

W CELU ZNALEZIENIA ODPOWIEDZI NA POSTAWIONE PYTANIA PRZYJĘTO KONIECZNY ZAKRES PRACY, PRZEDSTAWIONY PONIŻEJ:

- BADANIE WŁAŚCIWOŚCI POPIOŁÓW LOTNYCH PRZEZNACZONYCH DO SYNTEZY;
- SYNTEZA ZEOLITÓW Z POPIOŁÓW LOTNYCH;
- BADANIE WŁAŚCIWOŚCI SYNTEZOWANEGO MATERIAŁU ZEOLITYCZNEGO;
- BADANIA WSTĘPNE W CELU WYTYPOWANIA METALI PODATNYCH DO USUWANIA NA SYNTEZOWANYCH ZEOLITACH;
- BADANIA KINETYKI USUWANIA METALI NA ZEOLITACH SYNTETYCZNYCH;
- BADANIE PODSTAW PROCESU USUWANIA METALI Z ROZTWORÓW WODNYCH;
- BADANIE USUWANIA METALI ZE ŚCIEKÓW RZECZYWISTYCH;
- BADANIE MOŻLIWOŚCI ZAGOSPODAROWANIA ZUŻYTYCH ZEOLITÓW SYNTETYCZNYCH.

3.2 Oznaczenia i aparatura

BADANIE UZIARNIENIA PRÓBY POPIOŁU

Analizę uziarnienia popiołu przeprowadzono przy zastosowaniu sit o średnicach nominalnych oczek: 0,040; 0,045; 0,056; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,3 i 12 mm. Udział frakcji określony został wagowo, na podstawie masy frakcji pozostającej na sicie oraz przechodzącej przez sito. Określono procentowe udziały poszczególnych frakcji w badanej próbce popiołu.

ANALIZA JAKOŚCIOWA POPIOŁU LOTNEGO I ZEOLITÓW

Analizę jakościową przeprowadzono przy zastosowaniu dyfrakcji rentgenowskiej. Analiza polegała na identyfikacji struktur krystalicznych oraz minerałów. Zastosowano dyfraktometr rentgenowski X'PERT firmy Philips. Dyfraktometr był wyposażony w generator PW 1830, moduł kontrolny PW 3710 oraz licznik PW 3719. Zastosowane zostało promieniowanie CuK_α , goniometr pionowy i licznikowa rejestracja kąta i położenia refleksu. Zakres pomiarowy kąta 2θ wynosił $5-100^\circ$, krok: $0,05^\circ$. Przyjęto czas zliczania pojedynczego impulsu równy 2 sekundy. Napięcie wynosiło 40 kV, natomiast natężenie: 30 mA.

Przeprowadzona została obróbka danych eksperymentalnych. Służyła ona usunięciu tła obliczenia pozycji, intensywności integralnej i wysokości pików. W tym celu zastosowano program komputerowy DHN - Powder Diffraction System. Identyfikacja faz polegała na porównaniu uzyskanych sygnałów z sygnałami wzorcowymi zawartymi w bazie danych (ICDD PDF-2).

POMIAR STĘŻEŃ NATURALNYCH IZOTOPÓW PROMIENIOTWÓRCZYCH

Analizę jakościową i ilościową przeprowadzono metodą wielokanałowej spektrometrii promieniowania gamma. Podstawę stanowiły pomiary widm na wielokanałowym spektrometrze promieniowania gamma. Zastosowano spektrometr GENIE-2000, firmy Canberra-Packard, z niskoenergetycznym detektorem półprzewodnikowym- model GX2518. Spektrometr był sprzężony z komputerem, przy pomocy którego analizowano zmierzone widma. W badaniu identyfikowano naturalne izotopy promieniotwórcze należące do szeregu uranowo-radowego, najbardziej rozpowszechnionego w przyrodzie.

OZNACZENIE pH

Oznaczenie odczynu wyciągów wodnych popiołów i zeolitów oraz badanych ścieków rzeczywistych wykonano przy użyciu pehametru-jonometru firmy Radelkis, model OP-211.

ANALIZA ILOŚCIOWA SODU

Analizę ilościową sodu wykonano metodą emisyjnej spektrometrii płomieniowej przy użyciu fotometru płomieniowego FLAPO, firmy ZEISS (zakres: 0,1-10 mg/dm³).

ANALIZA ILOŚCIOWA MIEDZI, NIKLU, CHROMU, CYNKU, KADMU, ARSENU, MANGANU I KOBALTU

Analizę ilościową metali: Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, As, Mn i Co wykonano metodą płomieniowej absorpcji atomowej. Zastosowano spektrofotometr Zeiss, model AAS 30. Zakresy oznaczeń aparatu:

- **Cynk** > 0,005 mg/dm³,
- **Mangan** > 0,01 mg/dm³,
- **Nikiel** > 0,01 mg/dm³,
- **Chrom** > 0,005 mg/dm³,
- **Kadm** >0,01 mg /dm³,
- **Miedź** >0,01 mg /dm³
- **Kobalt** >0,01 mg /dm³.

Część oznaczeń Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, As, Mn i Co wykonano przy użyciu spektrofotometru GBC Awanta. Zakres oznaczeń aparatu dla wszystkich metali był > 0,001 mg/dm³.

ANALIZA ILOŚCIOWA OŁOWIU

Analizę ilościową ołowiu wykonano metodą płomieniowej absorpcji atomowej przy użyciu spektrometru emisji atomowej ICP-AES Liberty 220 firmy Varian.

Zakres analityczny >0,014 mgPb/dm³.

ANALIZA ILOŚCIOWA RTĘCI

Analizę ilościową rtęci wykonano metodą płomieniowej absorpcji atomowej przy użyciu analizatora rtęci AMA 254 firmy Altel.

Zakres analityczny: > 0,0001 mgHg/dm³.

KINETYKA SEDYMENTACJI

Badanie kinetyki sedymentacji przeprowadzono w kilku powtórzeniach, w cylindrach Spilnera o objętości 0,5 dm³. Próbki pobierano po czasie: 6, 12, 18, 24, 30, 60 oraz 120 minut. Następnie oznaczono w nich suchą masę. Dodatkowo oznaczono dokładnie stężenie zawiesin w zawieszynie, na której badano kinetykę sedymentacji oraz oznaczono zawartość substancji rozpuszczonych.

WYZNACZENIE IZOTERM ADSORPCJI BET

Analizę izoterm adsorpcji BET dla próbki syntezowanego materiału przeprowadzono stosując azot. Wyznaczono izotermę adsorpcji, powierzchnię właściwą, objętość i powierzchnię właściwą mikroporów, rozkład średnic dla mikro- i mezoporów.

BADANIA WYCIĄGU WODNEGO

Oznaczenie anionów: F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, wykonano przy użyciu chromatografu jonowego SHIMADZU. W przygotowaniu wyciągów wodnych zastosowano wodę dejonizowaną.

ZDJĘCIA PRÓBEK MATERIAŁU

Wykonano zdjęcia mikroskopowe próbek materiału użytego do syntezy oraz jej produktu. Zastosowano mikroskop polaryzacyjny w świetle przechodzącym NIKON OPTIPHOT2-Pol oraz mikroskop skaningowy JSM 5800 firmy Jeol.

PRZYGOTOWANIE WODY DEJONIZOWANEJ

Do przygotowania wody dejonizowanej zastosowano zestaw EASYpure LF, firmy Barnstead.

3.3 Badanie własności popiołu do syntezy zeolitów

Popiół do syntezy zeolitów uzyskano z Elektrociepłowni Wrocław. W ciągu roku na terenie zakładu powstaje około 140 tysięcy ton popiołu. Stanowi to 14% spalanej masy węgla. Ilość powstającego popiołu zależy oczywiście przede wszystkim od warunków klimatycznych i ilości energii wyprodukowanej w ciągu roku. Nie należy deprecjonować wpływu składu chemicznego spalanej masy węgla. Niemniej jednak, na podstawie informacji uzyskanych od kierownictwa zakładu, obserwuje się nieznaczny tylko jego zmienność. Potwierdzają to wyniki prowadzonych w ostatnich latach badań kontrolnych. Skład chemiczny popiołu lotnego z Elektrociepłowni Wrocław (na podstawie raportów wewnętrznych) przedstawiono w Tab. 3.1.

Tab. 3.1 Udziały procentowe poszczególnych frakcji w popiele lotnym z Elektrociepłowni Wrocław.

FAZA MINERALNA	% WAGOWY W POPIELE
SiO ₂	52,6
Al ₂ O ₃	24,1
Fe ₂ O ₃	6,41
CaO	3,44
MgO	2,82
SO ₃	0,45
C	≤ 5
Straty prażenia	3,87

BADANIE UZIARNIENIA POPIOŁU

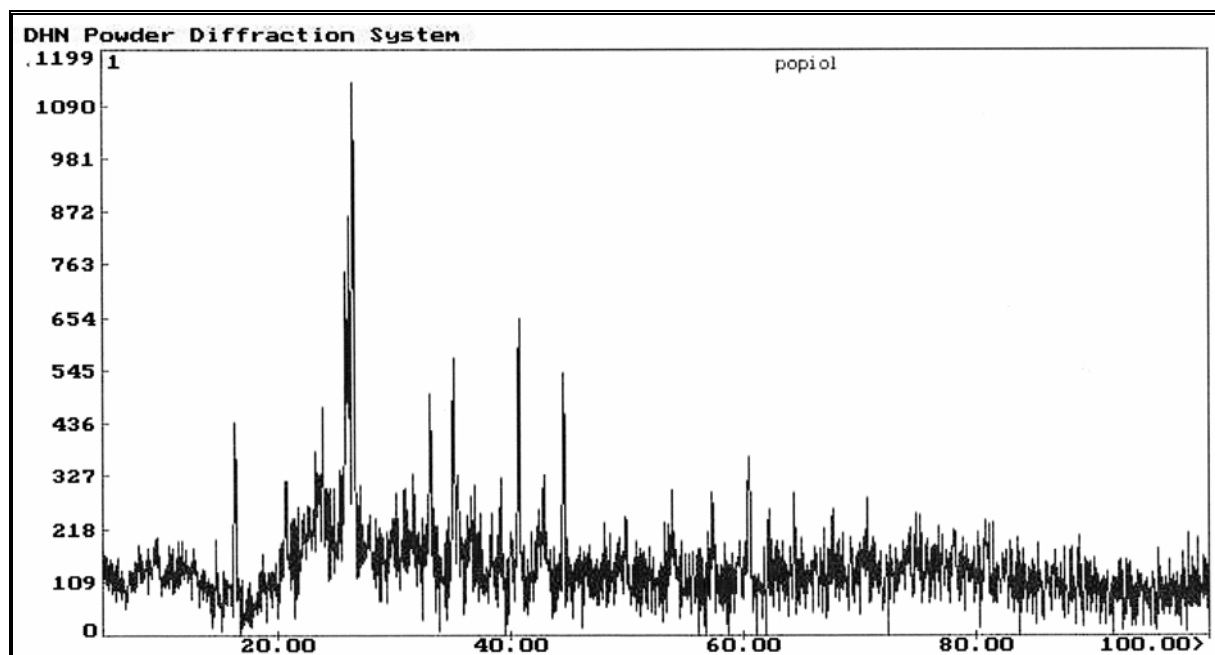
Badanie uziarnienia próby popiołu przeprowadzono metodą sitową na sucho. Masa przesianej próby wynosiła 145,87 g. Zastosowano sита o średnicach nominalnych oczek: 0,040, 0,045, 0,056, 0,1, 0,25, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,3, 12 mm. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tab. 3.2.

Tab. 3.2 Uziarnienie popiołu lotnego z Elektrociepłowni Wrocław.

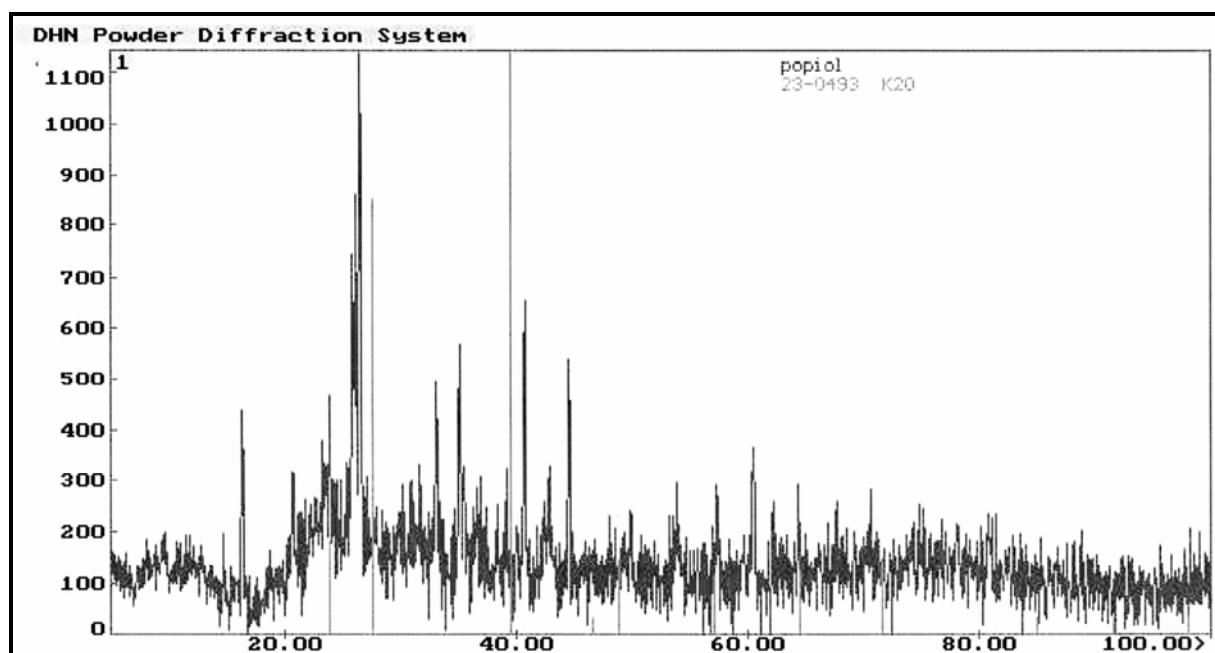
SITO	POZOSTAJE NA SIECIE	PRZECHODZI PRZEZ SITO	PROCENT	
			UDZIAŁ FRAKCJI	Σ %%
12	-----	145,87	-----	100,00
6,3	0,37	145,50	0,26	99,74
4,0	0,27	145,23	0,19	99,55
2,0	0,37	144,86	0,26	99,29
1,0	0,52	144,34	0,35	98,94
0,5	2,82	141,52	2,08	96,86
0,25	1,77	139,75	1,22	95,64
0,1	12,74	127,01	8,72	86,92
0,056	12,91	114,10	8,73	78,19
0,045	5,24	108,86	3,60	74,59
0,040	1,27	107,59	0,87	73,72
0,000	107,59	-----	73,72	-----
UDZIAŁY PROCENTOWE FRAKCJI:				
>2,0 mm	>0,5 mm	>0,25 mm	<0,05 mm	
0,71	3,14	4,36	73,72	

ANALIZA JAKOŚCIOWA POPIOŁU

Skład chemiczny popiołu ze spalania węgla zależy od składu chemicznego surowca. Analiza jakościowa próbki popiołu przeprowadzona została metodą dyfrakcji rentgenowskiej. W badanym materiale stwierdzono obecność: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Mn_3O_4 , P_2O_5 , K_2O , TiO_2 oraz C. Są to typowe składniki popiołu lotnego. Celem przeprowadzenia analizy jakościowej było uzyskanie danych do porównania składu popiołu oraz produktu procesu zeolityzacji. Poniżej przedstawiono dyfraktogramy składu mineralogicznego badanego popiołu (Rys. 3.1 do Rys. 3.11).

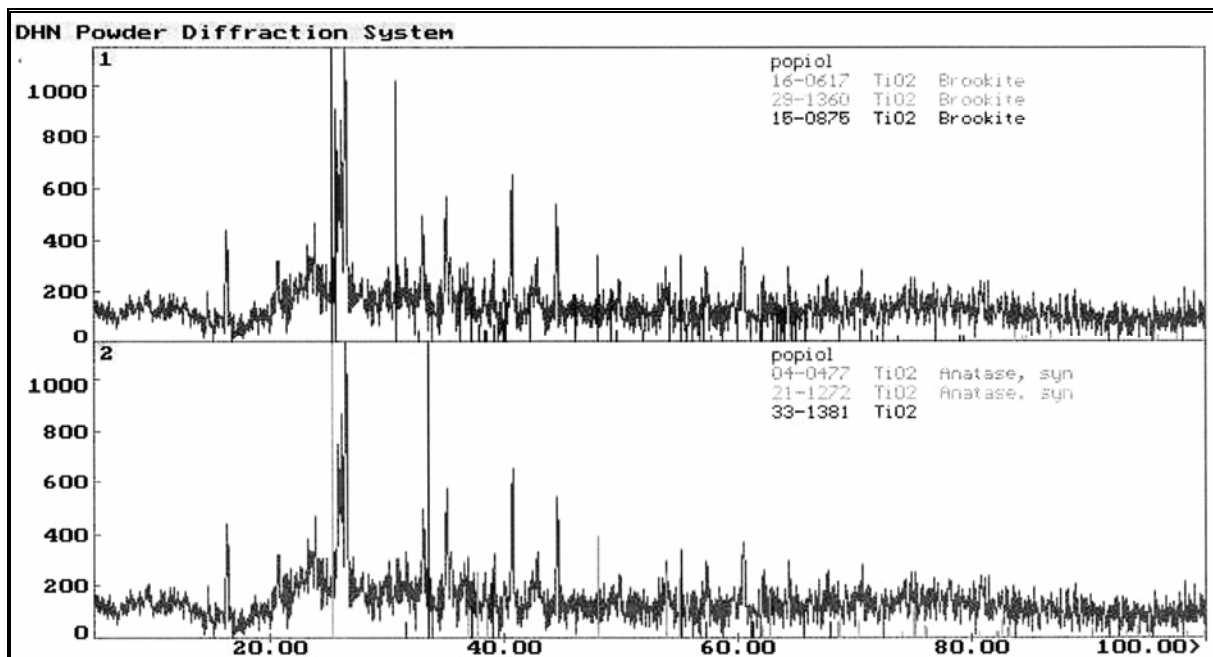


Rys. 3.1 Dyfraktogram ogólny popiołu.

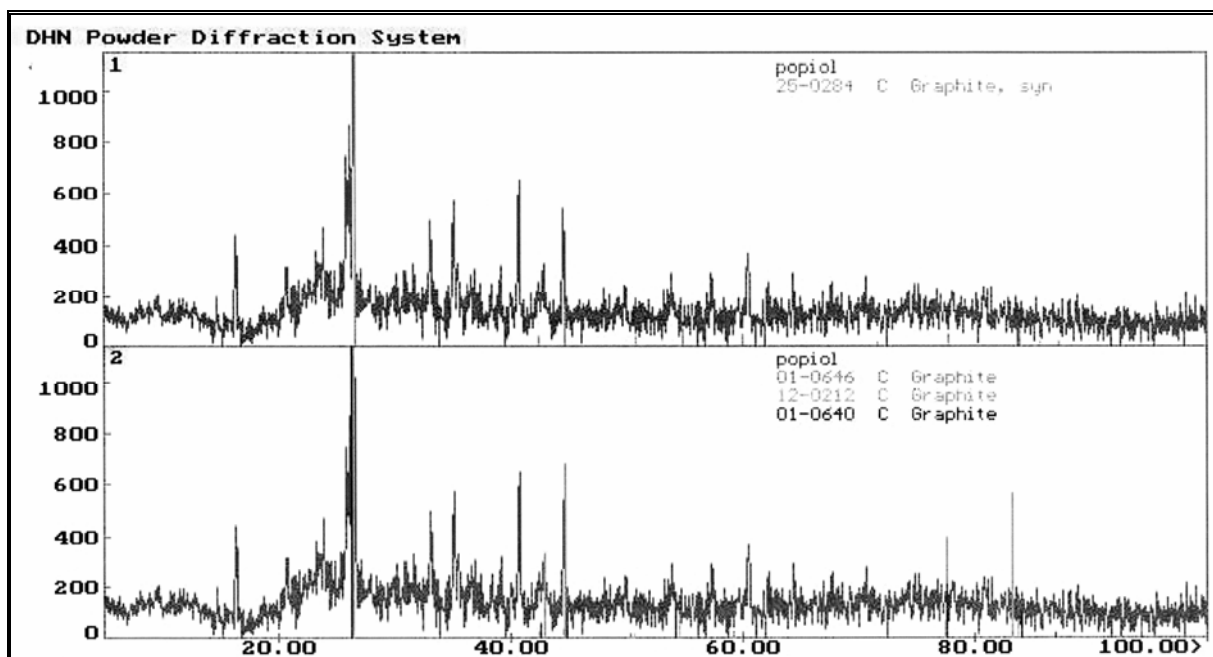


Rys. 3.2 Dyfraktogram K₂O w badanym popiele.

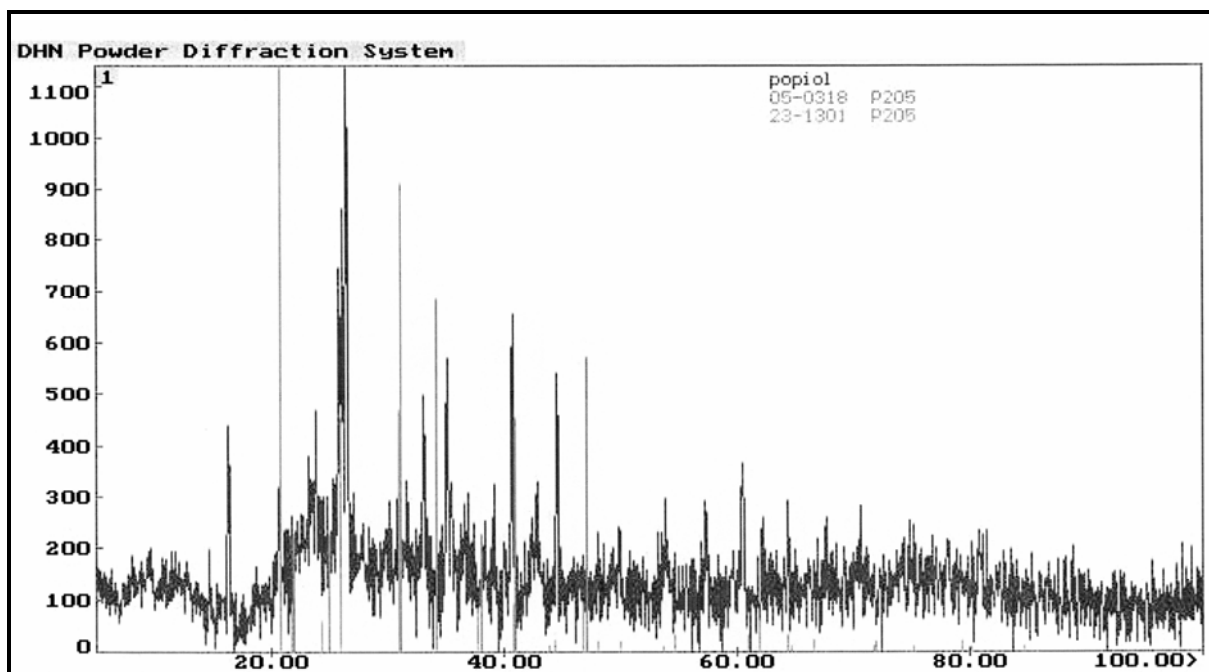
3.3. Badanie własności popiołu do syntezy zeolitów



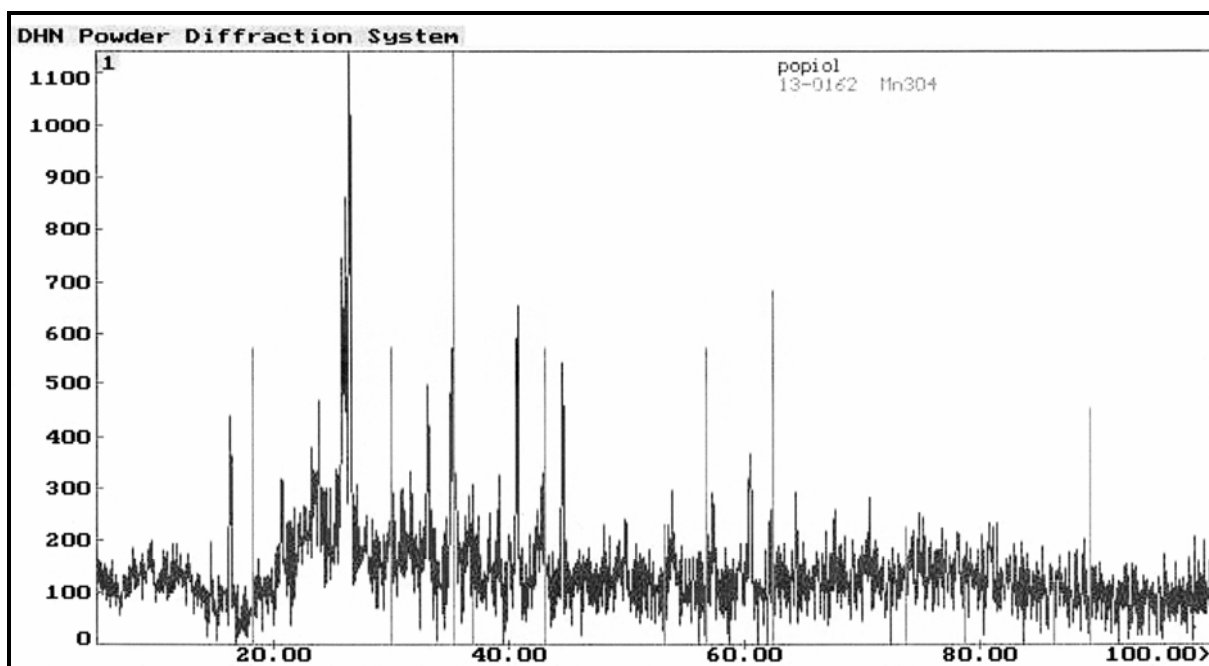
Rys. 3.3 Dyfraktogram TiO_2 w badanym popiele.



Rys. 3.4 Dyfraktogram węgla w badanym popiele.

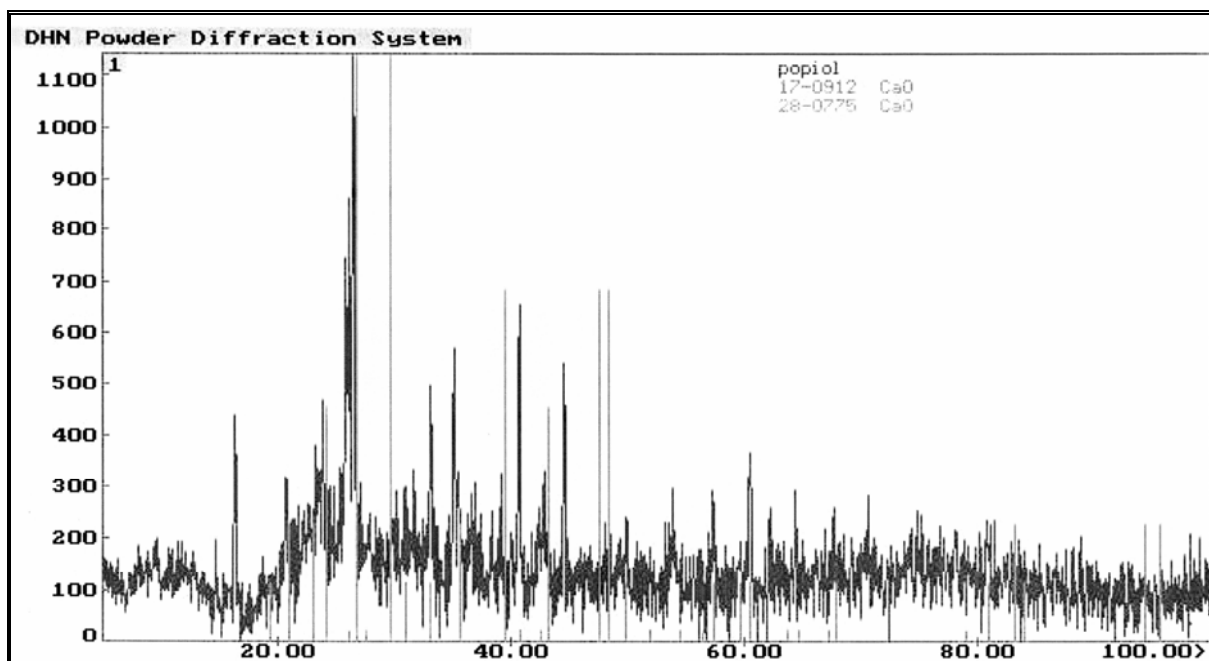


Rys. 3.5 Dyfraktogram P₂O₅ w badanym popiele.

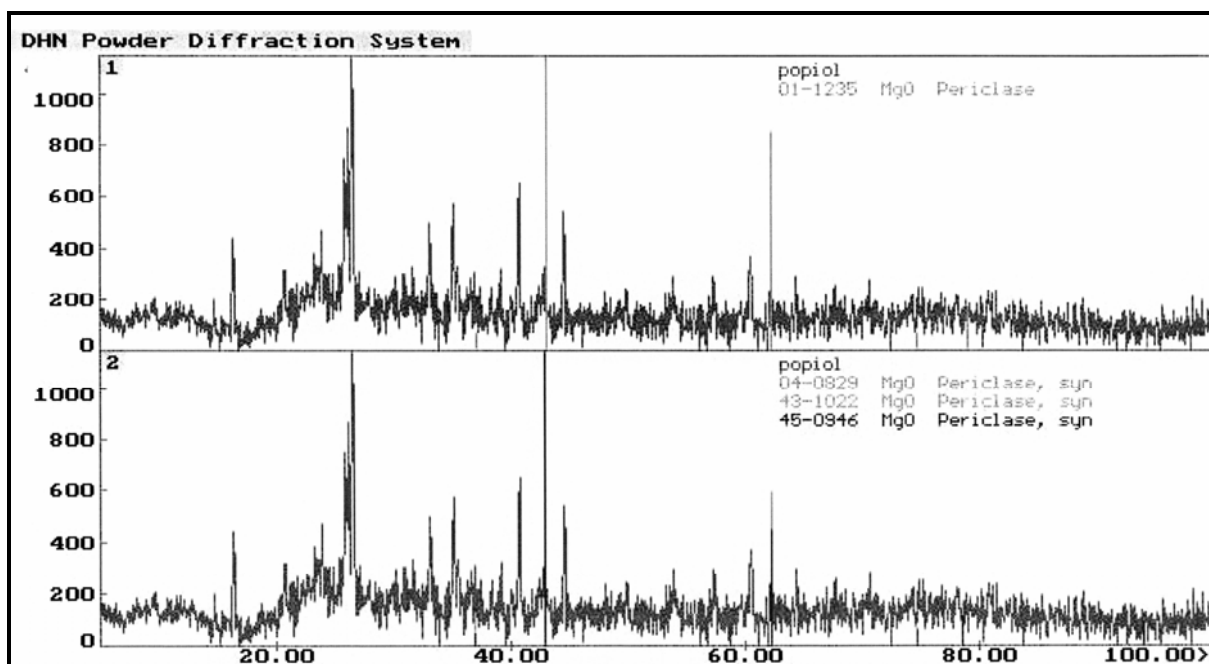


Rys. 3.6 Dyfraktogram Mn₃O₄ w badanym popiele.

3.3. Badanie własności popiołu do syntezy zeolitów

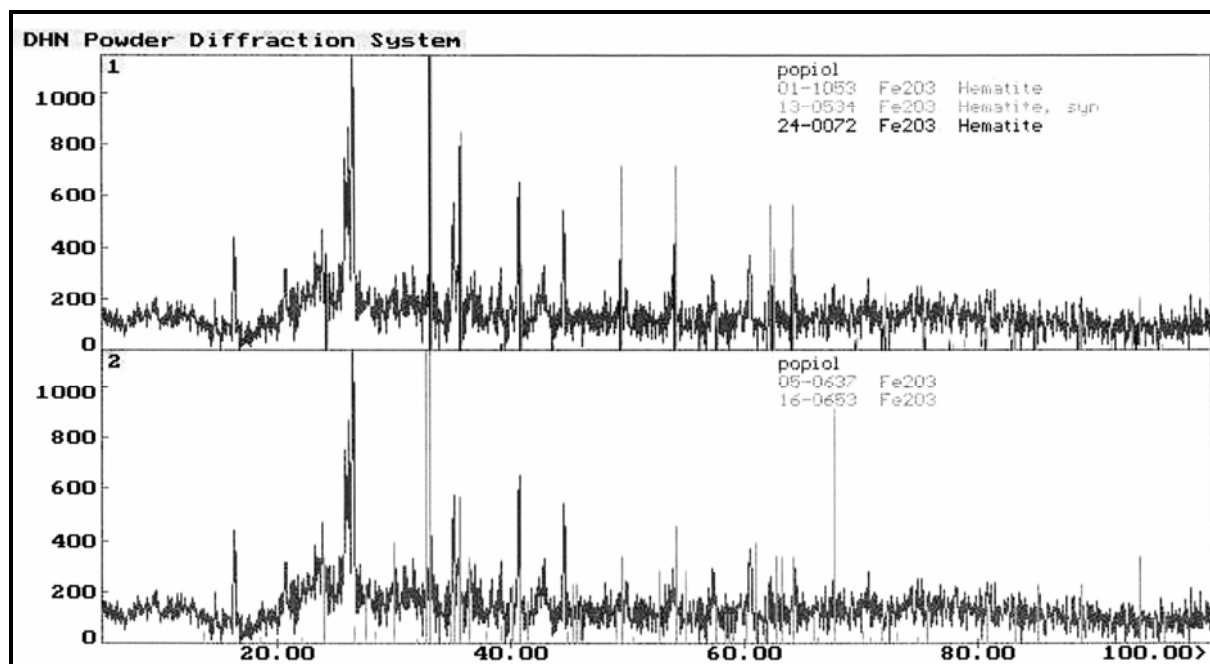


Rys. 3.7 Dyfraktogram CaO w badanym popiele.

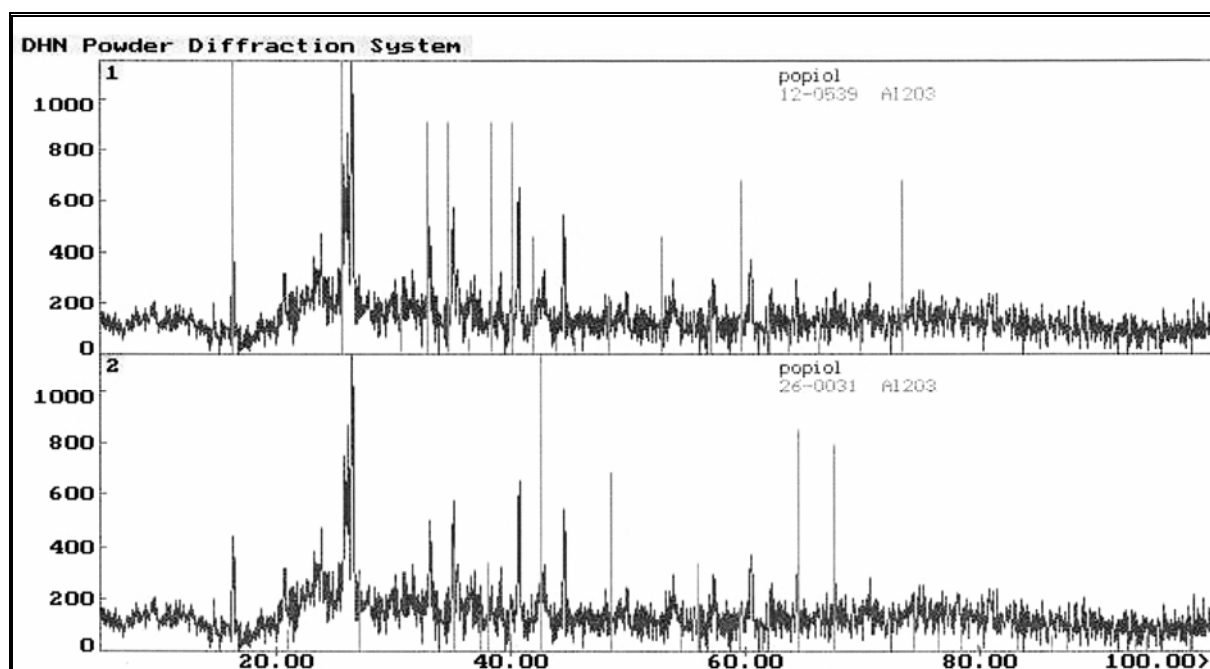


Rys. 3.8 Dyfraktogram MgO w badanym popiele.

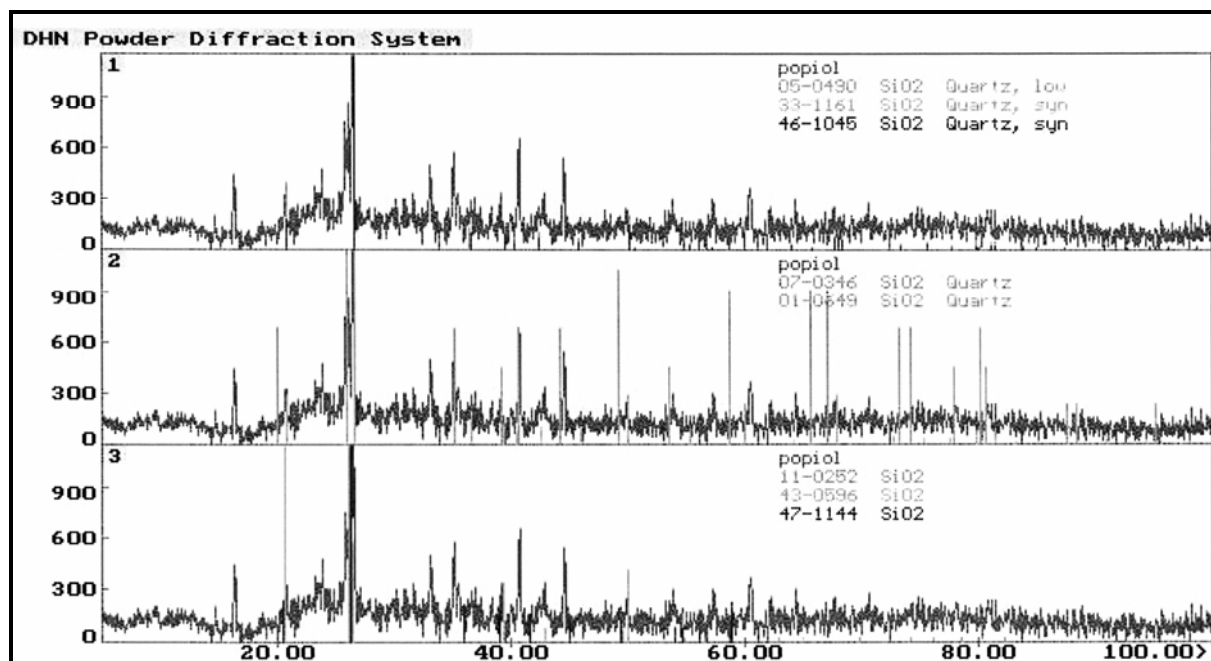
3.3. Badanie własności popiołu do syntezy zeolitów



Rys. 3.9 Dyfraktogram Fe_2O_3 w badanym popiele.



Rys. 3.10 Dyfraktogram Al_2O_3 w badanym popiele.

Rys. 3.11 Dyfraktogram SiO₂ w badanym popiele.

WŁAŚCIWOŚCI RADIOAKTYWNE

Badanie polegało na wyznaczeniu stężeń potasu, radu i toru [Bq/kg] oraz wyznaczeniu wskaźników aktywności. Pomiar stężeń naturalnych izotopów promieniotwórczych w popiele lotnym przeprowadzony został zgodnie z zalecaną procedurą badawczą [110]. Czas pomiaru wynosił 257000 sek. (71 godz.). Pomiary wykonano przy braku równowagi promieniotwórczej pomiędzy radonem i produktami jego rozpadu.

Uzyskano następujące wyniki:

- Stężenie potasu: $910,80 \pm 128,59$ [Bq/kg].
- Stężenie radu: $186,96 \pm 27,97$ [Bq/kg].
- Stężenie toru: $123,76 \pm 13,66$ [Bq/kg].
- Wskaźnik aktywności F_1 : $1,53 \pm 0,14$.
- Wskaźnik aktywności F_2 : $186,96 \pm 27,97$ [Bq/kg].

Moc dawki promieniowania jonizującego: $202,49$ [nGy/h].

Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono wartości wskaźników aktywności popiołu:

- $f_{1\max} = 1,53 + 0,14 = 1,67$
- $f_{2\max} = 186,96 + 27,97 = 214,93$ [Bq/kg].

Uzyskane wyniki wskazują na radioaktywne właściwości badanych popiołów, wykluczające ich zastosowanie w budownictwie przeznaczonym na stały pobyt ludzi i zwierząt.

Ze względu na uzyskane wartości materiał nadaje się do zastosowania w obiektach budowlanych naziemnych, wznoszonych na terenach zabudowanych lub przeznaczonych do zabudowy. W takim przypadku wartości dopuszczalne wynoszą $f_1 = 2$, $f_2 = 400$ [Bq/kg] [81].

OZNACZENIE pH WYCIĄGU WODNEGO

Wykonano oznaczenie odczynu wyciągów wodnych po różnych czasach kontaktu popiołu z wodą dejonizowaną, tj. po 1, 2, 5, 10, 15, 30 oraz 180 minutach. We wszystkich próbkach uzyskano zbliżone wartości odczynu w zakresie **4,1** do **5,2** pH. Wyniki badań wskazują, że czas kontaktu nie wpływa na wartość odczynu wyciągu wodnego, we wszystkich próbkach odczyn był lekko kwaśny.

3.4 Synteza zeolitów z popiołów lotnych

Metodyka syntezy zeolitów została opracowana na podstawie metod opisanych w literaturze [102]. Spośród opisanych w przywołanej pracy ponad dwustu badanych sposobów prowadzenia procesu zeolityzacji popiołów lotnych wytypowano taki, który gwarantuje uzyskanie struktur zeolitycznych o znacznie rozwiniętej powierzchni wewnętrznej materiału. Jednocześnie poszukiwano metody, która nie wymagała realizacji w szczególnie trudnych warunkach. Założono, że należy zminimalizować koszt i czasochłonność prowadzenia procesu syntezy zeolitów. W związku z powyższym wytypowano metodę, która nie wymaga magnesowania i dopalania popiołu przed procesem zeolityzacji.

Wprowadzono jednakże pewne modyfikacje procesu. Zmierzały one do jego uproszczenia oraz obniżenia kosztów. Zrezygnowano z oddzielania frakcji. W procesie źródłowym zakładano, że synteza będzie prowadzona z wykorzystaniem frakcji 0-315 μm . W niniejszej pracy przeprowadzono syntezę zeolitów z wykorzystaniem popiołu lotnego bez wydzielania określonych frakcji. Uzasadnieniem mogą być wyniki badania uziarnienia popiołu lotnego z Elektrociepłowni Wrocław (Tab. 3.2), wskazujące na znaczny udział tej frakcji w masie popiołu.

Z drugiej strony, z uwagi na przewidywany sposób wykorzystania syntetycznych zeolitów w oczyszczaniu ścieków (a nie jak w pracy źródłowej - powietrza), zwiększono ilość płukań materiału zeolitycznego z czterech do sześciu.

Proces syntezy zeolitów przeprowadzono w następujących warunkach:

- zastosowany wodorotlenek metalu: NaOH,
- stężenie NaOH: 2 mol/dm³,
- stężenie popiołu 100 g/dm³,
- zastosowane dodatki: NaCl- 10 g na 100 g popiołu,
- temperatura reakcji: 100° C,
- czas reakcji: 6 godzin,
- liczba płukań: 6,
- temperatura suszenia: 100° C,
- czas suszenia: 6 godzin.

3.4. Synteza zeolitów z popiołów lotnych

W pierwszym wariantcie przeprowadzono próbę syntezy w ultratermostacie. Urządzenie umieszczono w laboratorium pod dygestorium. Gwarantowało to możliwość ciągłego wentylowania. Ze względu na fakt, że temperatura reakcji wynosiła 100° C, konieczne było wypełnienie ultratermostatu gliceryną. Gliceryna była podgrzewana do temperatury ok. 120° C, aby temperatura wewnątrz naczynia reakcyjnego wynosiła 100°C. Gliceryna była poddawana mieszaniu za pomocą wewnętrznej pompy ultratermostatu. Prowadzono pomiar kontrolny temperatury zarówno w naczyniu reakcyjnym, jak i w komorze wypełnionej gliceryną. Pomiar temperatury prowadzono z dokładnością $\pm 1^{\circ}$ C. W naczyniu reakcyjnym zawierającym reagenty umieszczono szklane mieszadło połączone z zewnętrznym silnikiem elektrycznym. Prędkość obrotową mieszadła ustalono na poziomie 400 obrotów na minutę. Zastosowano elektroniczny miernik obrotów. Konieczne było zmodyfikowanie budowy ultratermostatu zmierzające do jego dodatkowego uszczelnienia w celu ograniczenia odparowywania wody z naczynia reakcyjnego.



Rys. 3.12 Próbna instalacja z ultratermostatem.

Mimo zastosowanych dodatkowych uszczelnień zaobserwowano bardzo szybkie odparowywanie wody, związane z temperaturą reakcji i intensywnością mieszania. W efekcie nastąpiło zbrylenie substratów i uszkodzenie mieszadła. Pomimo podjęcia szeregu prób, zmierzających do dodatkowego uszczelnienia urządzenia oraz mimo zastosowania systemu uzu-

pełnienia wody w naczyniu, nie udało się w opisanych warunkach przeprowadzić do końca reakcji syntezy. W związku z powyższym zdecydowano się na rezygnację z zastosowania ultratermostatu na rzecz autoklawu.

Zastosowano autoklaw LA500, wykonany z kwasoodpornej stali ze zlewką teflonową. Temperatura reakcji wynosiła 100⁰C, ciśnienie było równe ciśnieniu atmosferycznemu. Syntezę przeprowadzono w atmosferze obojętnej, poprzedzając proces trzykrotnym płukaniem urządzenia azotem gazowym do ciśnienia 20 atmosfer. Szybkość mieszania w autoklawie wynosiła 400 obrotów na minutę. Proces syntezy zeolitów przeprowadzono w sposób opisany powyżej. Dzięki zastosowaniu autoklawu udało się proces sfinalizować uzyskując materiał zeolityczny o właściwościach opisanych w dalszej części pracy.

3.5 Badanie własności zeolitów syntetycznych z popiołów lotnych

ANALIZA JAKOŚCIOWA PRODUKTU SYNTEZY I PORÓWNANIE Z MATERIAŁEM WEJŚCIOWYM

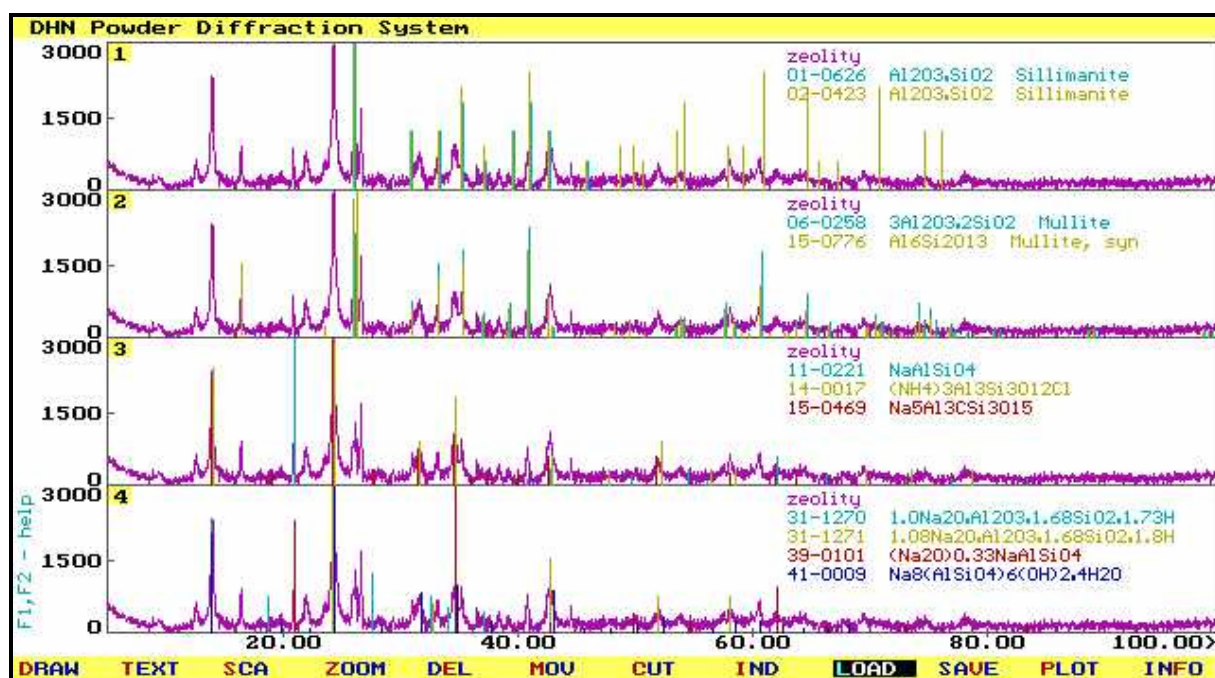
Popiół poprzez swój skład mineralogiczny, chemiczny oraz granulometryczny ma bardzo znaczący wpływ na skład zeolityczny produktu syntezy [11, 12]. Popiół z natury ma bardzo zmienny i urozmaicony skład, co skutkuje tym, że w wyniku syntezy powstaje zwykle nie jeden zeolit a mieszanina różnych. W literaturze jest niewiele prac opisujących syntezę czystego materiału. Należy pamiętać, że wszelkie modyfikacje materiału wejściowego zmierzające do poprawy jakości produktu skutkować będą podniesieniem ceny procesu. Sam proces ulegać też może nadmiernemu skomplikowaniu. Także sprawność procesu syntezy nie osiąga 100%.

Badanie składu zeolitycznego przeprowadzono metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej. Jest to podstawowa metoda określania składu zeolitycznego materiału.

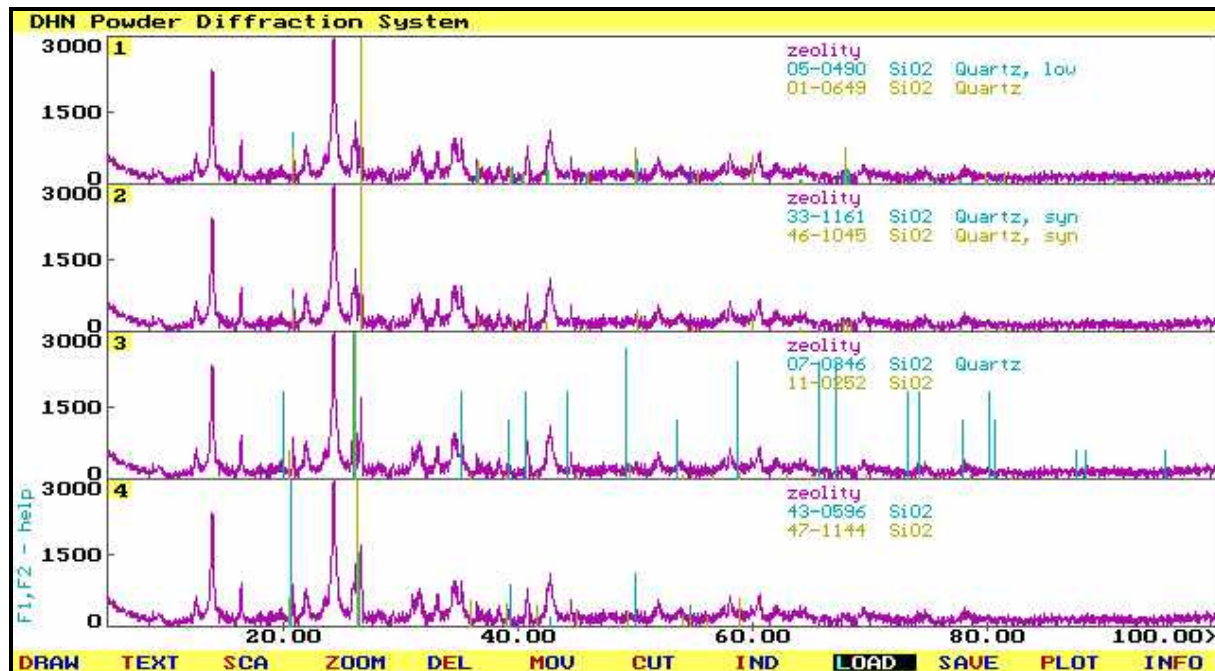
W badanym materiale stwierdzono obecność mulitu i sylimanitu (Rys. 3.13) oraz następujących struktur zeolitycznych: NaAlSiO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$, $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{CSi}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$, $(\text{Na}_2\text{O}) \cdot 0.33\text{NaAlSiO}_4$, $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{OH})2.4\text{H}_2\text{O}$, $1.0\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot 1.73\text{H}_2\text{O}$, $1.08\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$.

Ponadto stwierdzono występowanie obecnych także w popiele takich składników jak: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Mn_3O_4 , P_2O_5 , TiO_2 i C (Rys. 3.14 - Rys. 3.16).

3.5. Badanie własności zeolitów syntetycznych z popiołów lotnych

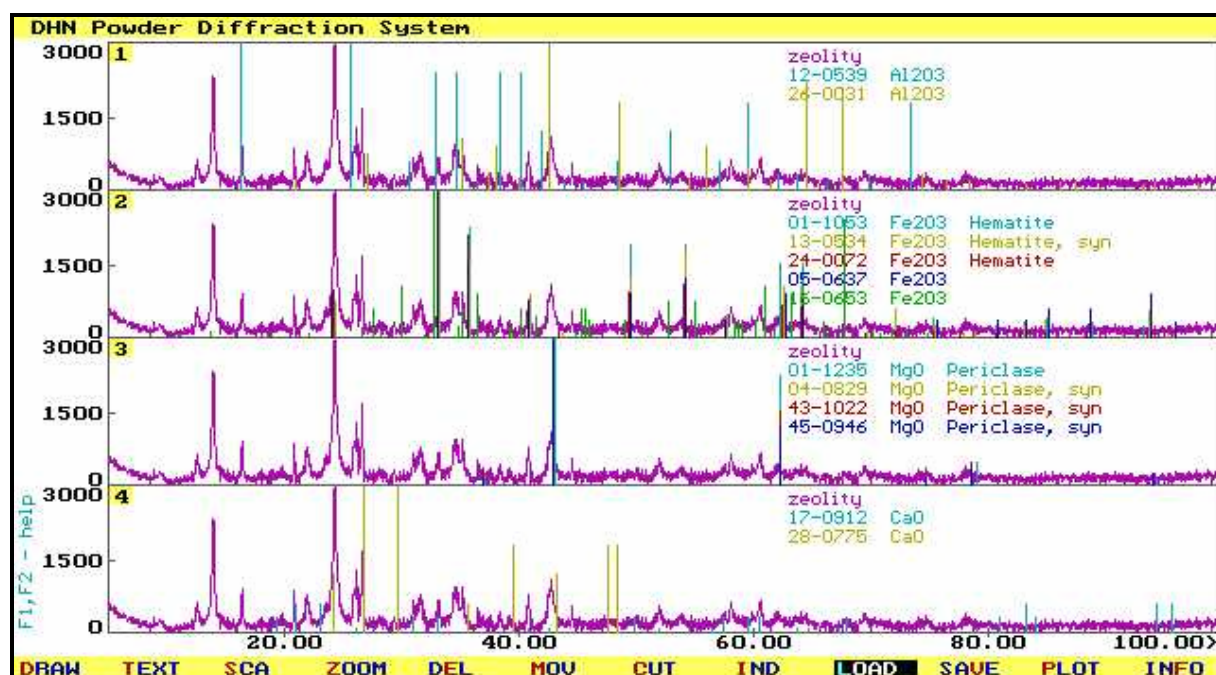


Rys. 3.13 Dyfraktogram mulitu i sylimanitu w syntezowanym materiale.

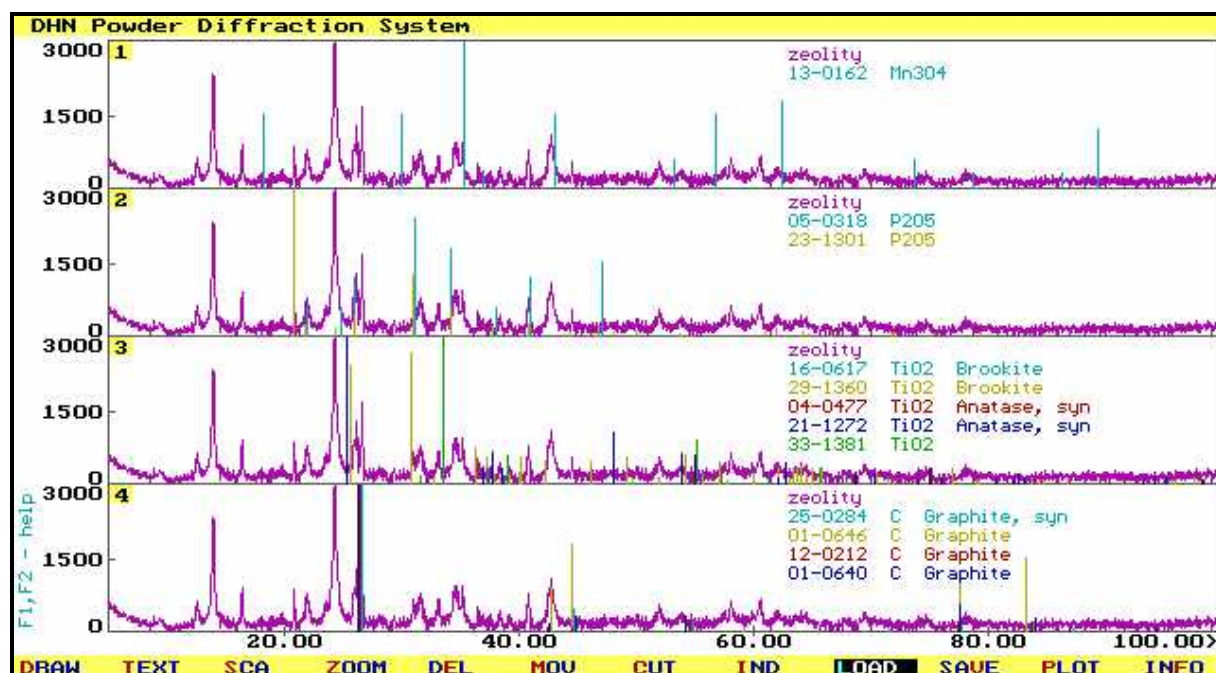


Rys. 3.14 Dyfraktogram kwarcu w syntezowanym materiale.

3.5. Badanie własności zeolitów syntetycznych z popiołów lotnych



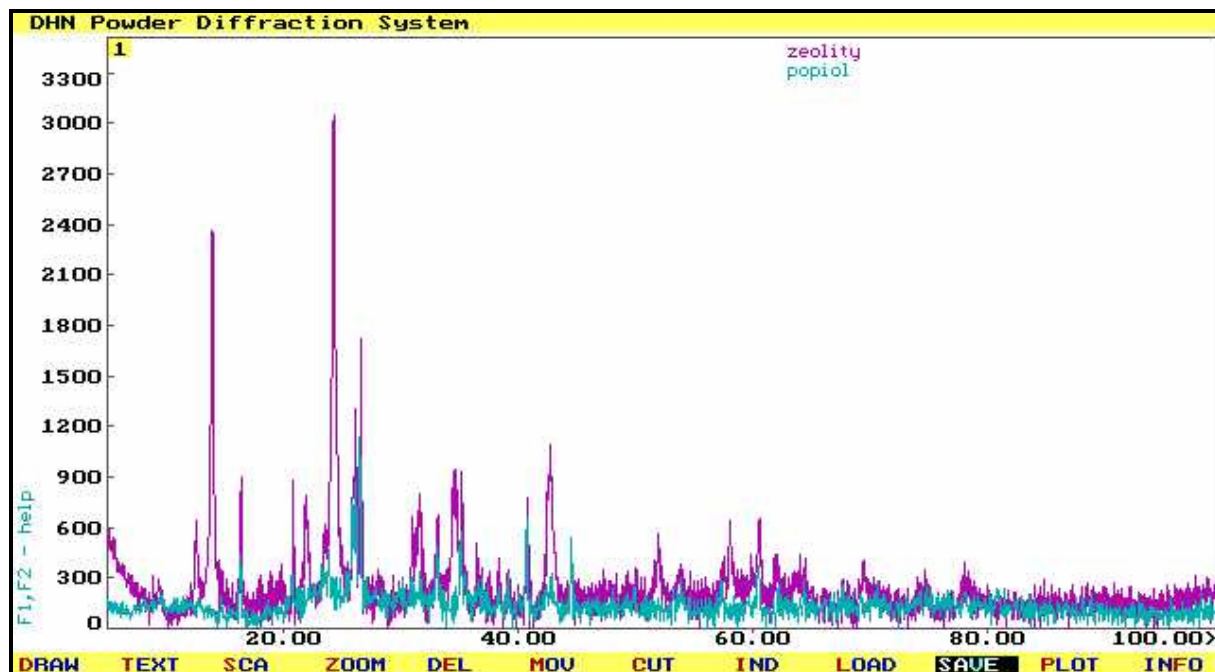
Rys. 3.15 Dyfraktogram Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO w syntezowanym materiale.



Rys. 3.16 Dyfraktogram Mn₃O₄, P₂O₅, TiO₂, C w syntezowanym materiale.

Porównanie popiołu i materiału będącego produktem jego przemiany jednoznacznie wskazuje na pojawienie się w produkcie procesu zeolityzacji nowych faz. Jest to potwierdzone przez pojawienie się na dyfraktogramie zeolitu bardzo intensywnych pików przy kątach 2

theta: 13,9340 (int.=76,5%) i 24,2934 (int.=100%) oraz kilku mniej intensywnych (w okolicach $2\theta = 34, 53$ i 58). Zmieniają się również intensywności względne pozostałych pików. To również świadczy o zmianie składu fazowego (Rys. 3.17).



Rys. 3.17 Dyfraktogram porównujący skład popiołu i syntezowanego zeolitu.

WŁAŚCIWOŚCI RADIOAKTYWNE MATERIAŁU I JEGO WYCIĄGU WODNEGO

W badaniu identyfikowano naturalne izotopy promieniotwórcze należące do szeregu uranowo-radowego. Jest to najbardziej rozpowszechniony szereg w przyrodzie. Zeolity poddano wymywaniu dynamicznemu. Czas ługowania wynosił 30 min. Stosunek objętościowy zeolitu do wody wynosił 1:3.

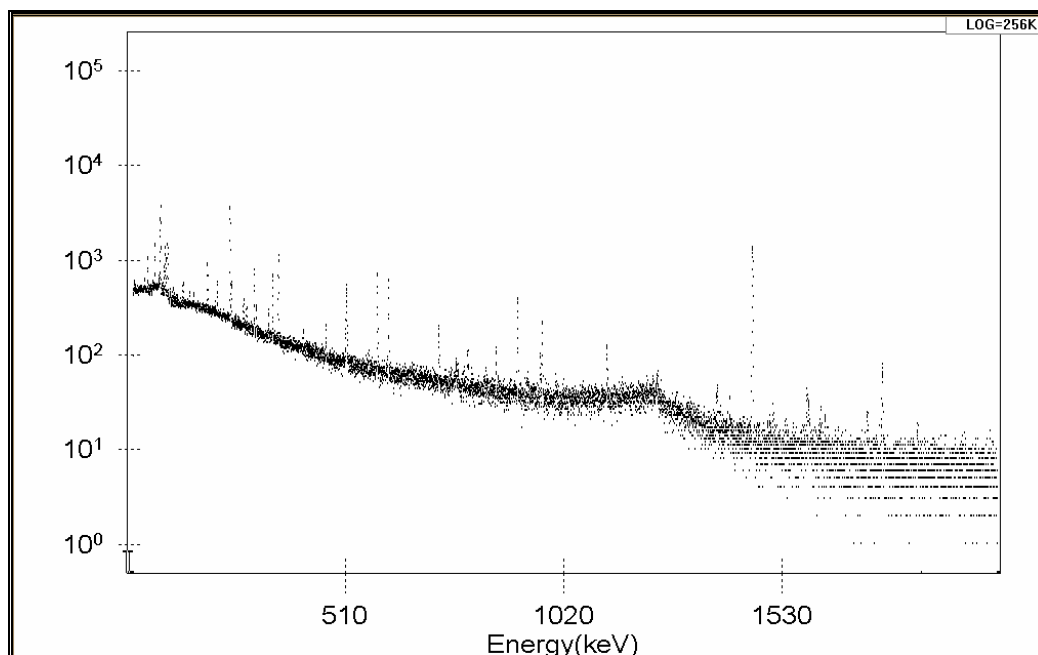
Wyniki pomiaru stężenia naturalnych izotopów promieniotwórczych w wyciągu wodnym zeolitu (Tab. 3.3) wskazują, że nie następuje wymywanie izotopów z zeolitu. Zmierzone wartości stężeń izotopów w wyciągu wodnym są na poziomie tła. Rys. 3.18 i Rys. 3.19 przedstawiają dla porównania widma izotopów promieniotwórczych wykonane dla zeolitu oraz jego wyciągu wodnego.

3.5. Badanie własności zeolitów syntetycznych z popiołów lotnych

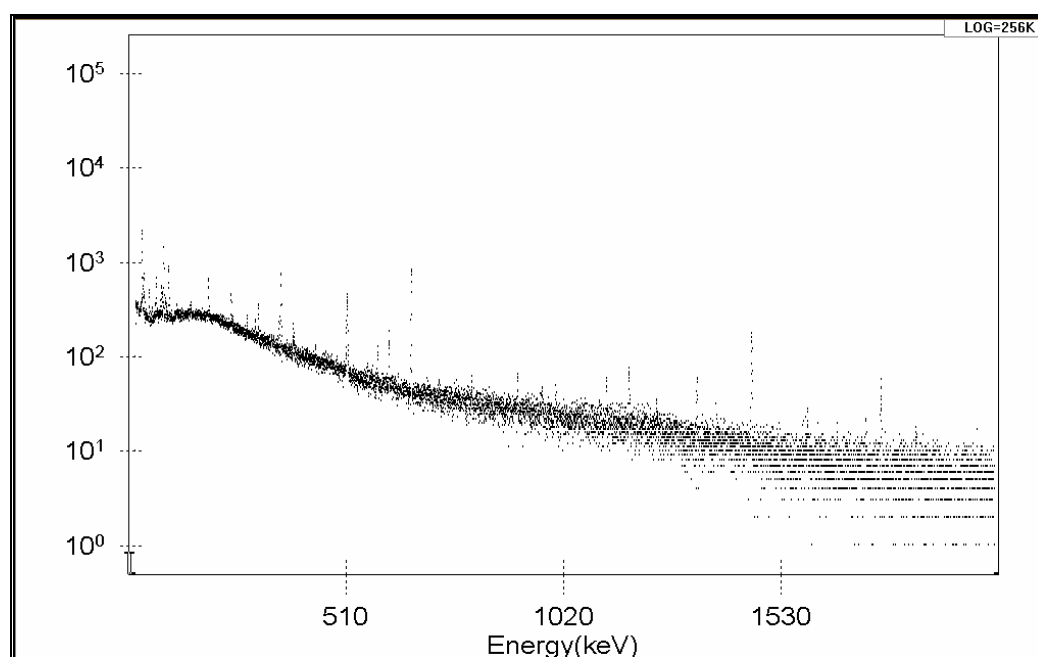
Tab. 3.3 Stężenie naturalnych izotopów radioaktywnych w wyciągu z zeolitu.

Nazwa nuklidu	Energia	Uzysk	Linia MDA	Nuklid MDA	Aktywność
	(keV)	(%)	(Bq /dm ³)	(Bq /dm ³)	(Bq /dm ³)
K-40	1460.75	10.67	0.7649	0.765	15.9360
TL-208	510.77	22.60	0.2288	0.043	7.1195
	583.19	84.50	0.0432		0.3518
+ PB-210	46.54*	4.24	0.4078	0.408	0.9395
BI-212	727.17	6.65	0.5529	0.553	2.7113
PB-212	74.81	10.50	0.1304	0.061	1.7176E
	238.63	43.60	0.0614		0.4737
BI-214	609.31	44.80	0.0880	0.088	0.6724
PB-214	351.92	35.80	0.0994	0.099	-0.2923
RA-226	186.10	3.50	0.6588	0.659	0.8272
AC-228	338.32	11.30	0.2650	0.162	0.1893
	911.21	26.60	0.1619		0.1504
TH-232	27.36	11.10	0.1524	0.152	-0.2698
	59.00	0.19	6.2751		1.0222
	63.81	0.27	5.0026		-27.2040
TH-234	63.29	4.50	0.2953	0.295	-1.6100
	92.38	2.60	0.5552		12.5690
	92.80	2.60	0.5540		11.3810
U-235	143.76	10.90	0.1530	0.153	0.4091
	163.33	5.08	0.3644		0.0458
	205.31	5.00	0.4618		0.6947
U-238	49.55	0.06	17.5320	7.430	-9.7858
	1001.03	0.59	7.4326		38.8680
AM-241	26.35	2.40	0.6116	0.034	-1.7625
	59.54	35.90	0.0335		0.0136

+ = nuklid zidentyfikowany w wyciągu, * = linia energii znaleziona w widmie



Rys. 3.18 Widmo izotopów promieniotwórczych zeolitu.



Rys. 3.19 Widmo izotopów promieniotwórczych wyciągu wodnego zeolitu.

OZNACZENIE PH WYCIĄGU WODNEGO

Wykonano oznaczenie odczynu wyciągów wodnych po różnych czasach kontaktu zeolitu z wodą dejonizowaną, tj. po 1, 2, 5, 10, 15, 30 oraz 180 minutach. We wszystkich próbkach uzyskano bardzo zbliżone wartości odczynu w zakresie **7,8** do **8,6** pH. Wyniki badań wskazują na lekko alkaliczny odczyn wyciągów wodnych. Należy zaznaczyć, że zaobserwowano wzrost wartości odczynu przy dłuższych czasach kontaktu.

BADANIA WYCIĄGU WODNEGO

Wykonano zawartości anionów w wyciągach wodnych po różnych czasach kontaktu zeolitu z wodą dejonizowaną. Przyjęto czasy kontaktu: 1, 2, 5, 10, 15, 30 oraz 180 minut. Oznaczono zawartość F^- , Cl^- , NO_3^- oraz SO_4^{2-} . Nie stwierdzono wpływu czasu kontaktu zeolitu z wodą na stężenie anionów w wyciągach wodnych. Stężenia badanych anionów wynosiły średnio:

- $0,06 \text{ mgF}^- / \text{dm}^3$,
- $2,40 \text{ mgCl}^- / \text{dm}^3$,
- $1,83 \text{ mgNO}_3^- / \text{dm}^3$ oraz
- $0,53 \text{ mgSO}_4^{2-} / \text{dm}^3$.

BADANIE KINETYKI SEDYMENTACJI

Kinetykę sedymentacji badano w lejach Spilnera o objętości części osadowej równej $0,465 \text{ dm}^3$ oraz części sedymentacyjnej: $0,05 \text{ dm}^3$. Długość drogi sedymentacji wynosiła $0,432 \text{ m}$. Przyjęto czasy sedymentacji 6, 12, 18, 24, 30, 60 oraz 120 minut. Przygotowano zawiesinę zeolitu, w ilości umożliwiającej czterokrotne powtórzenie oznaczenia. Po dokładnym wymieszaniu napełniono cylindry i rozpoczęto odmierzenie czasu. W odpowiednich momentach dokonano pobrania zawartości strefy sedymentacyjnej do wysuszonych i zważonych krystalizatorów. Jednocześnie oznaczono także zawartość suchej masy w przygotowanej zawieszynie, wynosiła ona $1,008 \text{ g/dm}^3$. Wyniki badań przedstawiono w Tab. 3.4.

Tab. 3.4 Wyniki badania kinetyki sedymentacji zawiesiny zeolitów.

Czas	6	12	18	24	30	60	120
Masa osadu, M_0 [g]	66,98	122,21	190,63	197,18	228,81	258,54	270,69
Masa osadu, η [%]	3,54	15,32	29,92	31,32	38,06	44,41	47,00
Masa pozostałej zawiesiny, $(100-\eta)$ [%]	96,46	84,68	70,08	68,68	61,94	55,59	53,00
Prędkość opadania v [m/s]	$12 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$24 \cdot 10^{-5}$	$12 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$

Na podstawie uzyskanych wyników obliczeń można stwierdzić, że zawiesiny łatwo opadające, a więc w ciągu pierwszych dwóch godzin, stanowią 47 % masy.

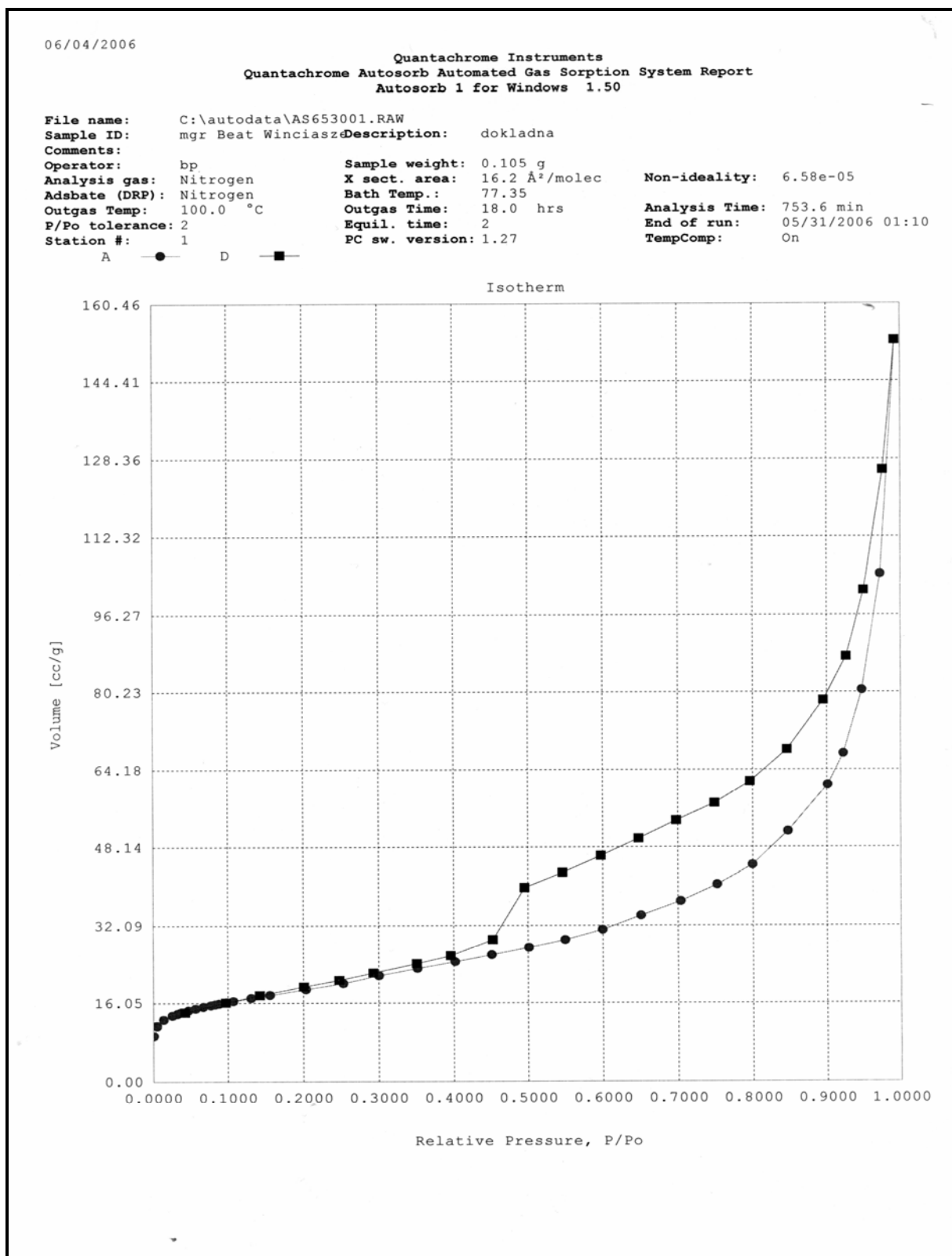
IZOTERMA ADSORPCJI BET

Wykresy przedstawiające wyniki uzyskane w analizie izoterm adsorpcji BET z zastosowaniem azotu, przedstawiono na Rys. 3.20 - Rys. 3.23. Uzyskano następujące wartości:

- powierzchnia właściwa: $66,67 \text{ m}^2/\text{g}$;
- objętość właściwa mikroporów: $0,003538 \text{ cm}^3/\text{g}$;
- powierzchnia właściwa mikroporów: $8,60 \text{ m}^2/\text{g}$.

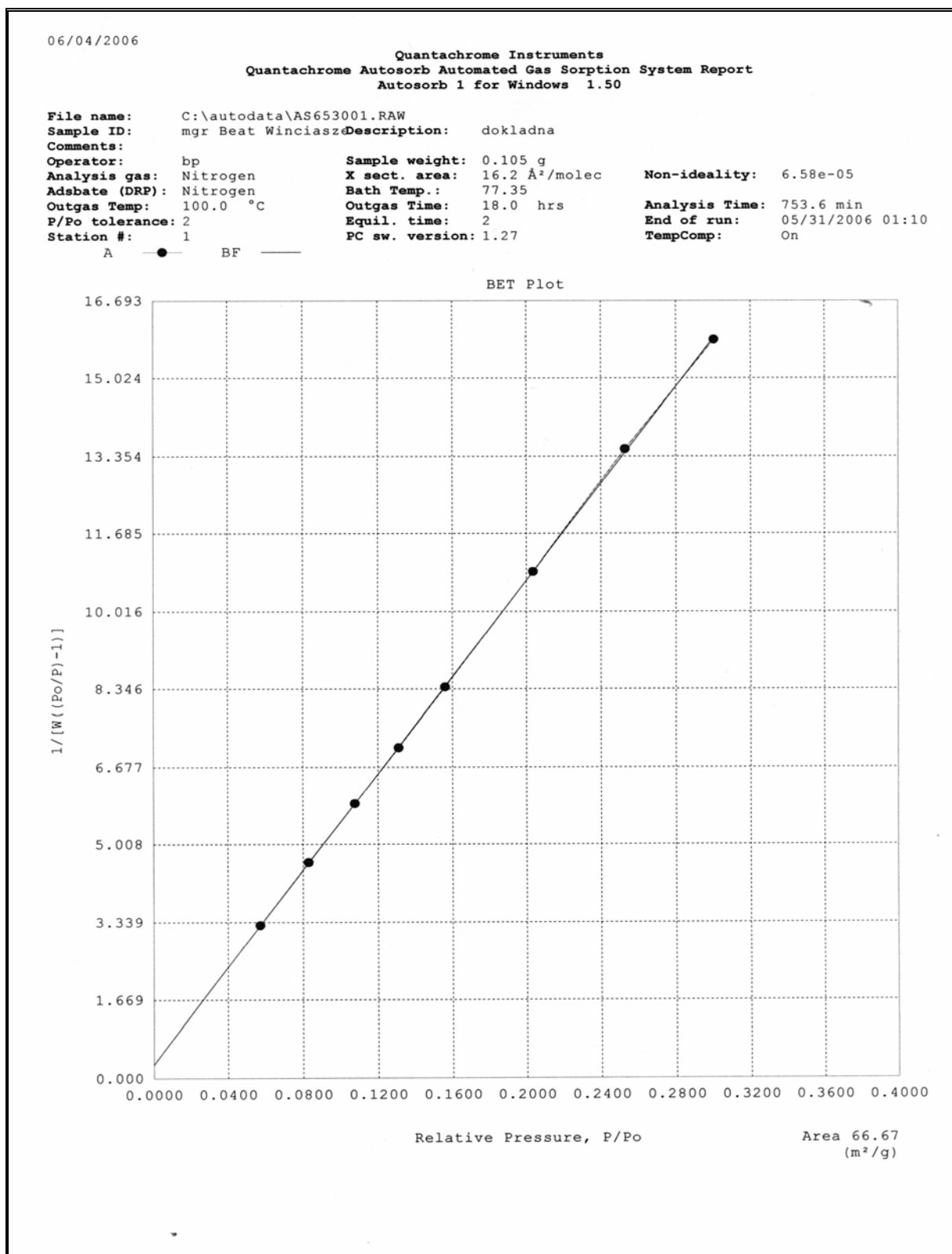
Nie było możliwości porównania przedstawionych powyżej wyników z uzyskanymi dla materiału syntezowanego według oryginalnej pracy. Takie badania były prowadzone tylko wrywkowo i nie objęły akurat tego wariantu syntezy. Niemniej jednak należy zaznaczyć, że wartości powierzchni właściwej uzyskane dla innych wariantów mieściły się w zakresie od $7,58 \text{ m}^2/\text{g}$ do $63,89 \text{ m}^2/\text{g}$.

3.5. Badanie własności zeolitów syntetycznych z popiołów lotnych



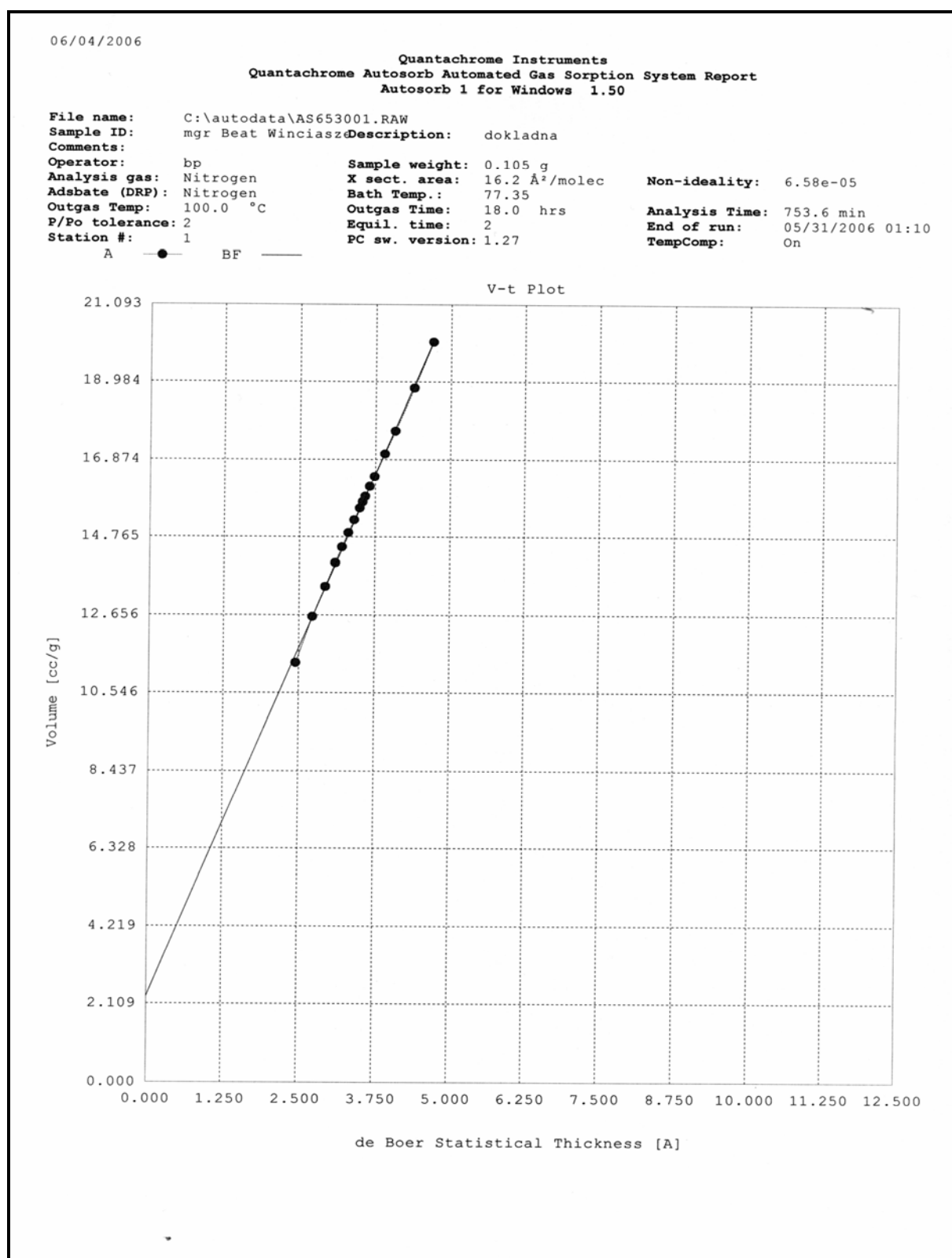
Rys. 3.20 Izoterma BET dla syntezowanego zeolitu.

3.5. Badanie własności zeolitów syntetycznych z popiołów lotnych



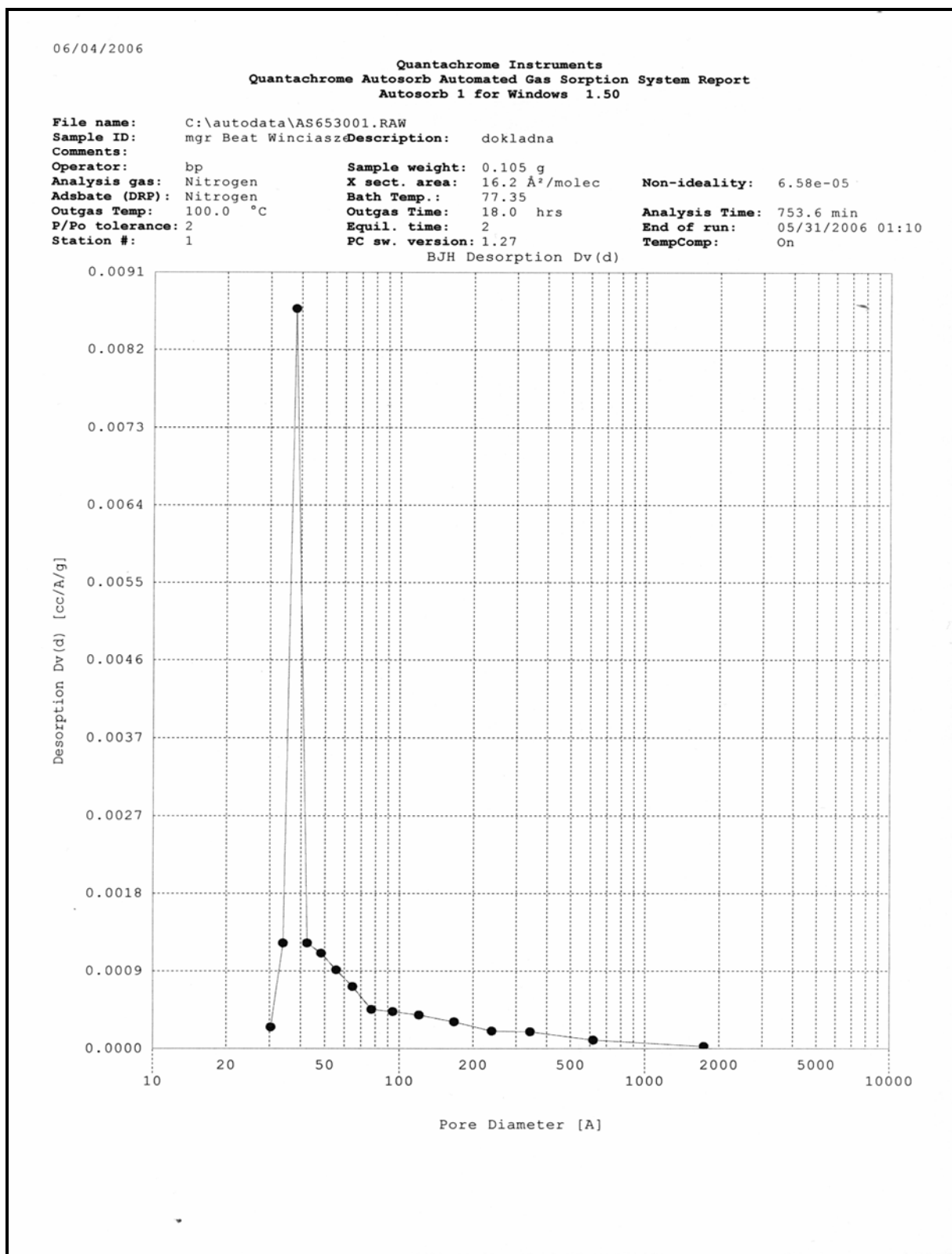
Rys. 3.21 Wykres BET dla syntezowanego zeolitu.

3.5. Badanie własności zeolitów syntetycznych z popiołów lotnych



Rys. 3.22 Wykres t dla próbki syntezowanego zeolitu.

3.5. Badanie własności zeolitów syntetycznych z popiołów lotnych



Rys. 3.23 Rozkład średnic mikroporów.

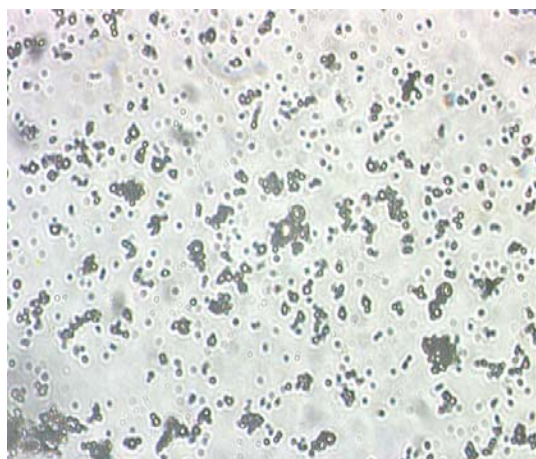
ZDJĘCIA PRÓBEK MATERIAŁU

Poniżej przedstawiono zdjęcia próbek zarówno popiołu i zeolitu, w celu porównania tworzonych struktur oraz właściwości powierzchni obu materiałów.

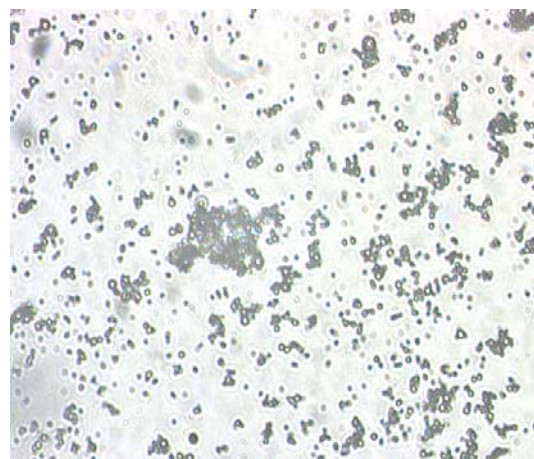
Przeprowadzono porównanie zdjęć popiołu i zeolitu wykonanych przy zastosowaniu mikroskopu polaryzacyjnego (Rys. 3.24). Uzyskane wyniki wskazują, że cząstki popiołu są gładkie, sferyczne, przezroczyste, wielkości około $2\mu\text{m}$, z nieznacznym udziałem cząstek o wielkości około $5\mu\text{m}$. W próbce zeolitu dominują aglomeraty o regularnej budowie i bardzo zbliżonej wielkości. Średni rozmiar aglomeratów to $15\mu\text{m}$. Próbkę zeolitu charakteryzuje izotropowość.

Zdjęcia wykonane przy zastosowaniu mikroskopu skaningowego umożliwiają obejrzenie powierzchni cząstek zeolitów (Rys. 3.25).

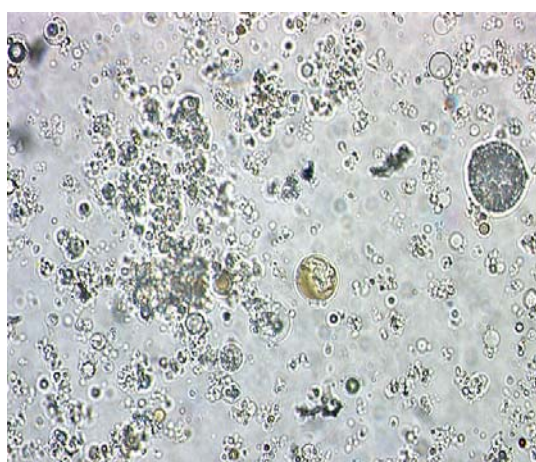
Przedstawione poniżej zdjęcia wskazują na znaczne rozwinięcie powierzchni cząstek zeolitów w porównaniu do powierzchni cząstki popiołu. Jest to rezultat procesu zeolityzacji. Jednocześnie na zamieszczonych zdjęciach zaobserwować można tworzenie aglomeratów i ich wzajemne połączenie.



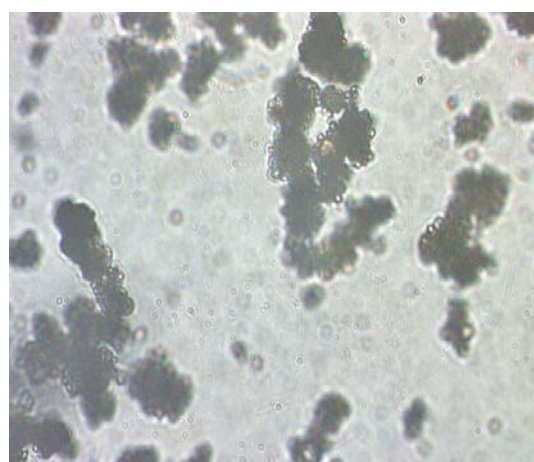
A



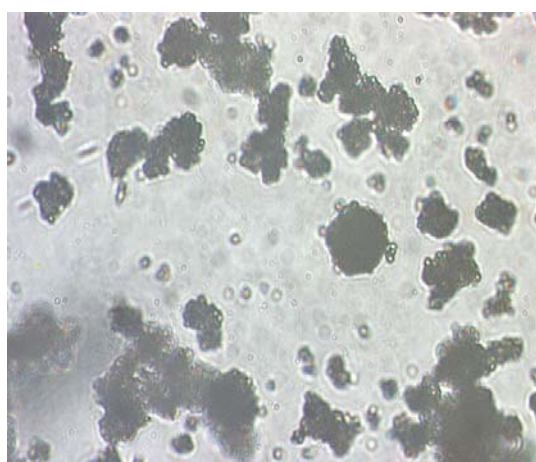
B



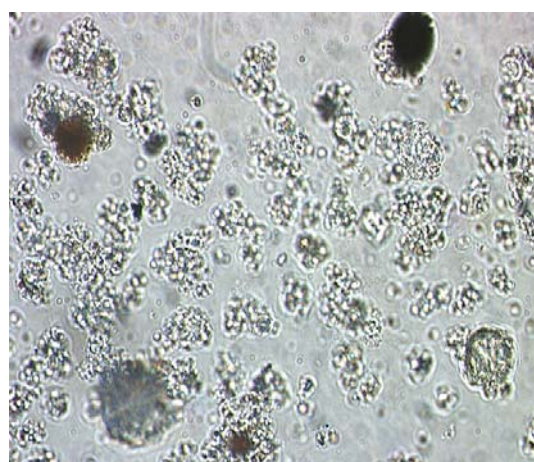
C



D

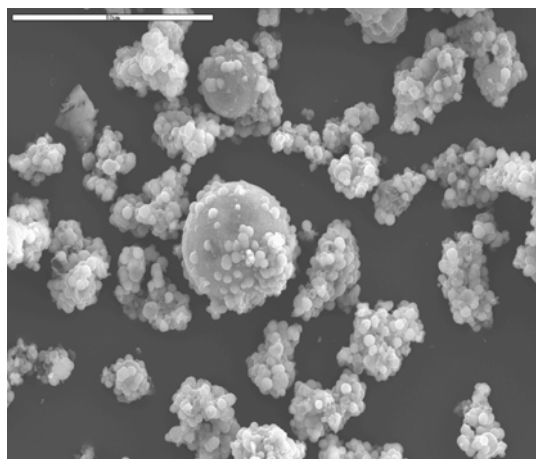


E

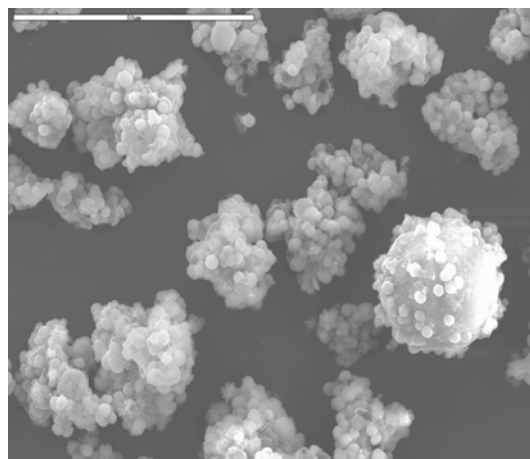


F

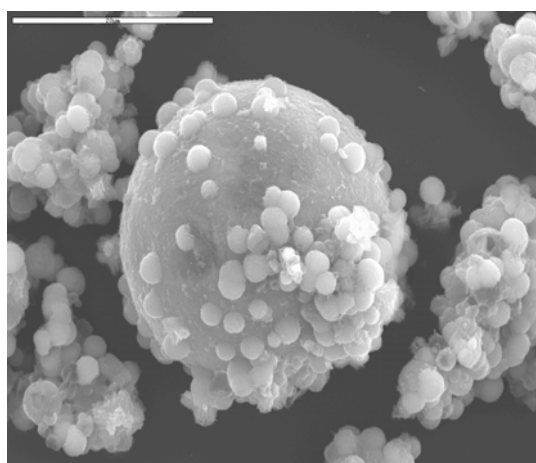
Rys. 3.24 Zdjęcia mikroskopowe powierzchni popiołów(A, B, C) oraz syntezowanych zeolitów (D, E, F) w powiększeniu 60x.



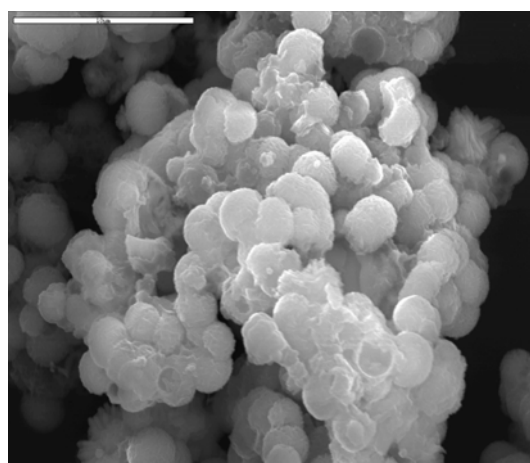
A



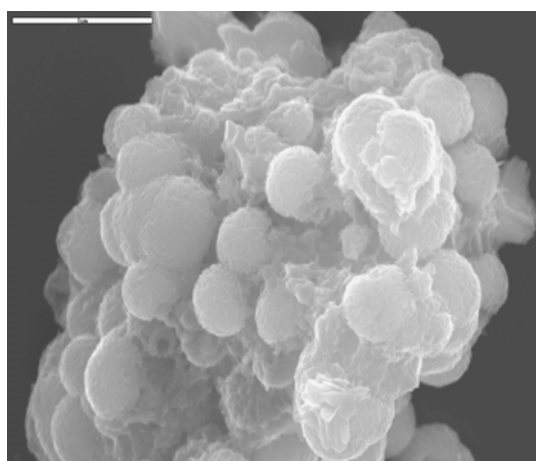
B



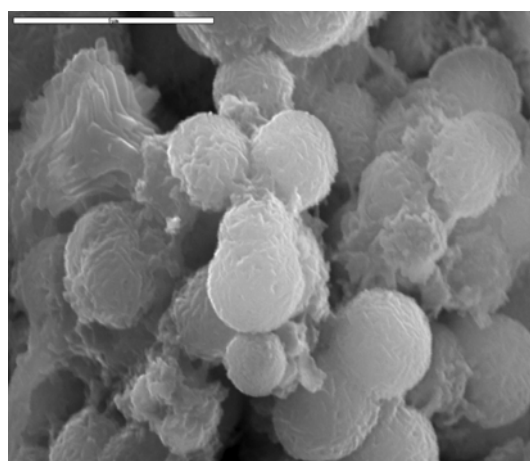
C



D



E



F

Rys. 3.25 Zdjęcia SEM powierzchni syntezowanych zeolitów, w powiększeniach: A: x1000, B: x1200, C: x2500, D: x4500, E: x7000, F: x10000.

3.6 Badania wstępne nad zastosowaniem zeolitów do usuwania metali ze ścieków

3.6.1 Metodyka badań

Badania wstępne nad zastosowaniem zeolitów do usuwania metali ze ścieków służyły kilku zasadniczym celom. Były to:

- ocena efektywności usuwania wybranych metali ciężkich na zeolitach syntezowanych z popiołów lotnych,
- wytypowanie metali, dla których skuteczność procesu jest największa,
- porównanie skuteczności usuwania metali na popiele lotnym, zeolicie syntetycznym uzyskanym według standardów opisanych w literaturze [102] oraz metodą zmodyfikowaną,
- ocena jednorodności uzyskanego materiału.

W celu kontroli przebiegu procesu usuwania metali na zeolitach syntetycznych (I oraz II) i na popiele lotnym badano także odczyn roztworów przed i po procesie.

3.6.1.1 Badania wstępne efektywności usuwania metali na syntetycznych zeolitach

Do badań wstępnych efektywności wymiany jonowej wytypowano następujące metale: **Cu, Zn, Ni, Cr, Co, Cd, Fe, Hg, Mn, Pb**.

Badania nad usuwaniem metali przy zastosowaniu zeolitów prowadzono w układzie porcjowym. Przyjęto dawkę zeolitu równą 1000g/m^3 . Do przygotowania roztworów metali zastosowano wzorce analityczne w postaci azotanów poszczególnych metali o stężeniu 1000 g Me/m^3 . W ten sposób dla każdego z badanych metali przygotowano roztwory w sześciu różnych stężeniach. Do reaktorów o pojemności 100 cm^3 odważono po 50 mg zeolitu i uzupełniono do 50 cm^3 przygotowanym roztworem soli danego kationu. Następnie reaktor mieszano przez 3 godziny. W całym cyklu badań stosowano jednakowo intensywne warunki mieszania prób. Po tym czasie próby sączono. Zabieg sączenia był niezbędny ze względu na zatykanie kapilar dawkujących w stosowanych urządzeniach badawczych. Aby wyeliminować błąd wynikający z sorpcji metali na stosowanych sączkach, przygotowano ślepe próby

(próba nr 0). W tym celu sączeniu poddano dawkowane do zeolitów roztwory metali i w przesączu oznaczono stężenia odpowiednich metali.

Zastosowane w badaniach roztwory modelowe metali miały odczyn kwaśny, co wykluczało możliwość wytrącania się osadów badanych metali.

3.6.1.2 Szereg preferencyjny metali

Przygotowano trzy wieloskładnikowe roztwory metali w różnych stężeniach. Przygotowano roztwory zawierające 9, 7 oraz 5 metali ciężkich w równomolowych stężeniach, wynoszących ok. 0,01 mol Me/m³, oznaczone odpowiednio: 9M, 7M oraz 5M. W Tab. 3.5 przedstawiono skład poszczególnych roztworów metali, jako XXX oznaczono metale nie występujące w danym roztworze.

Tab. 3.5 Skład roztworów wieloskładnikowych do wyznaczania szeregu preferencyjnego metali.

R-r	Ni g/m ³	Zn g/m ³	Cd g/m ³	Cu g/m ³	Mn g/m ³	Cr g/m ³	Co g/m ³	Pb g/m ³	Hg g/m ³
9M	0,62	0,63	1,12	0,62	0,55	0,50	0,58	2,04	1,90
7M	0,61	0,63	1,11	0,61	0,55	0,52	0,57	XXX	XXX
5M	0,62	0,62	1,12	0,61	XXX	XXX	0,58	XXX	XXX

W badaniach przyjęto dawkę zeolitu równą 1000g/m³. Do reaktorów o pojemności 100 cm³ odważono po 50 mg zeolitu i uzupełniono do 50 cm³ kolejno jednym z przygotowanych roztworów. Następnie zawartość mieszano przez 30 minut. Po tym czasie próby sączono. Oznaczenia stężenia początkowego metali w dodawanych roztworach także wykonano w próbkach sączonych.

3.6.1.3 Ocena jednorodności materiału zeolitycznego

Przygotowano po trzy próbki każdego badanego stężenia roztworu soli metalu i zeolitu (oznaczone: próbka nr 1, próbka nr 2, próbka nr 3), aby ocenić jednorodność zastosowanego materiału zeolitycznego. Na podstawie wyników uzyskanych dla wszystkich trójek próbek oceniono jednorodność materiału, przy założeniu, że rozrzut wartości w obrębie każdej trójki nie powinien przekraczać 10%. W dalszej analizie wyników badań oraz przy sporządzaniu wykresów przyjęto średnie arytmetyczne wartości stężeń dla każdej trójki próbek.

3.6.1.4 Porównanie własności popiołów lotnych i zeolitów uzyskanych różnymi metodami

W ten sam sposób, jak opisany powyżej, przygotowano próbki z zastosowaniem popiołu, stanowiącego materiał wejściowy do syntezy zeolitów w celu porównania właściwości obu materiałów. Zadaniem porównania była ocena poprawy własności produktu syntezy względem popiołu w zakresie usuwania metali ze ścieków i ocena celowości takiej modyfikacji.

W celu sprawdzenia, czy modyfikacja procesu syntezy nie skutkuje pogorszeniem właściwości materiału i obniżeniem wydajności procesu usuwania metali z roztworów, przeprowadzono badania porównawcze zgodnie z opisaną powyżej metodyką, w których zastosowano zeolit syntezowany zgodnie z oryginalną metodyką (oznaczony dalej jako zeolit II) [102]. Zeolit ten został przygotowany w następujących warunkach:

- zastosowana frakcja: 0-315 μm
- zastosowany wodorotlenek metalu: NaOH,
- stężenie NaOH: 2 kmol/m³,
- stężenie popiołu 100 kg/m³,
- zastosowane dodatki: NaCl- 10 g na 100 g popiołu,
- temperatura reakcji: 100° C,
- czas reakcji 6 godzin,
- liczba płukań: 4,
- temperatura suszenia: 100° C,
- czas suszenia: 6 godzin.

Należy podkreślić, że różnica w metodyce przygotowania zeolitów I oraz II była nieznaczna i dotyczyła wykorzystania przy syntezie zeolitu I wszystkich frakcji (bez przesiewania) oraz zwiększenia liczby płukań z 4 do 6. Celem zastosowanej modyfikacji było zmniejszenie kosztów oraz uproszczenie procesu zeolityzacji. Za główny czynnik decydujący o możliwych różnicach właściwości obu materiałów należy zatem uznać przede wszystkim odmienny materiał wejściowy-popioł użyty w procesie syntezy (zastosowane popioły pochodziły z różnych źródeł).

W badaniach porównawczych dla zeolitów I i II zastosowano roztwory metali o największych stężeniach spośród badanych: 4,836 g Cu/m³, 4,79 g Cr/m³, 3,542 g Hg/m³, 4,96 g Ni/m³, 4,78 g Mn/m³, 2,55 g Cd/m³, 4,654 g Zn/m³, 4,96 g Co/m³.

Oznaczenie rtęci wykonano przy zastosowaniu analizatora rtęci AMA 254 firmy AL-TEL, analizę ilościową ołowiu wykonano metodą płomieniowej absorpcji atomowej, przy użyciu spektrometru emisji atomowej ICP-AES Liberty 220 firmy Varian. Pozostałe metale w próbach oznaczono metodą płomieniowej absorpcji atomowej, przy użyciu spektrofotometru Zeiss, model AAS 30.

3.6.2 Wyniki badań

Poniżej przedstawiono w sposób tabelaryzowany oraz na wykresach wyniki badań wstępnych nad zastosowaniem zeolitów w usuwaniu metali ze ścieków. W poszczególnych tabelach próba nr 0 to stężenie danego metalu w roztworze wzorcowym poddanym sączeniu. Próby nr 1, nr 2 oraz nr 3 to trzy niezależne próby dla każdego metalu i poszczególnych jego stężeń oraz przyjętej dawki zeolitu. Wykonano po trzy próby, aby możliwa była ocena jednorodności materiału. Uzyskanie dla każdej trójki wyników, które nie będą różnić się o więcej niż 10% pozwoliłoby uznać materiał za jednorodny. Z wartości tych następnie obliczono średnią arytmetyczną, wykorzystywaną w dalszych analizach rezultatów badań.

Na wykresach, na osi rzędnych umieszczono wartości stężeń metalu w próbce ślepej (nr 0), na osi odciętych – pozostałą w roztworze ilość metalu po zastosowaniu odpowiednio zeolitu lub popiołu w procesie usuwania metali.

Jako zeolit I oznaczono zeolit syntezowany w badaniach realizowanych w ramach niniejszej rozprawy, uzyskany metodą zmodyfikowaną. Zeolit II to zeolit uzyskany metodą oryginalną, opisaną w pracy [102].

Tab. 3.6 do Tab. 3.14 prezentują jednocześnie wyniki badań nad efektywnością usuwania wybranych metali, nad jednorodnością uzyskanego w syntezie materiału oraz różnicami skuteczności usuwania poszczególnych metali na zeolitach i popiołach lotnych.

Tab. 3.15 stanowi podsumowanie wyników uzyskanych dla zeolitu I (dla którego również badano jednorodność materiału) oraz porównanie skuteczności usuwania metali na obu zeolitach. Kolorem szarym wyróżniono, dla którego zeolitu uzyskano wyższą skuteczność usuwania z roztworu danego metalu.

Tab. 3.6 Stężenie pozostałe miedzi w roztworach po kontakcie z zeolitem I i popiołem.

Cu, g/m³	ZEOLIT I				POPIÓŁ
	PRÓBA NR 1	PRÓBA NR 2	PRÓBA NR 3	ŚREDNIA	
0,310	0,050	0,045	0,046	0,046	0,033
0,880	0,054	0,058	0,057	0,056	0,034
1,250	0,061	0,063	0,060	0,061	0,035
1,815	0,052	0,053	0,053	0,053	0,030
2,139	0,053	0,053	0,053	0,053	0,041
4,836	0,058	0,057	0,057	0,057	0,115

Tab. 3.7 Stężenie pozostałe chromu w roztworach po kontakcie z zeolitem I i popiołem.

Cr, g/m³	ZEOLIT I				POPIÓŁ
	PRÓBA NR 1	PRÓBA NR 2	PRÓBA NR 3	ŚREDNIA	
0,25	0,06	0,06	0,06	0,06	0,03
0,74	0,12	0,13	0,13	0,13	0,04
1,31	0,14	0,14	0,12	0,14	0,04
1,87	0,13	0,15	0,14	0,14	0,04
2,22	0,20	0,20	0,21	0,20	0,04
4,79	0,28	0,30	0,30	0,30	0,19

Tab. 3.8 Stężenie pozostałe w roztworach po kontakcie z zeolitem I i popiołem.

Hg, g/m³	ZEOLIT I				popiół
	PRÓBA NR 1	PRÓBA NR 2	PRÓBA NR 3	ŚREDNIA	
0,118	0,038	0,039	0,039	0,039	0,069
0,545	0,050	0,047	0,048	0,048	0,317
0,778	0,054	0,058	0,056	0,056	0,354
1,110	0,213	0,209	0,208	0,211	0,666
1,490	0,733	0,734	0,734	0,734	0,758
3,542	3,292	3,287	3,293	3,291	2,917

Tab. 3.9 Stężenie pozostałe niklu w roztworach po kontakcie z zeolitem I i popiołem.

Ni, g/m ³	ZEOLIT I				ŚREDNIA	POPIÓŁ
	PRÓBA NR 0	PRÓBA NR 1	PRÓBA NR 2	PRÓBA NR 3		
0,24	0,18	0,17	0,18	0,18	0,21	
0,70	0,17	0,20	0,22	0,20	0,62	
1,12	0,21	0,25	0,22	0,23	1,01	
1,47	0,21	0,18	0,16	0,18	1,33	
1,86	0,18	0,19	0,19	0,19	1,74	
4,96	1,06	1,06	1,07	1,06	4,82	

Tab. 3.10 Stężenie pozostałe manganu w roztworach po kontakcie z zeolitem I i popiołem.

Mn, g/m ³	ZEOLIT I				ŚREDNIA	POPIÓŁ
	PRÓBA NR 0	PRÓBA NR 1	PRÓBA NR 2	PRÓBA NR 3		
0,23	0,005	0,004	0,005	0,005	0,111	
0,75	0,003	0,003	0,003	0,003	0,263	
1,37	0,003	0,005	0,003	0,004	0,453	
1,86	0,005	0,005	0,004	0,005	0,691	
2,39	0,006	0,006	0,006	0,006	0,834	
4,78	0,022	0,021	0,022	0,022	0,931	

Tab. 3.11 Stężenie pozostałe kadmu w roztworach po kontakcie z zeolitem I i popiołem.

Cd, g/m ³	ZEOLIT I				ŚREDNIA	POPIÓŁ
	PRÓBA NR 0	PRÓBA NR 1	PRÓBA NR 2	PRÓBA NR 3		
0,220	0,001	0,002	0,002	0,002	0,014	
0,297	0,002	0,002	0,002	0,002	0,018	
0,335	0,003	0,003	0,003	0,003	0,026	
0,790	0,003	0,003	0,002	0,003	0,079	
1,055	0,004	0,003	0,004	0,004	0,086	
2,55	0,006	0,006	0,005	0,006	0,322	

Tab. 3.12 Stężenie pozostałe cynku w roztworach po kontakcie z zeolitem I i popiołem.

Zn, g/m³	ZEOLIT I				POPIÓŁ
	PRÓBA NR 0	PRÓBA NR 1	PRÓBA NR 2	PRÓBA NR 3	
0,364	0,002	0,002	0,002	0,002	0,035
0,878	0,003	0,004	0,003	0,003	0,077
1,324	0,005	0,007	0,005	0,006	0,175
1,895	0,007	0,007	0,007	0,007	0,416
2,313	0,005	0,007	0,005	0,006	0,761
4,654	0,010	0,011	0,010	0,010	3,264

Tab. 3.13 Stężenie pozostałe kobaltu w roztworach po kontakcie z zeolitem I i popiołem.

Co, g/m³	ZEOLIT I				POPIÓŁ
	PRÓBA NR 0	PRÓBA NR 1	PRÓBA NR 2	PRÓBA NR 3	
0,47	0,04	0,04	0,04	0,04	0,12
1,10	0,05	0,04	0,04	0,04	0,25
1,68	0,05	0,05	0,05	0,05	0,88
2,06	0,05	0,06	0,06	0,06	1,22
2,55	0,06	0,06	0,06	0,06	1,64
4,96	0,09	0,08	0,09	0,09	3,04

Tab. 3.14 Stężenie pozostałe ołowiu w roztworach po kontakcie z zeolitem I i popiołem.

Pb, g/m³	ZEOLIT I				POPIÓŁ
	PRÓBA NR 0	PRÓBA NR 1	PRÓBA NR 2	PRÓBA NR 3	
0,476	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	0,029
0,987	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	0,137
1,485	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	0,645
1,983	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	0,879
2,491	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	1,648
4,765	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	3,810

Tab. 3.15 Porównanie stężeń metali pozostałych w roztworach po kontakcie z zeolitem I i II.

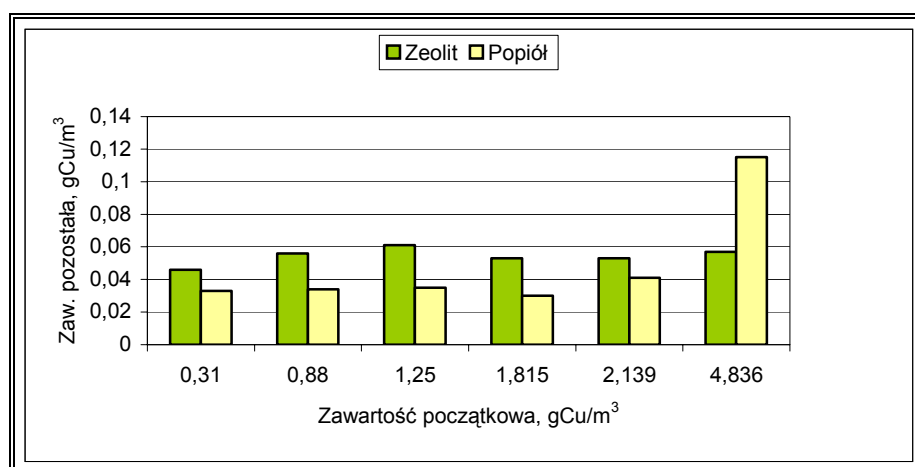
Próba nr 0 g/m ³	zeolit I I				Zeolit I
	Próba nr 1	Próba nr 2	Próba nr 3	Średnia	
Cu: 4,836	0,048	0,052	0,052	0,051	0,057
Cr: 4,79	0,27	0,28	0,30	0,28	0,30
Hg: 3,542	2,161	2,158	2,162	2,160	3,291
Ni: 4,96	0,099	0,098	1,02	1,00	1,06
Mn: 4,78	0,023	0,023	0,022	0,023	0,022
Cd: 2,55	0,007	0,008	0,008	0,008	0,006
Zn: 4,654	0,012	0,013	0,012	0,012	0,010
Co: 4,96	0,15	0,13	0,12	0,13	0,09
Pb: 4,765	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014

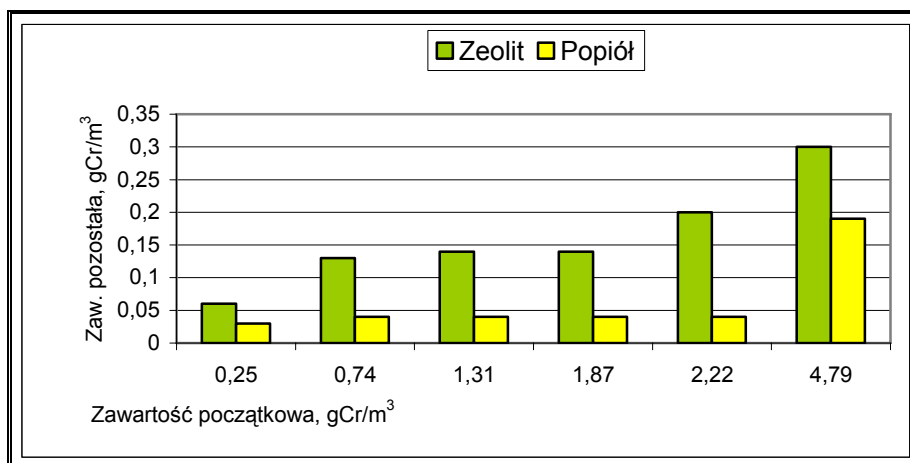
Tab. 3.16 Szereg preferencyjny metali dla zeolitu I.

Metal g/m ³		Ni	Zn	Cd	Cu	Mn	Cr	Co	Pb	Hg
9M	0 [min]	0,62	0,63	1,12	0,62	0,55	0,50	0,58	2,04	1,90
	30 [min]	0,60	0,62	0,92	0,55	0,52	0,15	0,52	0,061	0,85
7M	0 [min]	0,61	0,63	1,11	0,61	0,55	0,52	0,57	XXX	XXX
	30 [min]	<0,01	<0,01	0,015	0,02	0,010	<0,005	<0,005	XXX	XXX
5M	0 [min]	0,62	0,62	1,12	0,61	XXX	XXX	0,58	XXX	XXX
	30 [min]	<0,01	<0,01	0,003	<0,01	XXX	XXX	<0,005	XXX	XXX

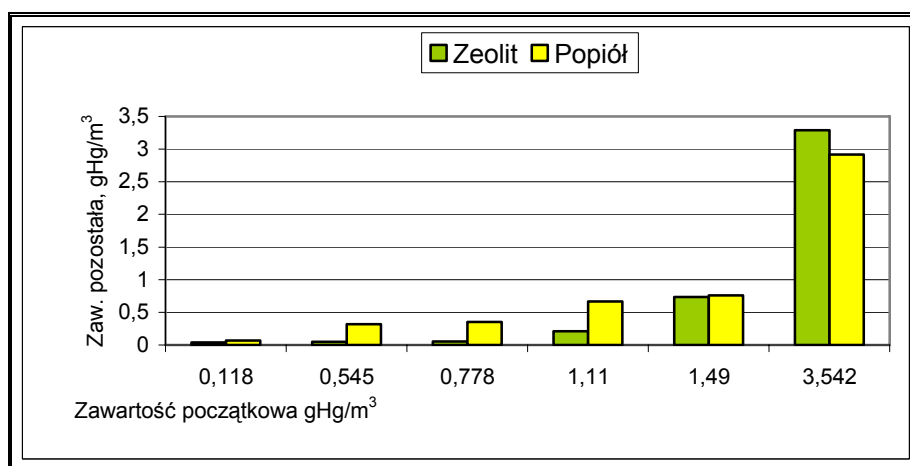
Tab. 3.17 Przykładowe wartości odczynu próbek przed i po procesie(przy zastosowaniu zeolitu syntetycznego I)

Próba nr 0 g/m ³	pH przed procesem	pH po procesie
Cu: 0,310	5,8	9,2
Cu: 4,836	5,2	8,8
Cr: 0,25	5,0	8,4
Cr: 4,79	4,3	6,8
Hg: 0,118	3,3	7,1
Hg: 3,542	2,3	4,0
Ni: 0,24	5,8	8,5
Ni: 4,96	5,6	8,1
Mn: 0,23	5,8	8,9
Mn: 4,78	5,6	8,1
Cd: 0,22	5,7	9,2
Cd: 2,55	5,6	9,0
Zn: 0,364	4,7	8,0
Zn: 4,654	3,5	7,1
Co: 0,47	6,0	8,4
Co: 4,96	5,8	8,3
Pb: 0,476	6,0	8,7
Pb: 4,765	4,8	8,4

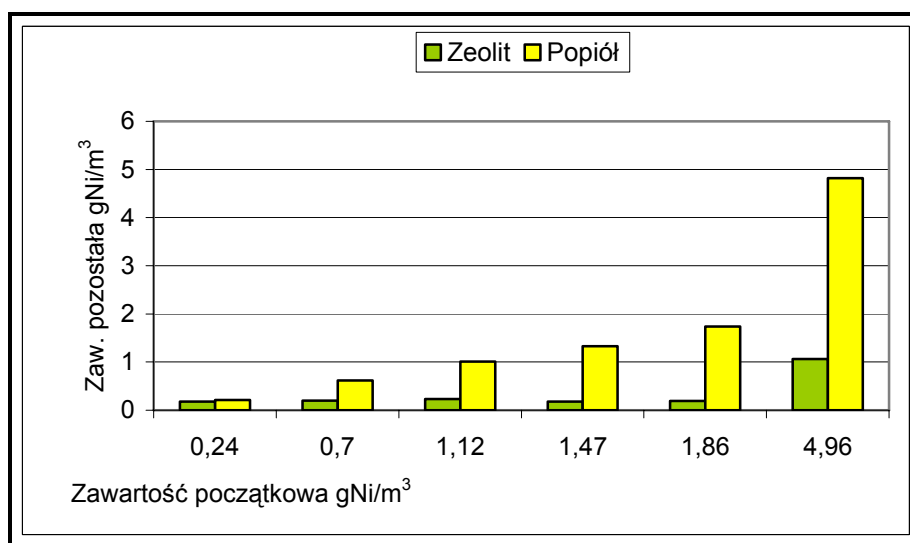
**Rys. 3.26** Podatność miedzi na usuwanie przy zastosowaniu popiołu i zeolitu.



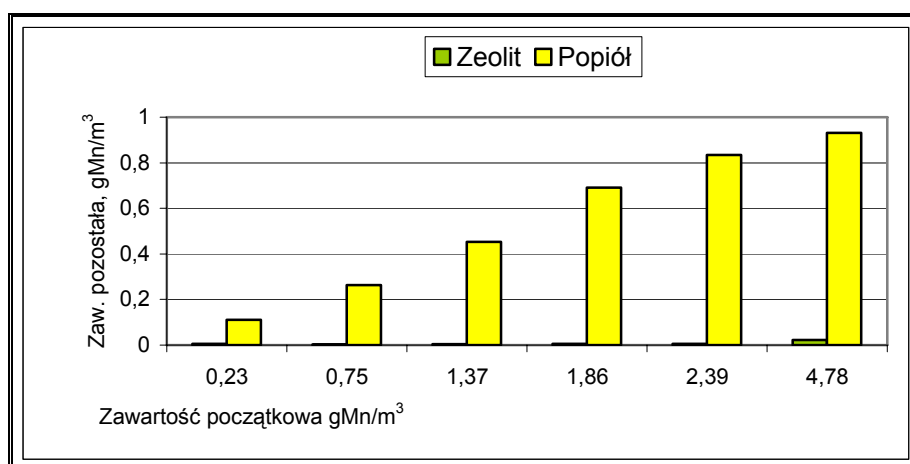
Rys. 3.27 Podatność chromu na usuwanie przy zastosowaniu popiołu i zeolitu.



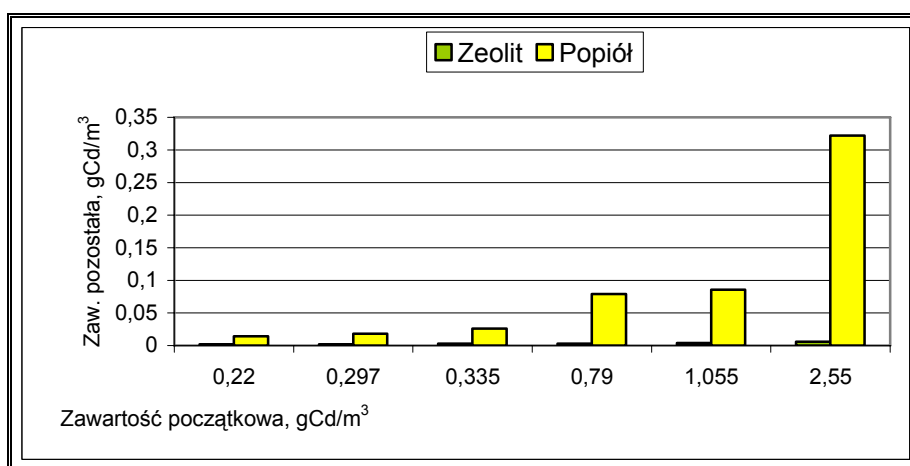
Rys. 3.28 Podatność rtęci na usuwanie przy zastosowaniu popiołu i zeolitu.



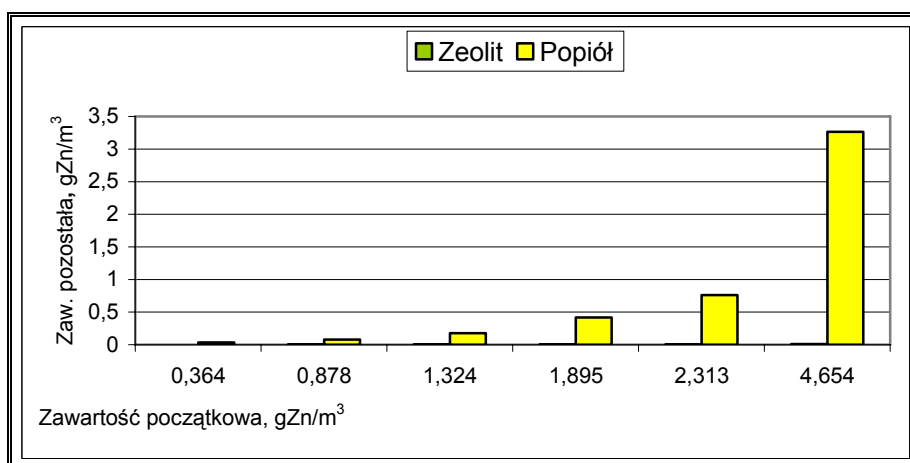
Rys. 3.29 Podatność niklu na usuwanie przy zastosowaniu popiołu i zeolitu.



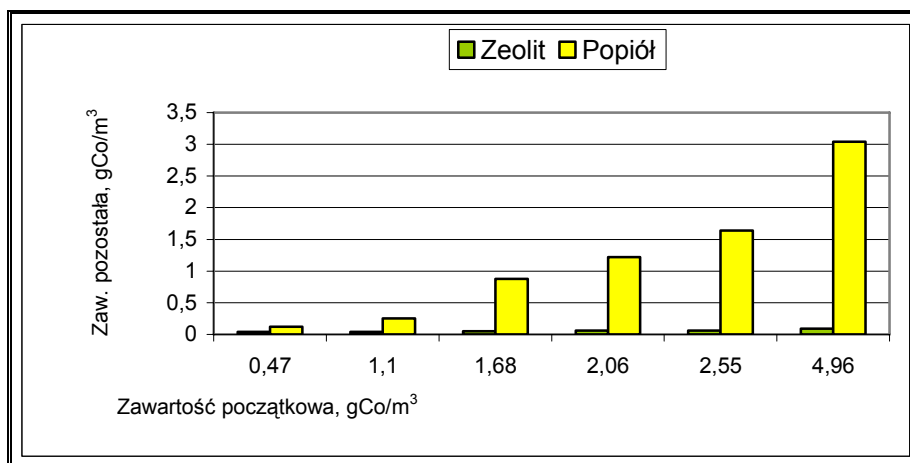
Rys. 3.30 Podatność manganu na usuwanie przy zastosowaniu popiołu i zeolitu.



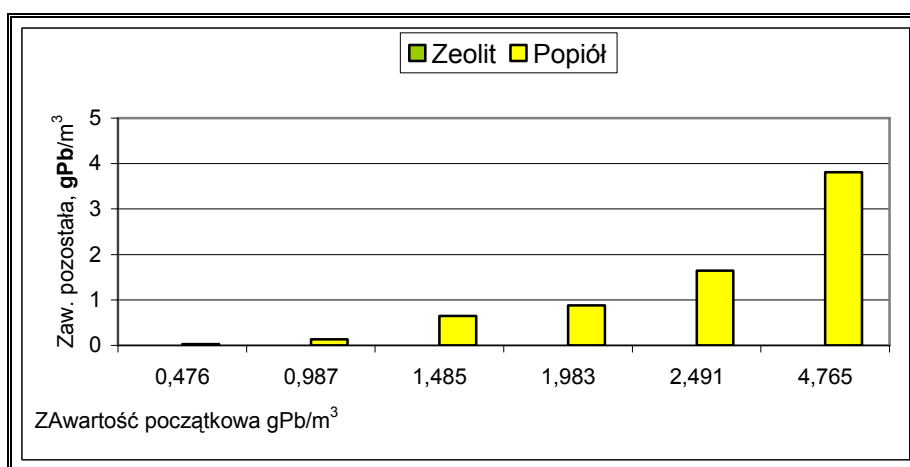
Rys. 3.31 Podatność kadmu na usuwanie przy zastosowaniu popiołu i zeolitu.



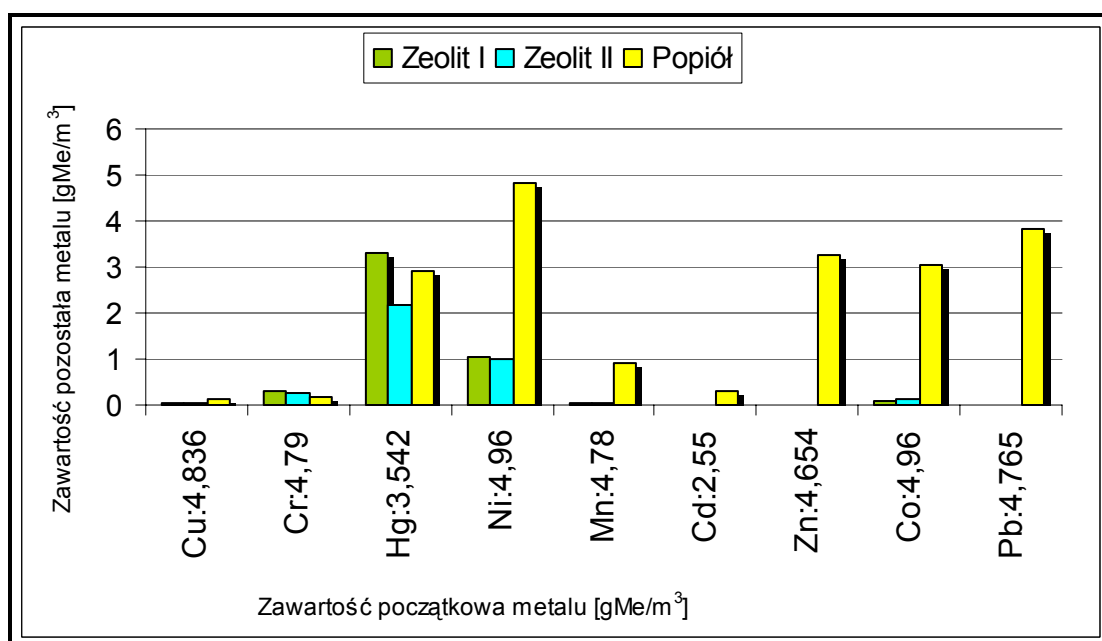
Rys. 3.32 Podatność cynku na usuwanie przy zastosowaniu popiołu i zeolitu.



Rys. 3.33 Podatność kobaltu na usuwanie przy zastosowaniu popiołu i zeolitu.



Rys. 3.34 Podatność ołowiu na usuwanie przy zastosowaniu popiołu i zeolitu.



Rys. 3.35 Porównanie skuteczności usuwania metali na zeolitach I, II oraz na popiele lotnym.

3.6.3 Dyskusja wyników

Przeprowadzono badania dotyczące usuwania dziewięciu wybranych metali ciężkich z roztworów modelowych przy wykorzystaniu zeolitów syntezowanych z popiołów lotnych. Analogiczne badania przeprowadzono z zastosowaniem popiołów, z których syntezowane były zeolity. Eksperyment miał służyć sprawdzeniu, czy synteza zeolitów z popiołów zapewnia uzyskanie materiału o większej skuteczności usuwania metali z roztworów. Ponadto celem badań było określenie, czy i względem których metali warto stosować zeolity w procesie ich usuwania z roztworów wodnych.

Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, że w odniesieniu do niektórych metali nie uzyskano znaczącej różnicy w skuteczności usuwania między zeolitami a popiołami, przy czym zaobserwowano kilka różnych wariantów wyników:

- uzyskano lepszą skuteczność usuwania metalu przy zastosowaniu popiołu, niż zeolitu (Cr),
- dla obu materiałów uzyskano bardzo zbliżone skuteczności (Hg).

Zastosowanie zeolitów syntezowanych z popiołów lotnych w procesie usuwania takich metali jak: Cr i Hg jest nieuzasadnione, z uwagi na fakt, że uzyskane z popiołów zeolity mają najwyżej taką samą, a często gorszą, skuteczność usuwania metali, jaką miał materiał wejściowy do syntezy. Warto podkreślić, że dane literaturowe także wskazują na to, że właśnie te metale są bardzo dobrze usuwane przez popioły lotne [49]. Wartości CEC wynoszą 2,92 mg Cr⁶⁺ oraz 2,82 mg Hg²⁺ na gram popiołu [7]. W przytoczonych publikacjach nie zostało wytłumaczone wprost, z czego wynika akurat dla tych metali wyższa wartość CEC. Odpowiedzi można się dopatrywać w badaniach dotyczących ługowania metali z popiołów lotnych. Popioły o wyższej zawartości Ca(OH)₂ (około 22 gCa/ kg popiołu) wykazują największą zdolność wiązania i immobilizacji jonów tychże metali, a jak zostało przedstawione w Tab. 3.1, popioły wykorzystane w badaniach zawierały około 3,44 procent wagowych CaO w popiele [86]. Generalnie obecność jonów alkaicznych wpływa na zdolność immobilizacji opisanych jonów [106].

Wyniki badań dotyczące pozostałych siedmiu badanych metali (miedzi, kobaltu, cynku, kadmu, manganu, niklu i ołowiu) wskazują na znacznie lepszą skuteczności usuwania uzyskaną na zeolicie niż na popiele. Zastosowanie zeolitów syntezowanych z popiołów lotnych w procesie usuwania tych metali ze ścieków jest atrakcyjne z racji znacznie wyższej skuteczności usuwania niż uzyskana dla materiału zastosowanego do syntezy - popiołu lotnego.

W niektórych przypadkach (Mn, Cd, Zn, Co) dla przyjętego w badaniach maksymalnego początkowego stężenia metalu w roztworze modelowym nie uzyskano znaczącego obniżenia skuteczności w porównaniu z wartością dla stężenia najmniejszego. Nie stwierdzono przekroczenia wartości równowagowej dla układu zeolit-roztwór, co oznaczać może, że z dużą skutecznością można usuwać te metale z roztworów o jeszcze większych stężeniach.

W badaniach przygotowano dla każdego badanego roztworu metalu po trzy jednakowe próbki z dodaniem zeolitu. Uzyskany rozrzut wyników był praktycznie we wszystkich wypadkach mniejszy od założonego granicznego, wynoszącego $\pm 10\%$. Na tej podstawie można stwierdzić, iż materiał jest jednorodny i gwarantuje spójność rezultatów badań.

Przeprowadzone badania porównujące skuteczność usuwania metali na zeolitach syntezowanych dwiema nieznacznie różniącymi się metodami (zeolit I oraz II) wskazują na uzyskanie materiałów o bardzo zbliżonych właściwościach. Różnice w uzyskanych skutecznościach nie przekraczały kilku procent. W Tab. 3.15 kolorem szarym wyróżniono który zeolit wykazywał wyższą skuteczność usuwania danego metalu. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że zeolit uzyskany metodą zmodyfikowaną, zastosowaną w niniejszej pracy, tj. zeolit I wykazywał lepszą skuteczność usuwania manganu, kadmu, cynku oraz kobaltu. Natomiast zeolit uzyskany według oryginalnej metody (zeolit II), wykazywał lepszą skuteczność usuwania miedzi, chromu, rtęci i niklu, przy czym względem miedzi, chromu oraz rtęci bardziej słuszne jest, na podstawie uzyskanych wyników, zastosowanie popiołu lotnego. Dla ołowiu oba zeolity wykazywały jednakową, bardzo wysoką skuteczność usuwania.

Przeprowadzono kontrolnie badanie stężenia zastosowanych roztworów modelowych oraz próbek po kontakcie z zeolitem. Wyniki badań wskazują, że następuje podniesienie odczynu w procesie usuwania metali na syntezowanych zeolitach, będące efektem wymiany jonowej usuwanych metali na sód obecny w strukturach zastosowanego zeolitu syntetycznego.

Rezultaty badań opisane w niniejszym rozdziale wskazują na to, że zastosowana w procesie syntezy zeolitów modyfikacja nie wpływa znacząco na jakość uzyskanego materiału, w aspekcie skuteczności usuwania metali z roztworów wodnych. Oba materiały (zeolit I i II) wykazują bardzo zbliżone skuteczności i oba materiały wykazują dużą jednorodność. Można zatem stwierdzić, że zaobserwowane różnice są rezultatem zastosowania w procesie syntezy materiału pochodzącego z różnych źródeł. W oryginalnym procesie zastosowano popioły pochodzące z Elektrowni Łagisza, natomiast w opisanych w niniejszej pracy badaniach zastosowano popioły pochodzące z Elektrociepłowni Wrocław.

Analizując wyniki uzyskane dla roztworów wieloskładnikowych (Tab. 3.16), można stwierdzić, że badane zeolity syntetyczne nadają się także do usuwania metali z roztworów wieloskładnikowych, przy czym im więcej ich w roztworze występuje tym mniejszą skuteczność usuwania możemy uzyskać. Skuteczności usuwania wyznaczono jako procent usunięcia danego metalu z roztworu. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tab. 3.18.

Tab. 3.18 Skuteczność usuwania metali na zeolicie I z roztworów wieloskładnikowych o różnej ilości metali występujących w roztworze.

METAL		SKUTECZNOŚĆ USUNIĘCIA METALI NA ZEOLITACH [%]								
		Ni	Zn	Cd	Cu	Mn	Cr	Co	Pb	Hg
9M	30 [min]	3,23	1,59	17,86	11,29	5,45	70,00	10,34	97,01	55,26
7M	30 [min]	98,36	98,41	98,65	96,72	98,18	99,04	99,12	XXX	XXX
5M	30 [min]	98,39	98,39	99,73	98,36	XXX	XXX	99,14	XXX	XXX

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że dla roztworu zawierającego 9 metali (9M), skuteczność usuwania uszeregowana była następująco: Pb>Cr>Hg>Cd>Cu>Co>Mn>Ni>Zn. Dla roztworu zawierającego 7 metali (7M), skuteczność usuwania uszeregowana była następująco: Co>Cr>Cd>Zn>Ni>Mn>Cu. Dla roztworu 5M skuteczność usuwania uszeregowana była następująco: Cd>Co>Ni=Zn>Cu.

Należy w tym miejscu zaznaczyć, że szereg preferencyjny metali zależy od składu i ilości składników stosowanych roztworów modelowych [96]. Należy też dodać, iż trudno uzyskane rezultaty porównywać z wynikami opisanymi w literaturze, z uwagi na fakt, że zeolity naturalne oraz syntetyczne wykazują duże zróżnicowanie szeregów preferencyjnych a dodatkowo ma na nie także wpływ forma danego zeolitu. Trudno także porównywać prezentowane w literaturze wyniki ze względu na zróżnicowane warunki ich uzyskiwania (różny skład roztworów, warunki prowadzenia procesu).

Badania odczynu modelowych roztworów metali oraz próbek po procesie usuwania metali na zeolitach I, przedstawione w Tab. 3.17 wskazują na to, że odczyn przed i po procesie był kwaśny, co wyklucza wytrącanie tlenków metali [91], [103].

3.7 Kinetyka usuwania metali na zeolitach syntetycznych

3.7.1 Metodyka badań

Analizowano kinetykę usuwania na zeolitach wybranych metali w zadanych zakresach stężeń i przy ustalonych czasach kontaktu. Przez to określono rzędowość reakcji, a następnie wyznaczono z krzywych kinetycznych parametry izoterm adsorpcji.

Metale, które testowano w badaniach wytypowano na podstawie rezultatów opisanych w Podrozdziale 3.6 niniejszej rozprawy. Podstawą wyboru do dalszych badań była uzyskana skuteczność usuwania danego metalu na badanym zeolicie syntetycznym (zeolit I), szkodliwość dla zdrowia oraz powszechność zastosowania i występowania w ściekach. Do dalszych badań wybrano: **cynk, kadm, nikiel** oraz **olów**.

Przeprowadzono także badanie kinetyki usuwania metali z mieszaniny dwuskładnikowej **cynku** i **kadmu** występujących w stężeniach równowagowych (mol:mol). Skład mieszaniny wynikał z powszechności występowania wspólnie tych dwóch metali w ściekach z galvanizerni - jednych z najbardziej uciążliwych i powszechnie produkowanych.

Wszystkie badania prowadzono w układzie porcjowym. Dawkę zeolitu przyjęto jako 1000g/m^3 . Do przygotowania roztworów metali zastosowano wzorce analityczne w postaci azotanów poszczególnych metali o stężeniu 1000g Me/m^3 . W ten sposób dla każdego z badanych metali przygotowano roztwory w ośmiu różnych stężeniach. Do reaktorów o pojemności 100 cm^3 odważono po 50 mg zeolitu i dodano po 50 cm^3 przygotowanego roztworu soli danego kationu, następnie mieszano w zadnym czasie. Przyjęto czasy kontaktu: 1, 2, 5, 10, 15, 30 oraz 180 minut. W analogiczny sposób przygotowano zostały także próbki roztworu dwuskładnikowego (Zn+Cd), tzn.: do reaktorów o pojemności 100 cm^3 odważono po 50 mg zeolitu i dodano po 50 cm^3 przygotowanego równomolowego roztworu obu kationów. Następnie próbki mieszano w zadnym czasie. Próby poddano sączeniu.

Wszystkie zastosowane w badaniach roztwory modelowe metali miały odczyn kwaśny, wykluczający wytrącanie osadu wodorotlenków poszczególnych metali.

Uzyskane wyniki posłużyły do wyznaczenia:

- stężeń równowagowych dla poszczególnych metali,
- pojemności sorpcyjnej zeolitu,
- rzędowości reakcji,

- oceny szybkości reakcji i jej zależności od początkowego stężenia usuwanego metalu,
- porównania szybkości reakcji w układzie jedno- i dwuskładnikowym,
- wyznaczenia parametrów izoterm adsorpcji.

3.7.2 Wyniki badań

W Tab. 3.19 przedstawione zostały wyniki badań dla wariantu pierwszego: jednakowa dawka zeolitu, różne stężenia początkowe badanych metali w roztworach modelowych - jednoskładnikowych. W tabeli zawarto wyniki badania stężenia pozostałego poszczególnych metali przy różnych czasach kontaktu: 1-180 min. Uzyskane rezultaty przedstawiono także graficznie na Rys. 3.36 - Rys. 3.39.

W Tab. 3.20 przedstawione zostały obliczone skuteczności usunięcia metali z badanych roztworów modelowych przy czasach kontaktu 1, 15 oraz 30 minut. Skuteczność usunięcia wyznaczono jako procent stężenia początkowego. Wartości te zostały obliczone na podstawie wyników przedstawionych w Tab. 3.19.

Tab. 3.21 przedstawia wyniki analogicznych badań dla układu dwuskładnikowego (Zn+Cd).

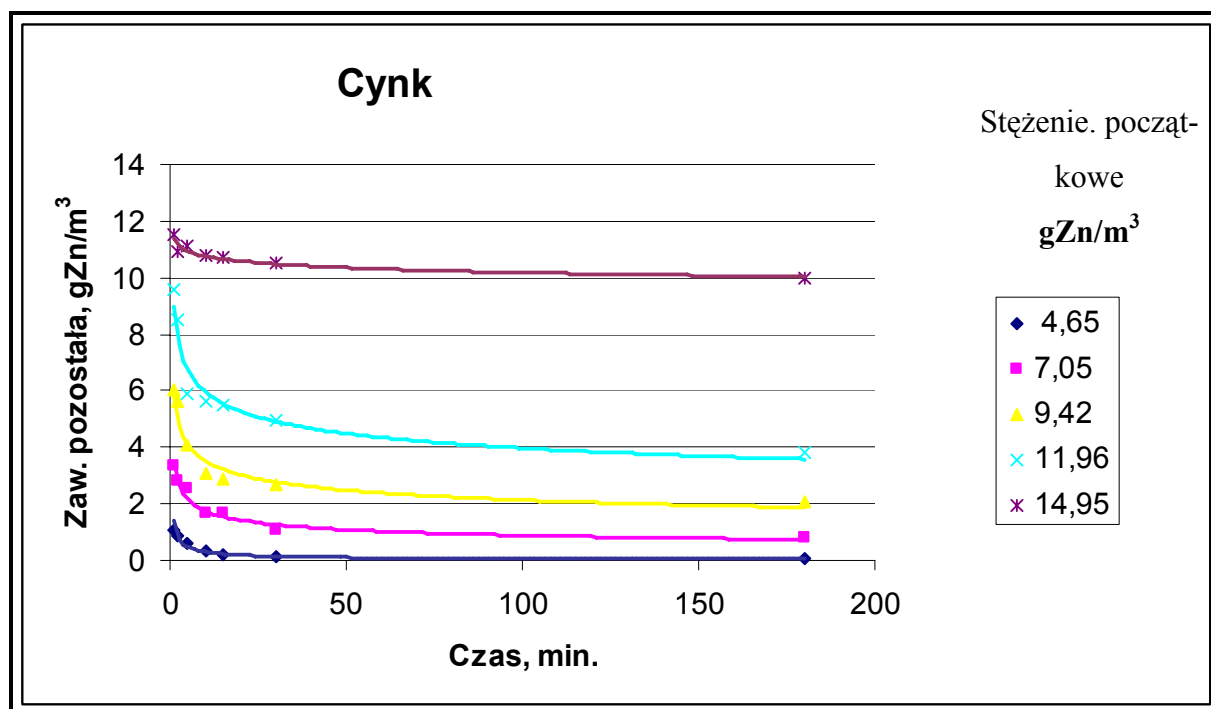
Tab. 3.19 Stężenia pozostałe Zn, Cd, Ni oraz Pb, w roztworach po różnych czasach kontaktu z zeolitem.

metal/ stężenie początkowe [g/m ³]		czas kontaktu [min]						
		1	2	5	10	15	30	180
Zn	0,36	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
	0,88	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
	1,90	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
	2,31	0,01	0,01	0,01	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
	4,65	1,10	0,90	0,63	0,33	0,21	0,14	0,04
	7,05	3,35	2,80	2,55	1,68	1,66	1,04	0,79
	9,42	6,00	5,60	4,10	3,10	2,90	2,70	2,10
	11,96	9,60	8,50	5,90	5,60	5,50	4,95	3,80
	14,95	11,5	10,9	11,1	10,8	10,7	10,5	9,98
Cd	0,32	0,024	0,022	0,020	0,014	0,011	0,009	0,002
	0,86	0,025	0,020	0,018	0,016	0,014	0,010	0,002
	1,48	0,026	0,020	0,018	0,016	0,014	0,011	0,003
	1,95	0,027	0,024	0,019	0,017	0,016	0,014	0,003
	2,30	0,037	0,034	0,030	0,024	0,020	0,018	0,004
	4,61	0,053	0,041	0,037	0,031	0,029	0,026	0,006
	6,96	0,104	0,083	0,058	0,044	0,040	0,031	0,027
	9,41	0,352	0,207	0,161	0,081	0,064	0,043	0,036
Ni	0,45	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	0,95	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	1,94	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	2,46	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	4,95	0,03	0,04	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	6,91	1,60	1,50	1,05	0,60	0,46	0,16	<0,01
	9,95	1,95	2,10	1,60	1,10	0,65	0,35	<0,01
	12,0	5,50	4,85	4,70	3,80	3,60	3,05	2,68
	14,9	6,95	7,00	6,50	6,00	5,70	4,70	4,52

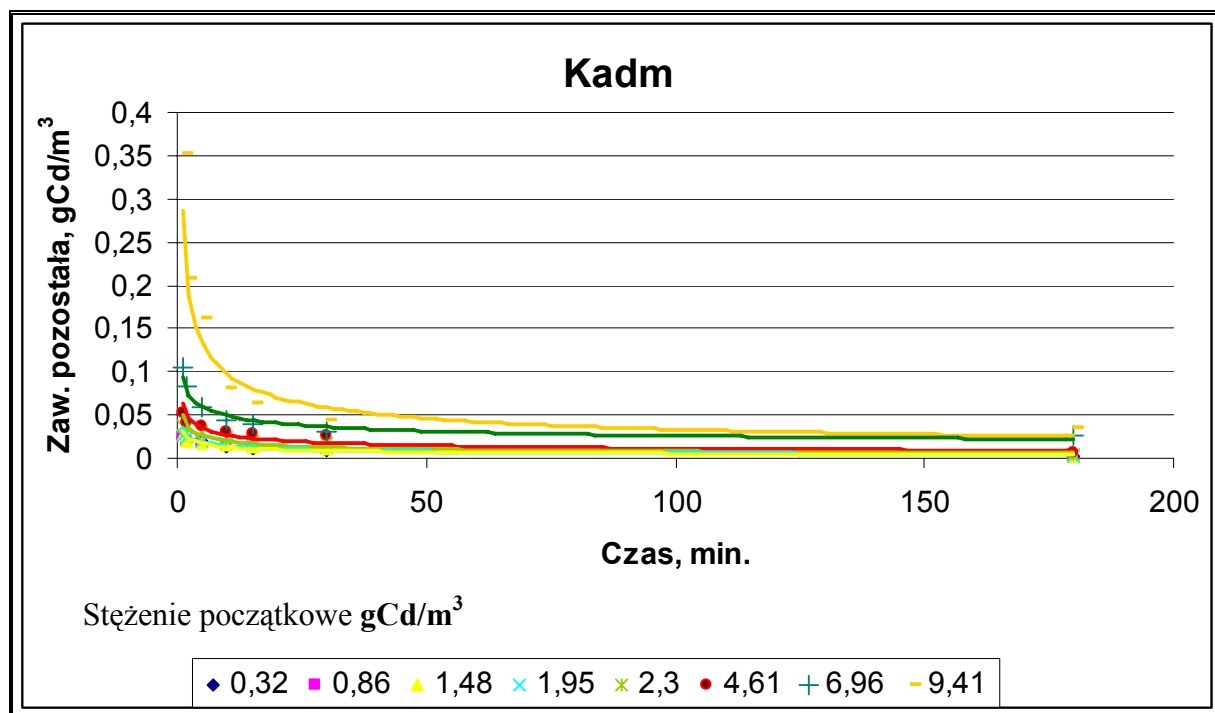
3.7. Kinetyka usuwania metali na zeolitach syntetycznych

Tab. 3.19 c.d. Stężenia pozostałe Zn, Cd, Ni oraz Pb, w roztworach po różnych czasach kontaktu z zeolitem.

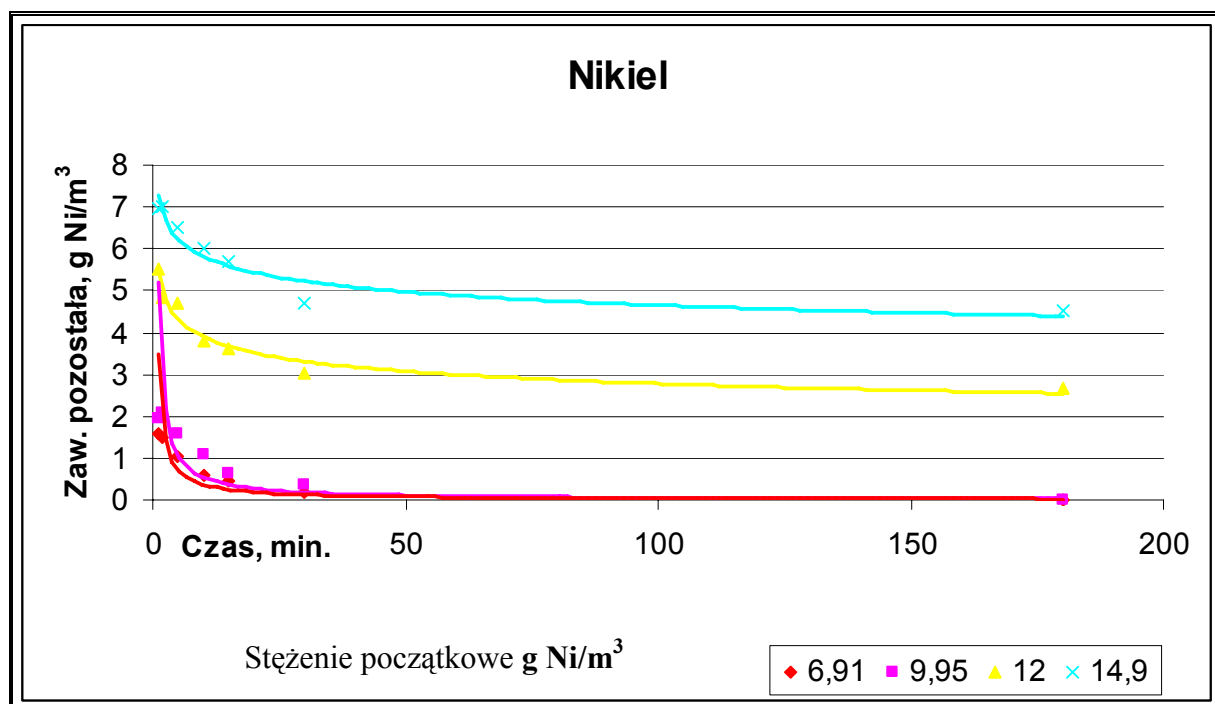
metal/ stężenie początkowe [g/m ³]		czas kontaktu [min]						
		1	2	5	10	15	30	180
Pb	0,481	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014
	0,992	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014
	1,479	0,016	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014
	1,972	0,042	0,021	0,018	0,010	<0,014	<0,014	<0,014
	2,483	0,064	0,061	0,050	0,048	0,036	0,024	<0,014
	4,991	0,104	0,088	0,072	0,066	0,055	0,031	<0,014
	6,975	2,135	1,979	1,532	1,336	0,992	0,245	0,189
	9,962	4,179	3,982	2,898	2,498	2,289	1,759	0,919



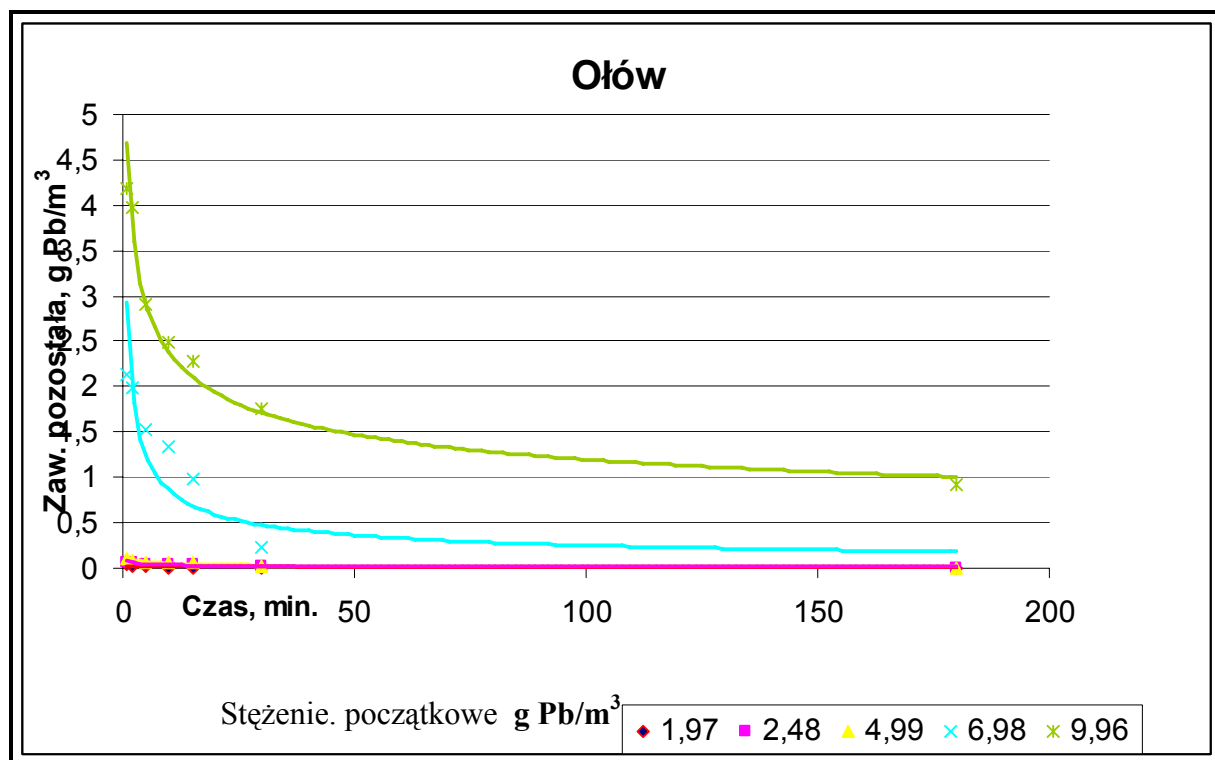
Rys. 3.36 Krzywa kinetyczna usuwania Zn.



Rys. 3.37 Krzywa kinetyczna usuwania Cd.



Rys. 3.38 Krzywa kinetyczna usuwania Ni.



Rys. 3.39 Krzywa kinetyczna usuwania Pb.

3.7. Kinetyka usuwania metali na zeolitach syntetycznych

Tab. 3.20 Skuteczność usuwania Zn, Cd, Ni oraz Pb, z roztworów jednoskładnikowych (dawka zeolitu: 1g/dm³).

metal/ stężenie początkowe [g/m ³]		Czas kontaktu [min] / skuteczność usuwania [%]					
		1 [min]	[%]	15 [min]	[%]	30 [min]	[%]
Zn	0,36	<0,005	98,6	<0,005	98,6	<0,005	98,6
	0,88	<0,005	99,4	<0,005	99,4	<0,005	99,4
	1,90	<0,005	99,7	<0,005	99,7	<0,005	99,7
	2,31	0,015	99,4	<0,005	99,8	<0,005	99,8
	4,65	1,10	76,3	0,21	95,5	0,14	97,0
	7,05	3,35	52,5	1,66	76,5	1,04	85,2
	9,42	6,00	36,3	2,90	69,2	2,70	71,3
	11,96	9,60	19,7	5,50	54,0	4,95	58,6
	14,95	11,5	23,1	10,7	28,4	10,5	29,8
Cd	0,32	0,024	92,5	0,011	96,6	0,009	97,2
	0,86	0,025	97,1	0,014	98,4	0,010	98,8
	1,48	0,026	98,2	0,014	99,1	0,011	99,3
	1,95	0,027	98,6	0,016	99,2	0,014	99,3
	2,30	0,037	98,4	0,020	99,1	0,018	99,2
	4,61	0,053	98,9	0,029	99,4	0,026	99,4
	6,96	0,104	98,5	0,040	99,4	0,031	99,6
	9,41	0,352	96,3	0,064	99,3	0,043	99,5
Ni	0,45	<0,01	97,8	<0,01	97,8	<0,01	97,8
	0,95	<0,01	98,9	<0,01	98,9	<0,01	98,9
	1,94	<0,01	99,5	<0,01	99,5	<0,01	99,5
	2,46	<0,01	99,6	<0,01	99,6	<0,01	99,6
	4,95	0,03	99,4	<0,01	99,8	<0,01	99,8
	6,91	1,60	76,8	0,46	93,3	0,16	97,7
	9,95	1,95	80,4	0,65	93,5	0,35	96,5
	12,0	5,50	54,2	3,60	70,0	3,05	74,6
	14,9	6,95	53,4	5,70	61,7	4,70	68,5

3.7. Kinetyka usuwania metali na zeolitach syntetycznych

Tab. 3.20 c.d. Skuteczność usuwania Zn, Cd, Ni oraz Pb, z roztworów o różnych stężeniach początkowych metali i jednakowej dawce zeolitu (1g/dm³).

metal/ stężenie początkowe [g/m ³]		Czas kontaktu [min] / skuteczność usuwania [%]					
		1 [min]	[%]	15 [min]	[%]	30 [min]	[%]
Pb	0,481	<0,014	97,1	<0,014	97,1	<0,014	97,1
	0,992	<0,014	98,6	<0,014	98,6	<0,014	98,6
	1,479	0,016	98,9	<0,014	99,1	<0,014	99,1
	1,972	0,042	97,9	<0,014	99,3	<0,014	99,3
	2,483	0,064	97,4	0,036	98,6	0,024	99,0
	4,991	0,104	97,9	0,055	98,9	0,031	99,4
	6,975	2,135	69,4	0,992	85,8	0,245	96,5
	9,962	4,179	58,1	2,289	77,0	1,759	82,3

3.7. Kinetyka usuwania metali na zeolitach syntetycznych

Tab. 3.21 Kinetyka usuwania Zn i Cd, z roztworów dwuskładnikowych o różnych stężeniach początkowych metali i jednakowej dawce zeolitu (1g/dm³).

dawkowane stężenie Zn + Cd	Czas [min]	Zn stężenie pozostałe mg/dm ³	procent usu- nięcia %	Cd stężenie pozostałe mg/dm ³	procent usu- nięcia %
0,37 mg Zn/dm ³ + 0,60 mg Cd/dm ³	1	0,010	97,3	<0,005	99,2
	2	<0,005	98,6	<0,005	99,2
	5	<0,005	98,6	<0,005	99,2
	10	<0,005	98,6	<0,005	99,2
	15	<0,005	98,6	<0,005	99,2
	30	<0,005	98,6	<0,005	99,2
	180	<0,005	98,6	<0,005	99,2
0,88 mg Zn/dm ³ + 1,52 mg Cd/dm ³	1	0,020	97,7	<0,005	99,7
	2	0,015	98,3	<0,005	99,7
	5	0,010	98,9	<0,005	99,7
	10	<0,005	99,4	<0,005	99,7
	15	<0,005	99,4	<0,005	99,7
	30	<0,005	99,4	<0,005	99,7
	180	<0,005	99,4	<0,005	99,7
1,90 mg Zn/dm ³ + 3,27 mg Cd/dm ³	1	0,030	98,4	0,045	98,6
	2	0,020	98,9	0,040	98,8
	5	0,010	99,5	0,010	99,7
	10	0,005	99,7	0,007	99,8
	15	<0,005	99,7	<0,005	99,8
	30	<0,005	99,7	<0,005	99,8
	180	<0,005	99,7	<0,005	99,8
2,32 mg Zn/dm ³ + 4,00 mg Cd/dm ³	1	0,12	94,8	0,060	98,5
	2	0,12	94,8	0,050	98,8
	5	0,055	97,6	0,040	99,0
	10	0,050	97,8	0,025	99,4
	15	0,010	99,6	0,015	99,6
	30	<0,005	99,8	<0,005	99,9
	180	<0,005	99,8	<0,005	99,9

Tab. 3.21 c.d. Kinetyka usuwania Zn i Cd, z roztworów dwuskładnikowych o różnych stężeniach początkowych metali i jednakowej dawce zeolitu (1g/dm³).

dawkowane stężenie Zn + Cd	Czas [min]	Zn stężenie pozostałe mg/dm ³	procent usu- nięcia %	Cd stężenie pozostałe mg/dm ³	procent usu- nięcia %
4,65 mg Zn/dm ³ + 8,02 mg Cd/dm ³	1	2,30	50,5	1,30	83,8
	2	1,80	61,3	1,20	85,0
	5	1,50	67,7	1,18	85,3
	10	1,11	76,1	0,52	93,5
	15	0,09	98,1	0,11	98,6
	30	0,09	98,1	0,10	98,8
	180	0,08	98,3	0,09	98,9
6,98 mg Zn/dm ³ + 11,96mg Cd/dm ³	1	3,40	51,3	3,20	73,2
	2	3,40	51,3	3,22	73,1
	5	2,82	59,6	2,70	77,4
	10	2,35	66,3	2,40	79,9
	15	1,81	74,1	1,92	83,9
	30	1,17	83,2	1,45	87,9
	180	0,90	87,1	1,12	90,6
9,42 mg Zn/dm ³ + 16,24mg Cd/dm ³	1	8,70	7,6	7,40	54,4
	2	7,70	18,3	6,60	59,4
	5	5,80	38,4	6,20	61,8
	10	5,20	44,8	5,40	66,7
	15	4,40	53,3	4,60	71,7
	30	4,20	55,4	3,50	78,4
	180	3,40	63,9	3,20	80,3
11,89mg Zn/dm ³ + 20,57mg Cd/dm ³	1	11,5	3,3	10,4	49,4
	2	11,2	5,8	7,80	62,1
	5	10,0	15,9	7,11	65,4
	10	9,20	22,6	6,31	69,3
	15	8,30	30,2	5,52	73,2
	30	4,85	59,2	5,15	75,0
	180	4,57	61,6	4,86	76,4

Tab. 3.21 c.d. Kinetyka usuwania Zn i Cd, z roztworów dwuskładnikowych o różnych stężeniach początkowych metali i jednakowej dawce zeolitu (1g/dm^3).

Dawkowane stężenie Zn + Cd	Czas [min]	Zn stężenie pozostałe mg/dm^3	Procent usunięcia %	Cd stężenie pozostałe mg/dm^3	Procent usunięcia %
14,86 mg Zn/dm^3 + 24,89 mg Cd/dm^3	1	13,7	7,8	17,5	29,7
	2	13,5	9,2	17,4	30,1
	5	12,5	15,9	15,5	37,7
	10	12,0	19,2	14,8	40,5
	15	11,1	25,3	12,8	48,6
	30	11,0	26,0	12,6	49,4
	180	10,6	28,7	12,0	51,8

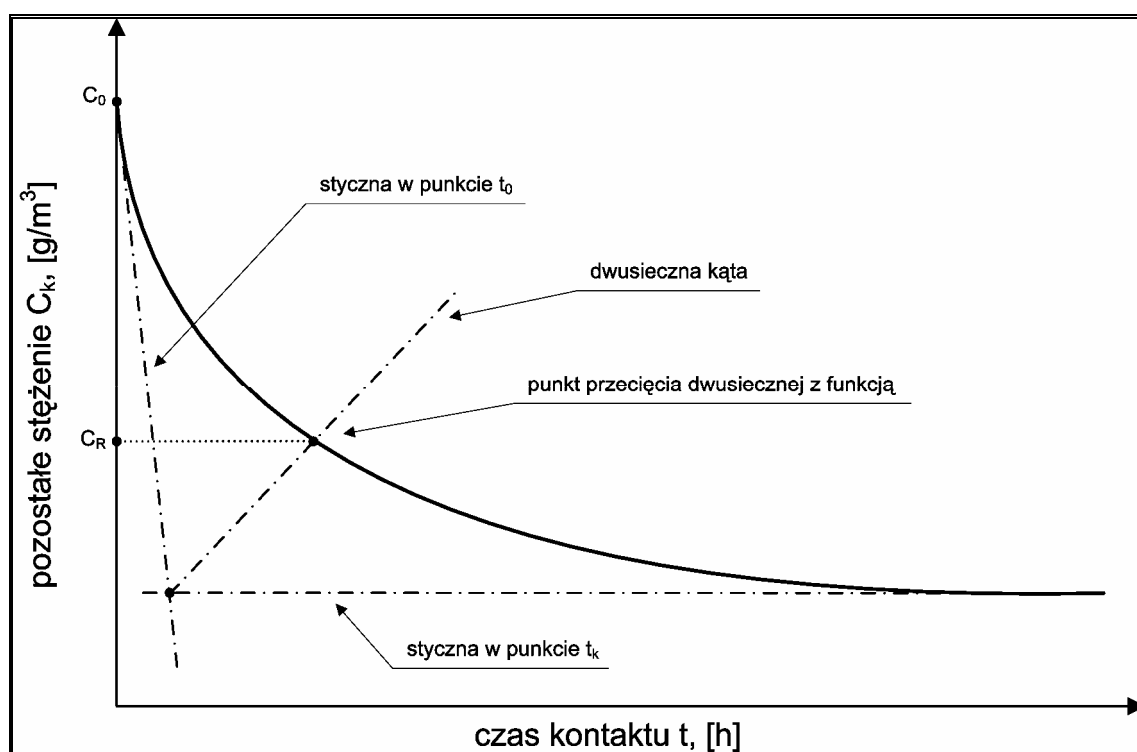
3.7.3 Omówienie wyników

3.7.3.1 Wyznaczenie stężenia równowagowego

Uzyskane wyniki badania zmian stężenia metali w czasie (w układzie: jednakowa dawka zeolitu, różne stężenia początkowe badanych metali) posłużyły do oszacowania stężenia równowagowego. Oszacowanie stężenia równowagowego C_R polegało na wyznaczeniu parametrów funkcji opisującej zmianę stężenia metalu w czasie i wyznaczeniu do niej stycznych w punktach początkowym i końcowym: t_0 i t_k , wyznaczeniu dwusiecznej kąta tworzonego przez te styczne, następnie współrzędnych punktu przecięcia dwusiecznej i krzywej kinetycznej.

Współrzędna x punktu przecięcia dwusiecznej i krzywej kinetyki wyznacza czas osiągnięcia stężenia równowagowego, współrzędna y wyznacza wartość stężenia równowagowego.

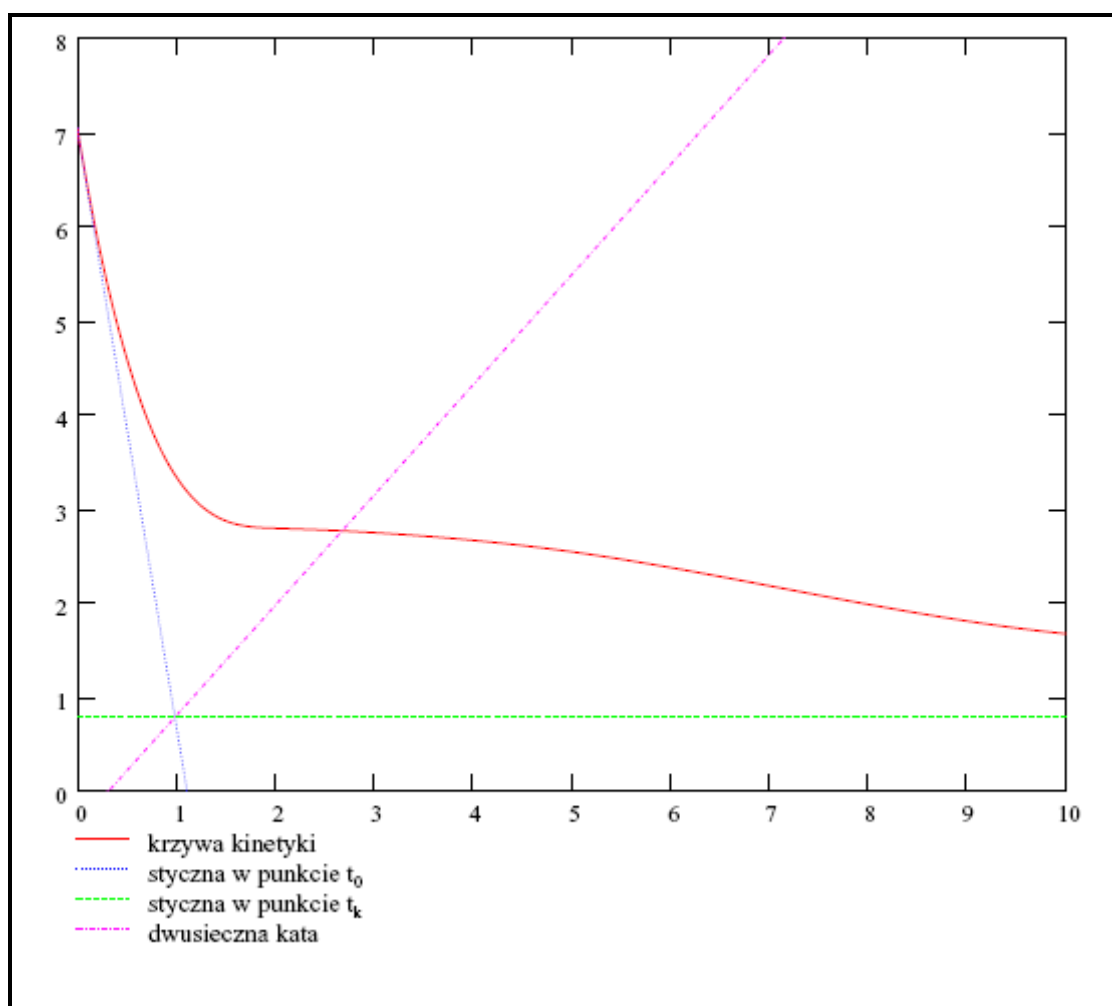
Graficzną prezentację zastosowanej metody przedstawia Rys. 3.40. Przykładowy zapis obliczeń oraz wykres przedstawiono na Rys. 3.41 i Rys. 3.42.



Rys. 3.40 Wyznaczenie stężenia równowagowego metodą algebraiczną.

$$\begin{array}{l}
 \text{xx} := \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 2 \\ 5 \\ 10 \\ 15 \\ 30 \\ 180 \end{pmatrix} \\
 \text{Zn} := \begin{pmatrix} 4.65 & 7.05 & 9.42 & 11.96 & 14.95 \\ 1.1 & 3.35 & 6 & 9.6 & 11.5 \\ 0.9 & 2.8 & 5.6 & 8.5 & 10.9 \\ 0.63 & 2.55 & 4.1 & 5.9 & 11.1 \\ 0.33 & 1.68 & 3.1 & 5.6 & 10.8 \\ 0.21 & 1.66 & 2.9 & 5.5 & 10.7 \\ 0.14 & 1.04 & 2.7 & 4.95 & 10.5 \\ 0.04 & 0.79 & 2.1 & 3.8 & 9.98 \end{pmatrix} \\
 \text{Pb} := \begin{pmatrix} 2.483 & 4.991 & 6.975 & 9.962 \\ 0.064 & 0.104 & 2.135 & 4.179 \\ 0.061 & 0.088 & 1.979 & 3.982 \\ 0.05 & 0.072 & 1.532 & 2.898 \\ 0.048 & 0.066 & 1.336 & 2.498 \\ 0.036 & 0.055 & 0.992 & 2.289 \\ 0.024 & 0.031 & 0.245 & 1.759 \\ 0 & 0 & 0.189 & 0.919 \end{pmatrix} \\
 \\
 \text{Ni} := \begin{pmatrix} 6.91 & 9.95 & 12 & 14.9 \\ 1.6 & 1.95 & 5.5 & 6.95 \\ 1.5 & 2.1 & 4.85 & 7 \\ 1.05 & 1.6 & 4.7 & 6.5 \\ 0.6 & 1.1 & 3.8 & 6 \\ 0.46 & 0.65 & 3.6 & 5.7 \\ 0.16 & 0.35 & 3.05 & 4.7 \\ 0 & 0 & 2.68 & 4.52 \end{pmatrix} \\
 \text{Cd} := \begin{pmatrix} 0.32 & 0.86 & 1.48 & 1.95 & 2.3 & 4.61 & 6.96 & 9.41 \\ 0.024 & 0.025 & 0.026 & 0.027 & 0.037 & 0.053 & 0.104 & 0.352 \\ 0.022 & 0.02 & 0.02 & 0.024 & 0.034 & 0.041 & 0.083 & 0.207 \\ 0.02 & 0.018 & 0.018 & 0.019 & 0.03 & 0.037 & 0.058 & 0.161 \\ 0.014 & 0.016 & 0.016 & 0.017 & 0.024 & 0.031 & 0.044 & 0.081 \\ 0.011 & 0.014 & 0.014 & 0.016 & 0.02 & 0.029 & 0.04 & 0.064 \\ 0.009 & 0.01 & 0.011 & 0.014 & 0.018 & 0.026 & 0.031 & 0.043 \\ 0.002 & 0.002 & 0.003 & 0.003 & 0.004 & 0.006 & 0.027 & 0.036 \end{pmatrix} \\
 \\
 t := 0, 0.05 .. 10 \\
 \text{yy} := \text{Zn} \langle 1 \rangle \\
 \text{yy} = \begin{pmatrix} 7.05 \\ 3.35 \\ 2.8 \\ 2.55 \\ 1.68 \\ 1.66 \\ 1.04 \\ 0.79 \end{pmatrix} \\
 \\
 \text{vs} := \text{cspline}(\text{xx}, \text{yy}) \quad \text{f}(t) := \text{interp}(\text{vs}, \text{xx}, \text{yy}, t) \\
 \text{tt} := 0 \quad \text{kier1} := \left(\frac{d}{dt} \text{f}(\text{tt}) \right) \quad \text{kier2} := \tan \left(\frac{\pi - \text{atan}(-1 \cdot \text{kier1})}{2.0} \right) \\
 \text{x0} := \frac{(\text{yy}_7 - \text{yy}_0)}{\text{kier1}} \quad \text{y0} := \text{yy}_7 \quad \text{b} := \text{y0} - \text{kier2} \cdot \text{x0} \\
 \text{czas} := \text{root}[\text{f}(t) - (\text{kier2} \cdot t + \text{b}), t, 0, 180] \quad \text{C} := \text{f}(\text{czas}) \\
 \\
 \text{czas} = 2.681 \quad \text{C} = 2.771
 \end{array}$$

Rys. 3.41 Przykładowe obliczenia stężenia równowagowego.



Rys. 3.42 Graficzna ilustracja przykładowego obliczenia stężenia równowagowego.

Wyznaczone wartości stężenia równowagowego oraz czasy ich osiągnięcia dla poszczególnych metali i różnych wartości ich stężenia początkowego przedstawia Tab. 3.22.

Tab. 3.22 Wyznaczone współrzędne punktów równowagi.

metal/ stężenie początkowe [g/m ³]	równanie krzywej	współrzędne punktu równowagi		
		t _r [min]	C _r [g/m ³]	
Zn	0,36	---	---	
	0,88	---	---	
	1,90	---	---	
	2,31	---	---	
	4,65	$y=1,3874x^{-0,6675}$	1,4	0,829
	7,05	$y=3,4921x^{-0,2986}$	2,7	2,771
	9,42	$y=5,8151x^{-0,2179}$	3,6	4,955
	11,96	$y=8,9616x^{-0,1768}$	4,3	6,377
	14,95	$y=11,389x-0,0244$	1,7	10,946
Cd	0,32	$y=0,0337x^{-0,4677}$	0,6	0,089
	0,86	$y=0,0338x^{-0,4481}$	0,6	0,178
	1,48	$y=0,0314x^{-0,3816}$	0,7	0,233
	1,95	$y=0,0351x^{-0,3859}$	0,7	0,260
	2,30	$y=0,0503x^{-0,4045}$	0,8	0,279
	4,61	$y=0,0641x^{-0,3759}$	0,9	0,344
	6,96	$y=0,093x^{-0,2765}$	0,9	0,400
	9,41	$y=0,287x^{-0,4677}$	1,0	0,467
Ni	0,45	---	---	
	0,95	---	---	
	1,94	---	---	
	2,46	---	---	
	4,95	---	----	
	6,91	$y=2,1849x^{-0,6426}$	2,1	1,546
	9,95	$y=2,6867x^{-0,5073}$	3,	2,556
	12,0	$y=5,4624x^{-0,1469}$	2,9	4,958
	14,9	$y=7,2723x^{-0,097}$	3,3	7,355

Tab. 3.22 c.d. Wyznaczone współrzędne punktów równowagi.

metal/ stężenie początkowe [g/m ³]	równanie krzywej	współrzędne punktu równowagi		
		t _r [min]	C _r [g/m ³]	
Pb	0,481	---	---	
	0,992	---	---	
	1,479	---	---	
	1,972	---	---	
	2,483	y=0,0721x ^{-0,2663}	0,8	0,292
	4,991	y=0,1129x ^{-0,3108}	0,9	0,357
	6,975	y=2,9021x ^{-0,5269}	2,5	2,104
	9,962	y=4,6855x ^{-0,2962}	3,5	3,809

Na podstawie wyznaczonych wartości stężenia równowagowego obliczono pojemność sorpcyjną, opisaną zależnością:

$$x = \frac{(C_o - C_R)V}{m},$$

gdzie:

- x - pojemność sorpcyjna, mg/g,
- C_o – stężenie początkowe adsorbentu, mg/dm³,
- C_R – stężenie równowagowe, mg/dm³,
- V - objętość badanego roztworu, dm³,
- m – masa adsorbentu, g.

Wyznaczone (uśrednione) wartości pojemności sorpcyjnej dla poszczególnych metali wynoszą :

- cynk: 4,43 mg Zn/g,
- nikiel: 7,33 mg Ni/g,
- ołów: 4,46 mg Pb/g.

W przypadku kadmu nie było możliwe wyznaczenie w ten sposób pojemności sorpcyjnej, gdyż uzyskane wyniki wykazywały liniowy wzrost od 0,231 przy $C_o = 0,32$ mg Cd/dm³, do 8,943 przy $C_o = 9,41$ mg Cd/dm³.

3.7.3.2 Wyznaczenie rzędowości reakcji

Przedstawione w Tab. 3.19 wyniki posłużyły do określenia rzędowości reakcji. W celu określenia rzędowości reakcji wyznaczono wartości:

- $-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$, jako opisującą reakcje I rzędu oraz
- C^{-1} , jako opisującą reakcje II rzędu.

Dla każdej z wartości stężenia początkowego i wyników uzyskanych dla niej po różnych czasach kontaktu z zeolitem, wyznaczono zależności $-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = f(t)$ oraz $C^{-1} = f(t)$.

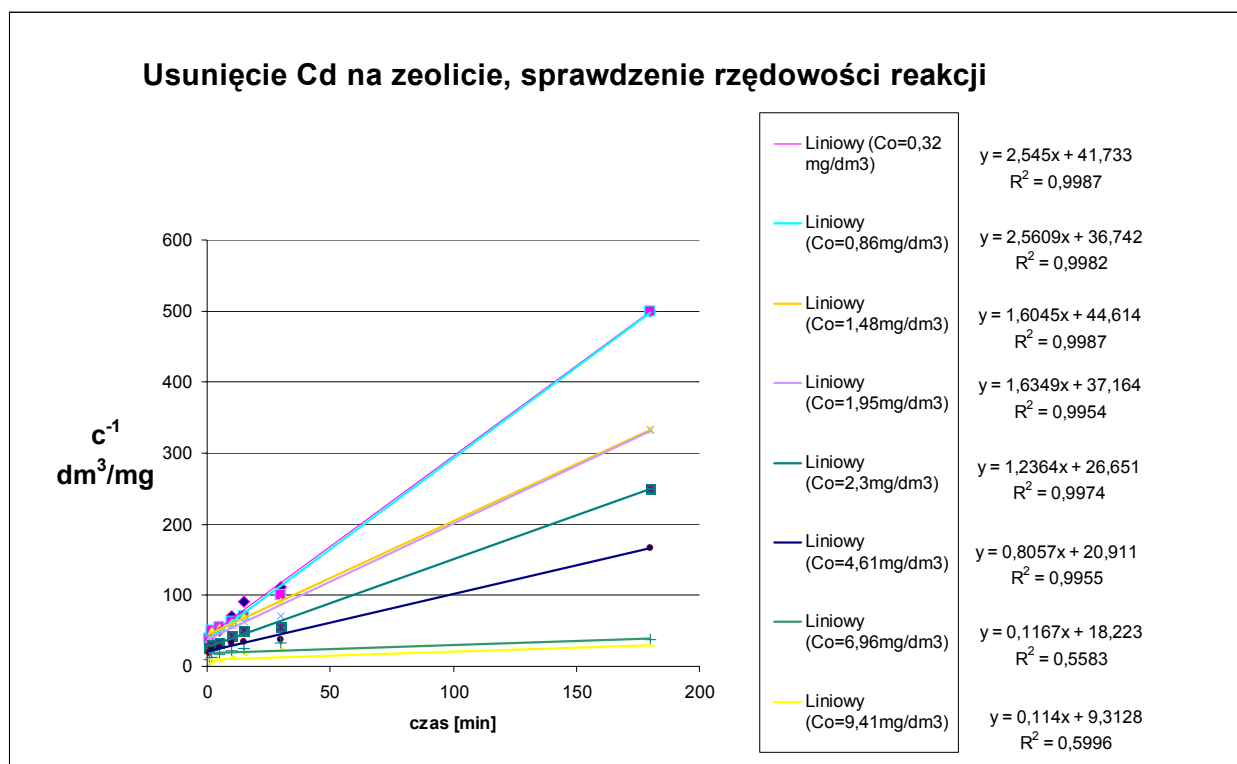
Następnie wyznaczono równanie prostej opisujące wyznaczone zależności oraz wartość współczynnika korelacji R^2 . Wyznaczono współczynniki korelacji dla obu wariantów i wybrano ten o wyższej wartości. Jednocześnie na podstawie uzyskanych wyników, dla wybranej zależności opisującej szybkość reakcji, wyznaczono wartość współczynnika szybkości reakcji K . Jego wartość odpowiada wartości współczynnika kierunkowego równania opisującego reakcję, według zależności: $y = Kx + b$.

Tab. 3.23 Określenie rzędowości reakcji.

Stała dawka zeolitu $D_z = 1,0 \text{ g/dm}^3$, różne stężenia początkowe metalu (C_o)				
	C_o [mg/dm ³]	$-\ln\left(\frac{C}{C_o}\right)$	C^{-1} [dm ³ /g]	K [dm ³ /(g·min)]
Zn	4,65	$y = 0,0153x + 2,1947$ $R^2 = 0,7196$	$y = 0,1315x + 1,6566$ $R^2 = 0,987$	0,1315
	7,05	$y = 0,0063x + 1,1615$ $R^2 = 0,5965$	$y = 0,0047x + 0,4746$ $R^2 = 0,7471$	0,0047
	9,42	$y = 0,0041x + 0,8337$ $R^2 = 0,4742$	$y = 0,0013x + 0,2537$ $R^2 = 0,6164$	0,0013
	11,96	$y = 0,0035x + 0,5681$ $R^2 = 0,5204$	$y = 0,0007x + 0,1506$ $R^2 = 0,6695$	0,0007
	14,95	$y = 0,0006x + 0,3078$ $R^2 = 0,6926$	$y = 0,00005x + 0,091$ $R^2 = 0,7153$	0,00005
Cd	0,32	$y = 0,0127x + 2,8726$ $R^2 = 0,9138$	$y = 2,545x + 41,733$ $R^2 = 0,9987$	2,545
	0,86	$y = 0,0128x + 3,8104$ $R^2 = 0,96$	$y = 2,5609x + 36,742$ $R^2 = 0,9982$	2,5609
	1,48	$y = 0,0105x + 4,3548$ $R^2 = 0,9359$	$y = 1,6045x + 44,614$ $R^2 = 0,9987$	1,6045
	1,95	$y = 0,0111x + 4,5098$ $R^2 = 0,9625$	$y = 1,6349x + 37,164$ $R^2 = 0,9954$	1,6349
	2,30	$y = 0,0114x + 4,3458$ $R^2 = 0,9507$	$y = 1,2364x + 26,651$ $R^2 = 0,9974$	1,2364
	4,61	$y = 0,0107x + 4,7592$ $R^2 = 0,951$	$y = 0,8057x + 20,911$ $R^2 = 0,9955$	0,8057
	6,96	$y = 0,0107x + 4,7592$ $R^2 = 0,951$	$y = 0,1167x + 18,223$ $R^2 = 0,5583$	0,1167
	9,41	$y = 0,0084x + 4,2628$ $R^2 = 0,4062$	$y = 0,114x + 9,3128$ $R^2 = 0,5996$	0,114

Tab. 3.23 c.d. Określenie rzędowości reakcji.

Stała dawka zeolitu $D_z = 1,0 \text{ g/dm}^3$, różne stężenia początkowe metalu (C_o)				
	C_o [mg/dm ³]	$-\ln\left(\frac{C}{C_o}\right)$	C^{-1} [dm ³ /g]	K [dm ³ /(g·min)]
Ni	6,91	$Y = 0,0263X + 1,9918$ $R^2 = 0,9075$	$y = 0,5688x - 3,6964$ $R^2 = 0,9894$	0,5688
	9,95	$Y = 0,0285X + 1,8955$ $R^2 = 0,9613$	$y = 0,5714x - 4,5623$ $R^2 = 0,9828$	0,084
	12,0	$Y = 0,003X + 1,0171$ $R^2 = 0,5514$	$y = 0,0009x + 0,2337$ $R^2 = 0,6336$	0,0009
	14,9	$Y = 0,002X + 0,8671$ $R^2 = 0,5545$	$y = 0,0004x + 0,1608$ $R^2 = 0,5851$	0,0004
Pb	2,483	$Y = 0,0334X + 3,6644$ $R^2 = 0,9767$	$y = 0,8918x + 14,352$ $R^2 = 0,9836$	0,8918
	4,991	$Y = 0,0384X + 3,9405$ $R^2 = 0,9738$	$y = 0,7396x + 8,9775$ $R^2 = 0,9743$	0,7396
	6,975	$Y = 0,012X + 1,6572$ $R^2 = 0,6129$	$y = 0,0261x + 0,9146$ $R^2 = 0,7217$	0,0261
	9,962	$Y = 0,0071X + 1,1811$ $R^2 = 0,783$	$y = 0,0044x + 0,3237$ $R^2 = 0,9392$	0,0044



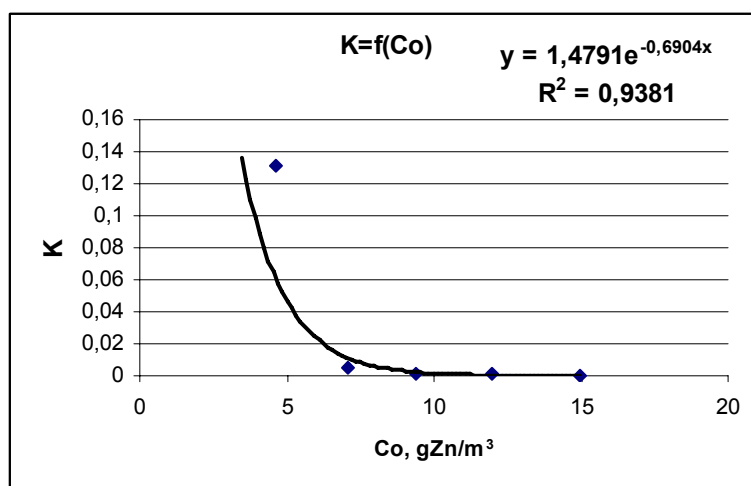
Rys. 3.43 Wykresy do wyznaczenia rzędowości reakcji

Uzyskane wyniki wskazują, że we wszystkich przypadkach reakcje usuwania metali na zeolitach syntetycznych były reakcjami drugiego rzędu, tzn. szybkość reakcji zależy od stężenia usuwanego metalu w drugiej potęgze.

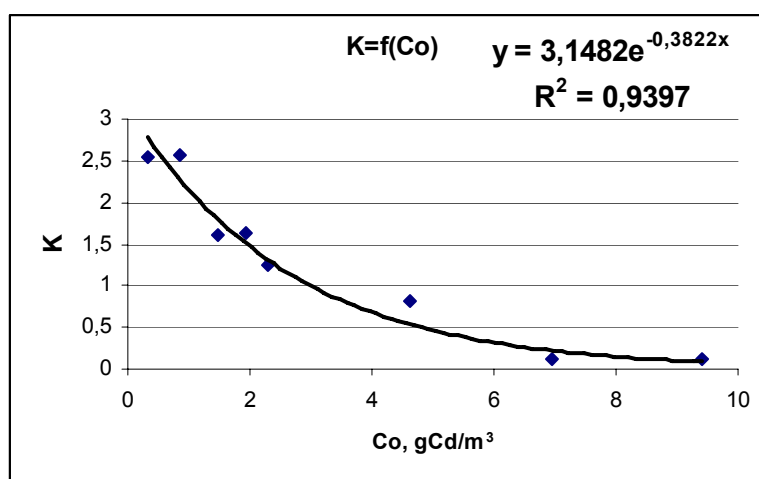
Przeprowadzono analizę zależności wartości stałej szybkości reakcji K od stężenia początkowego C_0 . Uzyskane wyniki wskazują, że we wszystkich analizowanych przypadkach ma ona charakter wykładniczy. Uzyskano następujące zależności:

- dla cynku: $K = 1,4791 e^{-0,6904C_0} \text{ dm}^3/(\text{g}\cdot\text{min})$
- dla kadmu: $K = 3,1482 e^{-0,3822 C_0} \text{ dm}^3/(\text{g}\cdot\text{min})$
- dla niklu: $K = 579,8 e^{-0,9902 C_0} \text{ dm}^3/(\text{g}\cdot\text{min})$
- dla ołowiu: $K = 10,841 e^{-0,7792C_0} \text{ dm}^3/(\text{g}\cdot\text{min})$.

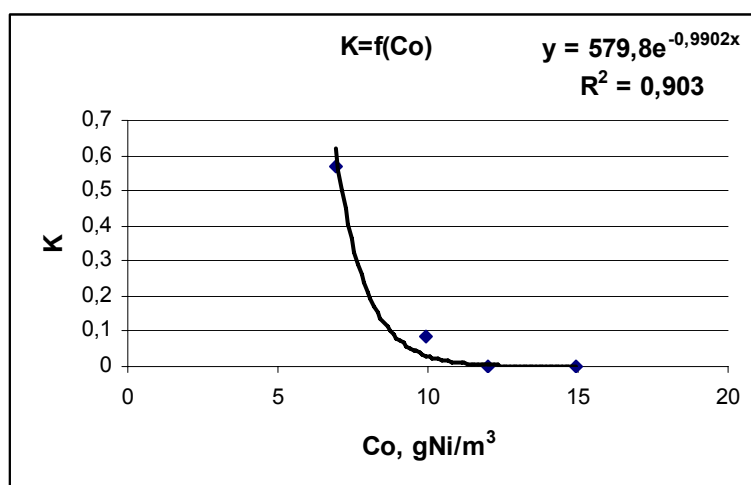
Wyznaczone zależności przedstawiono na Rys. 3.44 - Rys. 3.47.



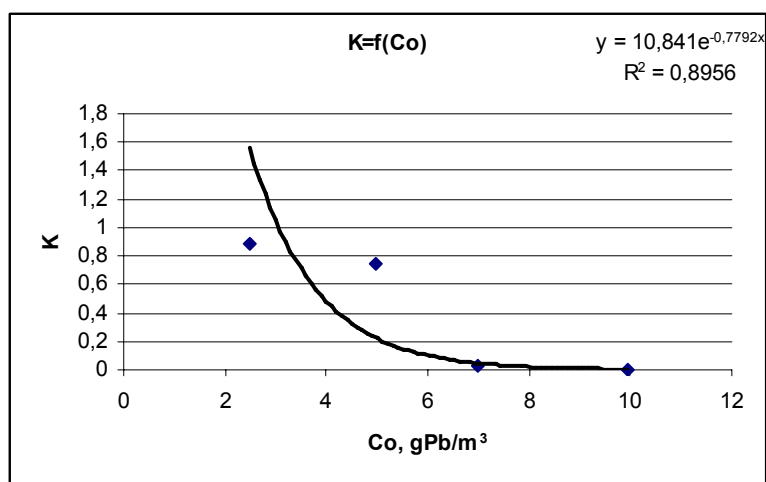
Rys. 3.44 Zależność współczynnika szybkości reakcji $K = f(Co)$ dla cynku.



Rys. 3.45 Zależność współczynnika szybkości reakcji $K = f(Co)$ dla kadmu.



Rys. 3.46 Zależność współczynnika szybkości reakcji $K = f(Co)$ dla niklu.



Rys. 3.47 Zależność współczynnika szybkości reakcji $K = f(Co)$ dla ołowiu.

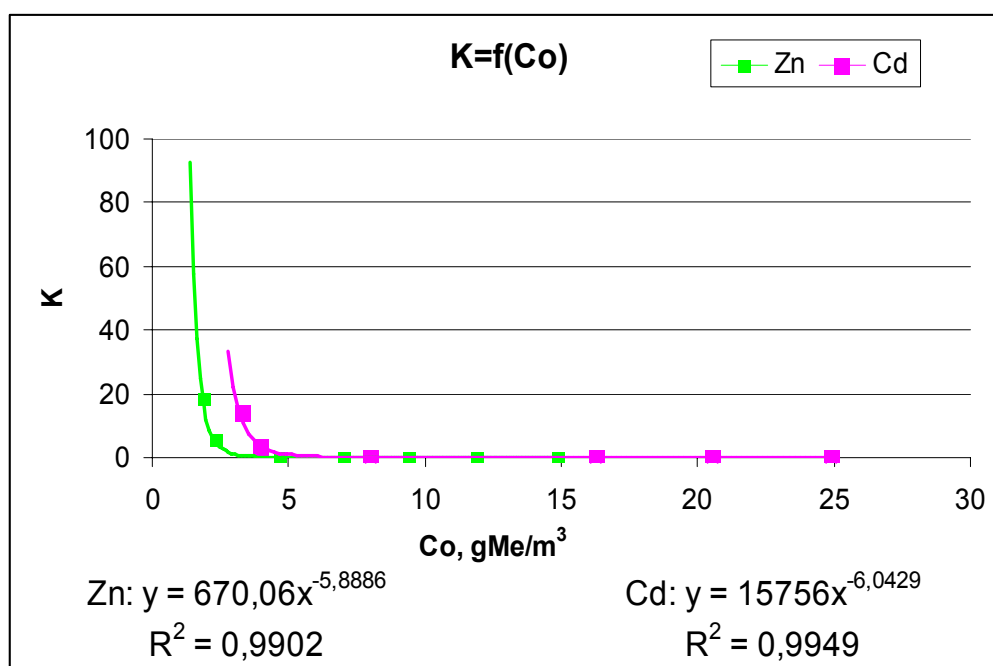
W analogiczny sposób przeprowadzono sprawdzenie rzędowości reakcji i wartości parametru K dla roztworów dwuskładnikowych (Tab. 3.24, Rys. 3.48). Uzyskane wyniki wskazują, że także w roztworach dwuskładnikowych szybkości reakcji jest lepiej opisywana zależnością drugiego rzędu. Ponadto również w tym przypadku odnotowano wykładniczy charakter zależności $K = f(Co)$.

Porównując szybkości reakcji dla składników roztworu dwuskładnikowego i odpowiedników jednoskładnikowych, możemy stwierdzić, że są one mniejsze w układzie dwuskładnikowym. Jest to rezultat konkurowania jonów cynku i kadmu współistniejących w roztworze. Tym samym można stwierdzić, że szybkość reakcji będzie maleć, wraz ze zwiększaniem ilości współwystępujących metali oraz wzrostem ich stężeń początkowych.

Tab. 3.25 przedstawia zestawienie porównawcze współczynników szybkości reakcji dla cynku w roztworze jednoskładnikowym oraz dwuskładnikowym. Jednocześnie należy zauważyć, że w miarę wzrostu stężenia początkowego cynku, różnica wartości parametru K dla obu roztworów staje się coraz mniejsza. Przy największych stężeniach K osiąga bardzo zbliżone wartości, co świadczy o wysycaniu się zeolitu.

Tab. 3.24 Określenie rzędowości reakcji w roztworach dwuskładnikowych.

Roztwór dwuskładnikowy (Zn + Cd)				
	C_o	$-\ln\left(\frac{C}{C_o}\right)$	$C^1 [dm^3/g]$	$K [dm^3/(g \cdot min)]$
Zn	1,90 mg/dm ³	y = 0,1916x + 4,11 R2 = 0,9643	y = 18,537x + 12,415 R2 = 0,9978	18,537
	2,32 mg/dm ³	y = 0,1647x + 2,7027 R2 = 0,9035	y = 5,7865x - 7,2213 R2 = 0,7564	5,7865
	4,65 mg/dm ³	y = 0,0147x + 1,8073 R2 = 0,3578	y = 0,0582x + 3,3798 R2 = 0,4016	0,0582
	6,98 mg/dm ³	y = 0,0064x + 1,0095 R2 = 0,6265	y = 0,0042x + 0,4094 R2 = 0,7512	0,0042
	9,42 mg/dm ³	y = 0,0036x + 0,439 R2 = 0,4825	y = 0,0008x + 0,1692 R2 = 0,6073	0,0008
	11,89 mg/dm ³	y = 0,0045x + 0,2351 R2 = 0,5762	y = 0,0007x + 0,1096 R2 = 0,6117	0,0007
	14,86 mg/dm ³	y = 0,001x + 0,1782 R2 = 0,4185	y = 9E-05x + 0,0807 R2 = 0,4415	0,00009
Cd	3,27 mg/dm ³	y = 0,2182x + 4,1746 R2 = 0,862	y = 14,193x + 8,6532 R2 = 0,9409	14,193
	4,00 mg/dm ³	y = 0,0957x + 4,1378 R2 = 0,9964	y = 3,4305x + 11,025 R2 = 0,9611	3,405
	8,02 mg/dm ³	y = 0,0119x + 2,6648 R2 = 0,3691	y = 0,05x + 3,2021 R2 = 0,4478	0,05
	11,96 mg/dm ³	y = 0,0064x + 1,5481 R2 = 0,6265	y = 0,0029x + 0,3998 R2 = 0,7647	0,0029
	16,24 mg/dm ³	y = 0,0037x + 1,0405 R2 = 0,5465	y = 0,0008x + 0,1782 R2 = 0,6125	0,0008
	20,57 mg/dm ³	y = 0,0024x + 1,0635 R2 = 0,352	y = 0,0004x + 0,1442 R2 = 0,4231	0,0004
	24,89 mg/dm ³	y = 0,0016x + 0,486 R2 = 0,4208	y = 0,0001x + 0,0658 R2 = 0,451	0,0001



Rys. 3.48 Zależność współczynnika szybkości reakcji $K = f(Co)$ dla cynku i kadmu w układzie dwuskładnikowym.

Tab. 3.25 Porównanie szybkości reakcji w układzie jedno- i dwuskładnikowym.

C_o mgZn/dm ³	Szybkość reakcji-wartość parametru K	
	roztwór jednoskładnikowy	roztwór dwuskładnikowy
4,65	0,1315	0,0582
6,98	0,0047	0,0042
9,42	0,0013	0,0008
11,89	0,0007	0,0007
14,86	0,00005	0,00009

3.7.3.3 Określenie modelu statyki adsorpcji

W Tab. 3.26 przedstawiono wyniki obliczeń współrzędnych izoterm adsorpcji dla roz-
tworów modelowych jednoskładnikowych, natomiast w Tab. 3.27 dla dwuskładnikowych.

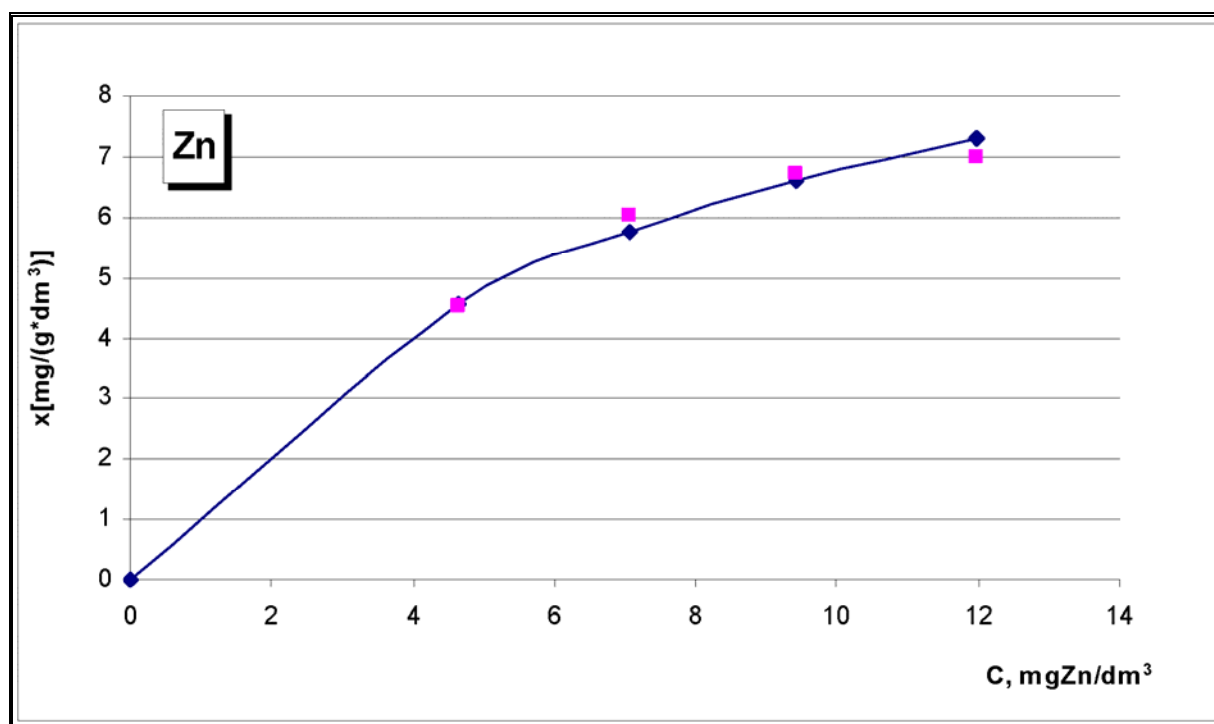
Przebiegi wyznaczonych izoterm przedstawiono na Rys. 3.49 - Rys. 3.52 (jednoskład-
nikowe) oraz Rys. 3.53 i Rys. 3.54 (dwuskładnikowe).

Tab. 3.26 Wyznaczenie współrzędnych izoterm adsorpcji.

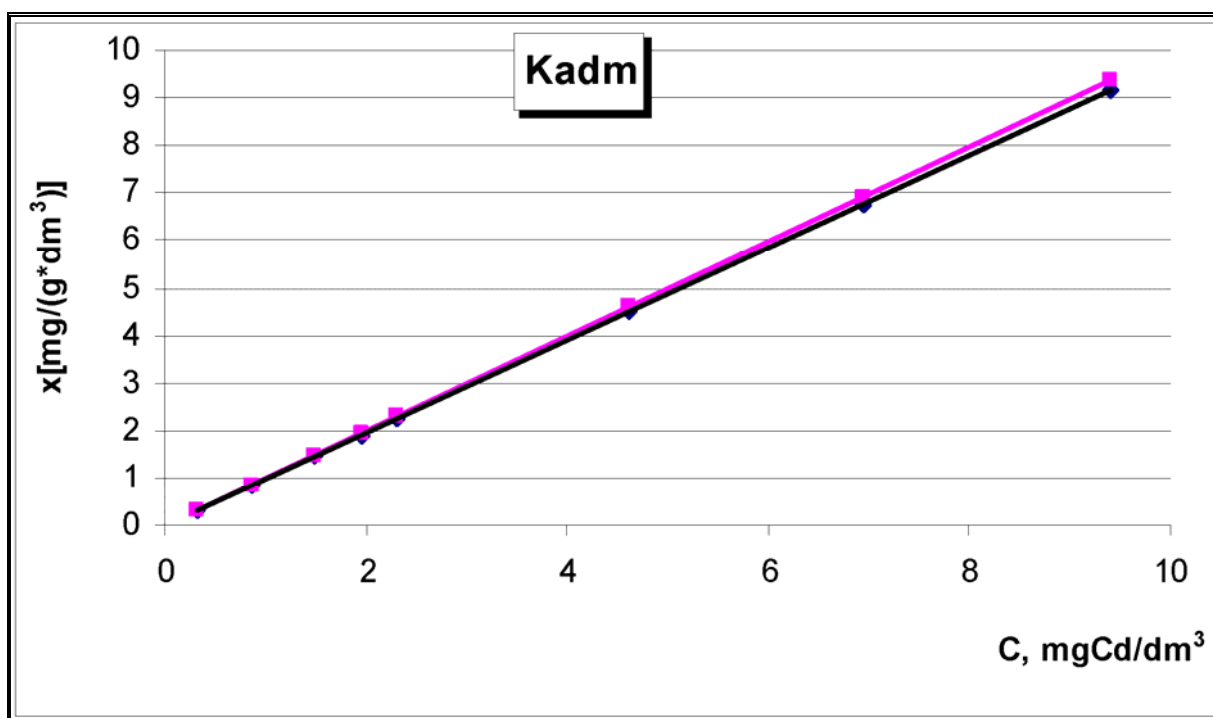
Zn $C_0, \text{gZn/m}^3$	30 [min]	$\frac{C_0 - C}{D}$
4,65	0,14	4,51
7,05	1,04	6,01
9,42	2,7	6,72
11,96	4,95	7,01
Cd $C_0, \text{gCd/m}^3$	30 [min]	$\frac{C_0 - C}{D}$
0,32	0,009	0,311
0,86	0,01	0,85
1,48	0,011	1,469
1,95	0,014	1,936
2,3	0,018	2,282
4,61	0,026	4,584
6,96	0,031	6,929
9,41	0,043	9,367
Ni $C_0, \text{gNi/m}^3$	30 [min]	$\frac{C_0 - C}{D}$
6,91	0,16	6,75
9,95	0,35	9,6
12,0	3,05	8,95
14,9	4,7	10,2

Tab. 3.26 c.d. Wyznaczenie punktów do izoterm adsorpcji.

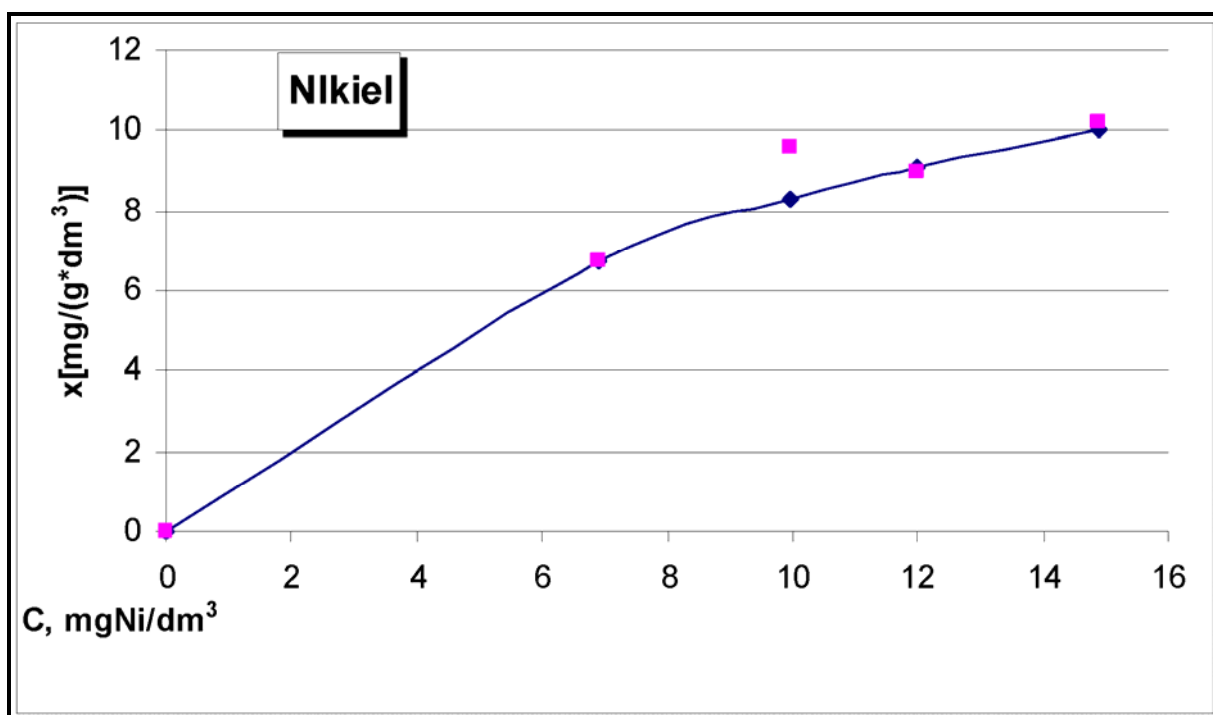
Pb $C_0, \text{gPb/m}^3$	30 [min]	$\frac{C_0 - C}{D}$
2,483	0,024	2,459
4,991	0,031	4,96
6,975	0,245	6,43
9,962	1,759	8,203



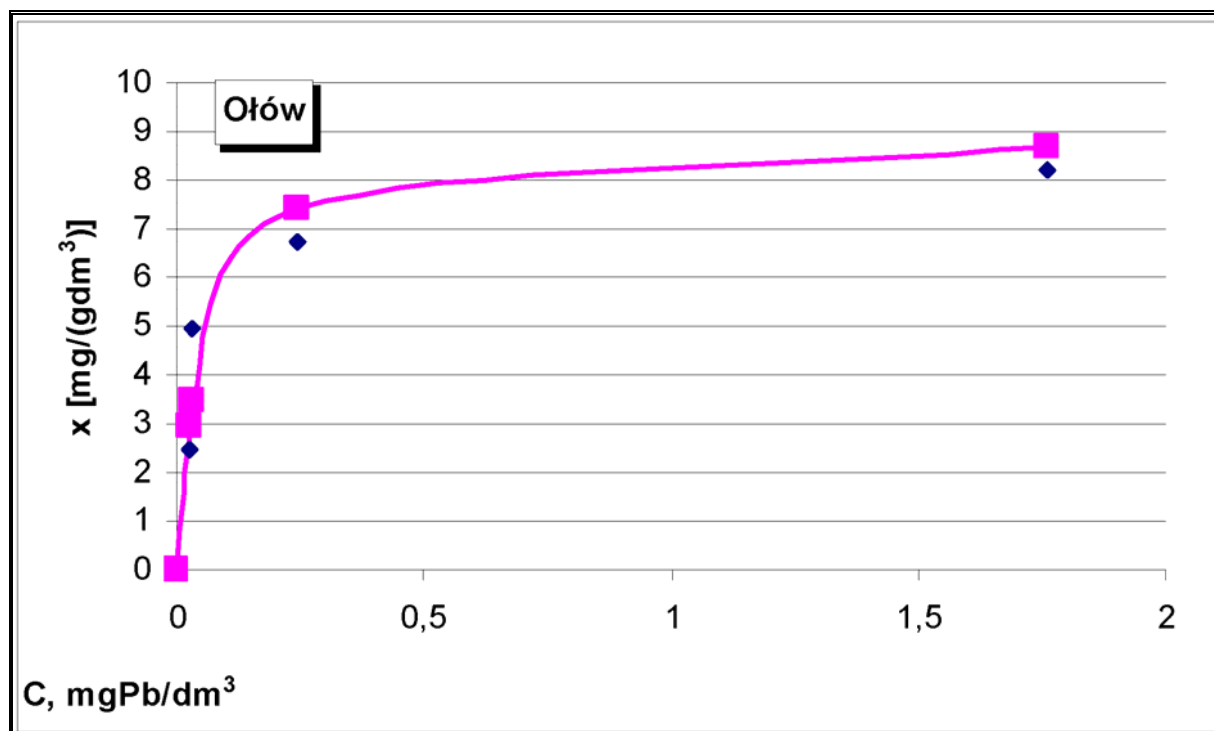
Rys. 3.49 Izoterma adsorpcji cynku.



Rys. 3.50 Izoterma adsorpcji kadmu.



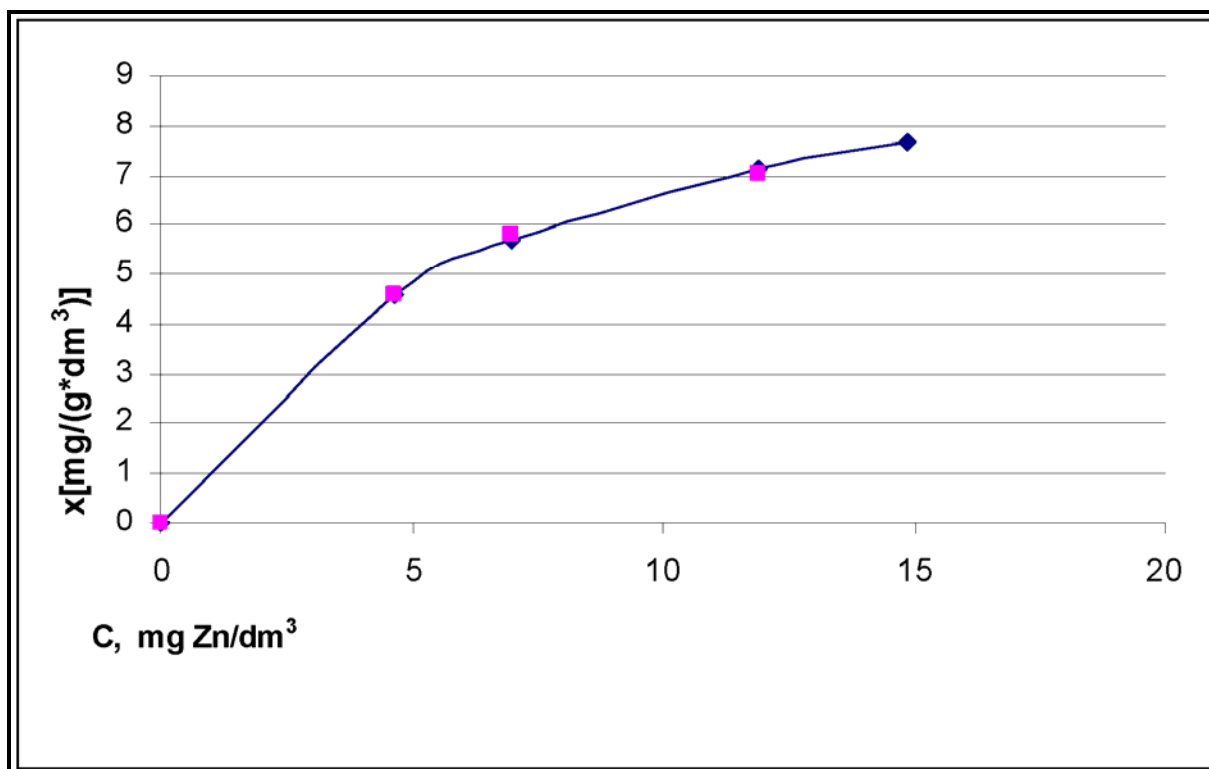
Rys. 3.51 Izoterma adsorpcji niklu.



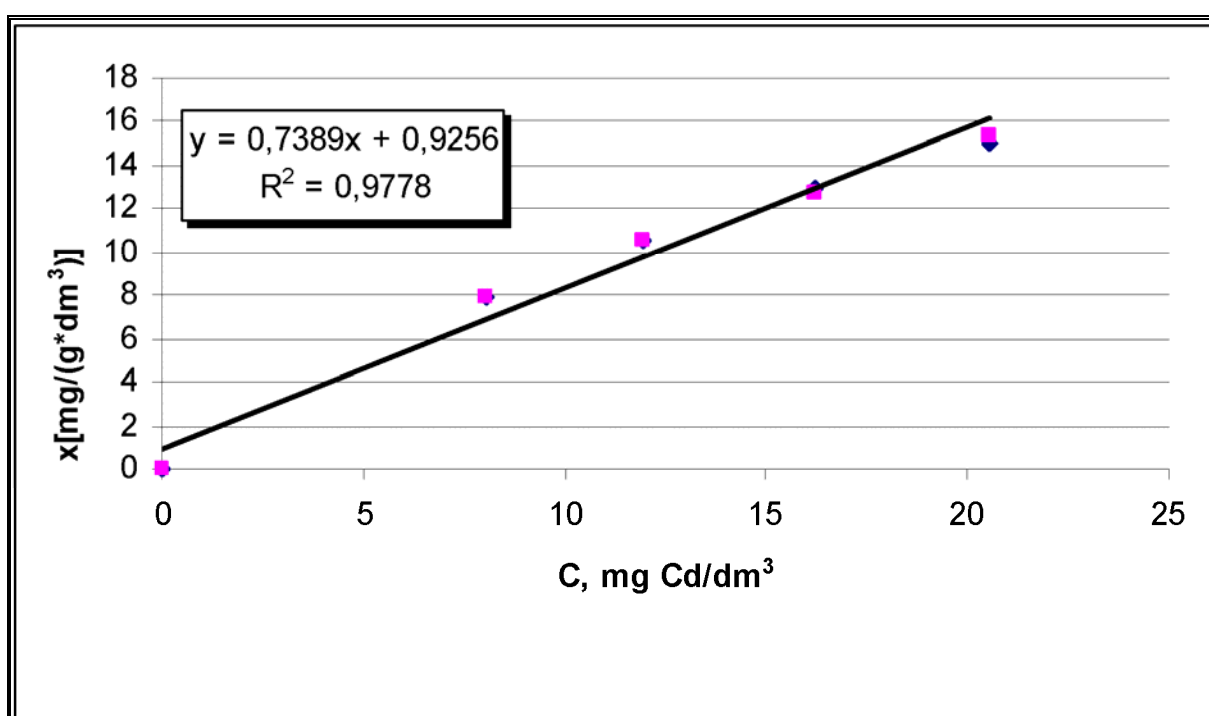
Rys. 3.52 Izoterma adsorpcji ołowiu.

Tab. 3.27 Wyznaczenie współrzędnych izoterm adsorpcji dla układu dwuskładnikowego.

Zn $C_0, \text{gZn/m}^3$	30 [min]	$\frac{C_0 - C}{D}$
4,65	0,09	4,56
6,98	1,17	5,81
9,42	4,20	5,22
11,89	4,85	7,04
Cd $C_0, \text{gCd/m}^3$	30 [min]	$\frac{C_0 - C}{D}$
8,02	0,10	7,92
11,96	1,45	10,51
16,24	3,50	12,74
20,57	5,15	15,42
24,89	12,6	12,29



Rys. 3.53 Izoterma adsorpcji cynku (roztwór dwuskładnikowy).



Rys. 3.54 Izoterma adsorpcji kadmu (roztwór dwuskładnikowy).

Przebiegi izoterm adsorpcji wykazują, że stan równowagi układu najlepiej opisuje teoria Langmuira, czyli:

$$x = \frac{x_m b C}{1 + b C}$$

gdzie:

x - ilość zaadsorbowana w monowarstwie, [g/kg],

x_m - pojemność monowarstwy, [g/kg],

b - parametr izoterm Langmuira, [m³/g],

C_R - równowagowe stężenie adsorbantu, [g/m³].

Poniżej przedstawione zostały wartości pojemności monowarstwy (x_m) oraz parametru izoterm Langmuira (b), wyznaczone na podstawie Rys. 3.49 do Rys. 3.54.

Tab. 3.28 Wyznaczenie współrzędnych izoterm adsorpcji.

Roztwór jednoskładnikowy		
Zn	$x_m = 11,71$	$b = 0,14$
Cd	$y = 1,0301x - 0,0091; R^2 = 1$ zależność liniowa	
Ni	$x_m = 17,48$	$b = 0,09$
Pb	$x_m = 8,94$	$b = 20,34$
Roztwór dwuskładnikowy		
Zn	$x_m = 11,05$	$b = 0,15$
Cd	$y = 0,7389x + 0,9256; R^2 = 0,9778$ zależność liniowa	

3.7.4 Wnioski

Uzyskane wyniki wskazują, że zarówno w jedno-, jak i w dwuskładnikowych roztworach reakcje usuwania metali na zeolitach syntetycznych były reakcjami drugiego rzędu. Wykazano, że stała szybkości reakcji (K) zależy wykładniczo od wartości stężenia początkowego (C_0).

Wyniki wskazują na to, że w rezultacie konkurencji jonów cynku i kadmu w układzie dwuskładnikowym dochodzi do zmniejszenia szybkości reakcji. Różnica między szybkością reakcji w układzie jedno- i dwuskładnikowym maleje w roztworach o większych stężeniach.

Parametr b izotermy adsorpcji jest wskaźnikiem jej wypukłości oraz powinowactwa usuwanego metalu do zastosowanego zeolitu. Na podstawie uzyskanych wartości parametru b dla poszczególnych metali (Zn:0,14; Ni:0,09; Pb:20,34) można stwierdzić bardzo duże powinowactwo zeolitu do ołowiu oraz znacznie gorsze do cynku i niklu.

Wyznaczone wartości pojemności monowarstwy (parametru x_m) pozwalają jedynie na ocenę pojemności zeolitu z uwagi na sposób prowadzenia badań. W testach porcjowych nie ma możliwości uzupełniania adsorbentu, stąd nie możemy w tym wypadku mówić o pełnym wysyceniu zeolitu.

Analizując uzyskane wyniki warto odnieść je do rezultatów uzyskiwanych dla zeolitów naturalnych, powszechnie stosowanych do usuwania metali z wód i ścieków. Tab. 3.29 przedstawia porównanie zdolności jonowymiennej klinoptylolitu oraz chabazytu z wynikami uzyskanymi dla badanego zeolitu syntetycznego w odniesieniu do cynku, kadmu, niklu i ołowiu [72].

Tab. 3.29 Porównanie pojemności zeolitów naturalnych i badanego syntetycznego.

Metal	Klinoptylolit [mg/g]	Chabazyt [mg/g]	Zeolit syntetyczny x_m [mg/g]
Zn	2,7	5,5	11,71
Cd	3,7	6,7	----
Ni	0,9	4,5	17,48
Pb	6,0	6,0	8,94

Uzyskane rezultaty wskazują, że w wyniku syntezy zeolitu z popiołu lotnego uzyskano materiał o pożądanym właściwościach, tj. dużej pojemności sorpcyjnej. Uzyskany materiał

ma kilkukrotnie większą pojemność niż stosowane powszechnie materiały naturalne. Z drugiej strony warto podkreślić, że pojemność sorpcyjna badanego zeolitu wynosiła dla niklu 17,48 mg/g, podczas gdy pojemność czystego zeolitu Na-P1 (który jest znacznie trudniej otrzymać) wynosi 20,07 mgNi/g [5].

Pojemność sorpcyjna syntezowanego zeolitu potwierdza słuszność zastosowania go w usuwaniu metali ze ścieków przemysłowych, charakteryzujących się dużym stężeniem metali ciężkich.

3.8 Badanie mechanizmu procesu usuwania metali z roztworów wodnych

Opisywane w literaturze badania nad procesem usuwania metali przez zeolity naturalne wskazują na jego kompleksowy charakter, przy czym dominującym zjawiskiem jest wymiana jonowa a dodatkowym sorpcja na zewnętrznej i wewnętrznej powierzchni ziaren. Przyjmuje się, że sorpcja dotyczy głównie obecnych w minerałach domieszek niezeolitowych, takich jak np. kwarc. Wymiana jonowa dotyczy głównie metalu tworzącego formę homojonową zeolitu.

Wyniki analiz jakościowych syntezowanego zeolitu wskazujące na złożony skład produktu syntezy (obecność SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Mn_3O_4 , P_2O_5 , TiO_2 i C), pozwalają przypuszczać, że proces usuwania metali na badanym syntetycznym materiale zeolitycznym również będzie miał charakter dwoisty. Można przypuszczać, że będzie zachodzić sorpcja i wymiana jonowa.

Usuwanie metali w procesie wymiany jonowej polega na ich wymianie na jony sodu. W syntezowanym zeolicie sód jest obecny nie tylko w dwóch głównych zeolitach, tj. mulicie i sylimanicie, ale także pozostałych strukturach, takich jak: NaAlSiO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$, $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{CSi}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$, $(\text{Na}_2\text{O}) \cdot 0.33\text{NaAlSiO}_4$, $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $1.0\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot 1.73\text{H}_2\text{O}$, $1.08\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$.

3.8.1 Metodyka badań

Celem badań było określenie charakteru procesu usuwania metali ze ścieków. Możliwe były następujące warianty:

- proces ma charakter sorpcji,
- proces ma charakter wymiany jonowej,
- proces ma charakter mieszany.

Podstawę do określenia podstaw procesu stanowiło badanie stężenia sodu, jako jonu podlegającego wymianie. Stężenie sodu oznaczono w następujących próbach:

- wyciągi wodne popiołu przy różnych czasach kontaktu,
- wyciągi wodne zeolitu przy różnych czasach kontaktu,
- próbki z badań nad kinetyką usuwania metali (Zn) z roztworów wodnych przy różnych czasach kontaktu,

- próbki z badań nad kinetyką usuwania metali (Cd) z roztworów wodnych przy różnych czasach kontaktu,
- próbki z badań nad kinetyką usuwania metali z dwuskładnikowych roztworów (Zn + Cd) przy różnych czasach kontaktu.

3.8.2 Wyniki badań

W Tab. 3.30 przedstawiono stężenie sodu w wyciągach wodnych z zeolitu i z popiołu, uzyskanych po różnych czasach kontaktu, tj. po 1, 2, 5, 10, 15, 30 oraz 180 minutach.

W Tab. 3.31 przedstawiono wartości stężenia sodu w próbkach z badania kinetyki usuwania różnych stężeń osobno cynku i kadmu oraz równocześnie cynku i kadmu przy zastosowaniu zeolitu. Czasy kontaktu wynosiły: 1, 2, 5, 10, 15, 30 i 180 minut.

W wieloskładnikowych roztworach metali 9M, 7M oraz 5M stężenia sodu po 30 minutach kontaktu roztworu z zeolitem wynosiły odpowiednio: 38, 7,5 oraz 6,0 mg/dm³.

Tab. 3.30 Stężenie sodu w wyciągach wodnych popiołu i zeolitu w funkcji czasu.

Czas kontaktu [min]	Stężenie sodu w wyciągu wodnym [mg/dm ³]	
	popiół	zeolit
1	1,8	5,8
2	2,0	6,0
5	1,9	5,7
10	2,3	5,8
15	2,1	7,0
30	2,0	6,9
180	2,1	7,8

Tab. 3.31 Stężenie sodu w próbkach przy różnym stężeniu początkowym metalu, różnych czasach kontaktu i jednakowej dawce zeolitu (1 g/dm³).

Czas kontaktu [min]	Stężenie początkowe metalu, mg Zn/dm ³					
	0,36	0,88	1,90	2,31	4,65	9,42
1	6,3	12,5	7,3	12,5	9,6	20
2	6,5	13,7	6,7	14	8,6	19,7
5	8,5	10,7	9,7	11,2	10,8	19
10	8,4	12	9,1	12,6	11,2	19,2
15	8,7	14,7	9,3	15,2	11,7	20,7
30	9,4	13,6	12,5	16,3	11,1	6,9
180	10,5	15,6	10,6	15,6	14,4	21
Czas kontaktu [min]	Stężenie początkowe metalu, mg Cd/dm ³					
	0,32	0,86	1,95	2,30	4,61	9,41
1	5,8	11,8	5,8	11,8	6,9	12,2
2	7	11,2	6,7	11,5	7,8	12,5
5	7,3	11,1	7,3	11,1	7,7	13
10	7,3	12,6	6,8	13,3	5,8	15,3
15	8,5	13	9,3	12,7	9,6	14,4
30	8,7	13,4	8,6	13,7	8,3	16
180	8,7	15,4	8,7	15,5	9,1	17
Czas kontaktu [min]	Stężenie początkowe metalu, mg Zn/dm ³ + mg Cd/dm ³					
	0,37 + 0,60	0,88 + 1,52	1,90 + 3,27	2,32 + 4,00	4,65 + 8,02	9,42 + 16,24
1	6,9	11,2	9,2	12,2	13	16,5
2	8	12,5	9,1	12,8	13	17
5	9	10,9	10,2	12,1	13,7	17
10	8,2	13,3	8,8	13,7	12,9	18,7
15	9,9	13,3	11,2	14,9	15,4	20,2
30	9,8	14,5	10,5	15,3	13,5	20,7
180	11	16,8	12,8	16,1	16,2	24

3.8.3 Omówienie wyników

Na podstawie uzyskanych wyników przeprowadzono porównanie pomiędzy zmianą stężenia sodu w wyciągach wodnych (Tab. 3.30) oraz w próbkach po procesie usuwania metali (Tab. 3.31). Dokonano przeliczenia ile moli sodu zostaje uwolnionych w wyniku ich wymiany na usuwane jony metali (Tab. 3.32 - Tab. 3.34). Graficzną prezentację uzyskanych wyników stanowią Rys. 3.55 - Rys. 3.60.

Uzyskane rezultaty wskazują na to, że jony sodu w strukturze zeolitu nie są związane na sztywno, ale są mobilne i migrują do i z sieci, krystalicznej zeolitu. Wykonane badania stężenia sodu w wyciągach wodnych dla różnych czasów kontaktu wskazują, że ustala się pewne stężenie równowagowe właściwe dla zeolitu oraz znacznie wyższe niż dla popiołu. Podlega ono wahnięciom w czasie, co wynika właśnie z migracji jonów sodu w obu kierunkach. Także zbadane stężenia sodu w próbkach po procesach usuwania metali z roztworów jedno i dwuskładnikowych wykazują fluktuacje w czasie, przy czym można zaobserwować, że występują dwie tendencje, tj:

- stężenie sodu w badanych próbkach jest tym większe im większe było stężenie początkowe usuwanego metalu,
- stężenie sodu wzrasta w miarę wydłużania czasu kontaktu.

Pierwsza obserwacja pozwala stwierdzić, że w procesie usuwania metali z roztworów wodnych na badanych zeolitach syntetycznych wymiana jonowa ma istotne znaczenie. Druga obserwacja wskazuje na to, że wymiana jonowa zachodzi przez cały czas kontaktu zeolitu z roztworem metalu.

Na podstawie uzyskanych rezultatów można wnioskować, że w badanym procesie oba zjawiska, tj. wymiana jonowa oraz sorpcja występują wspólnie i uzupełniają się. Usuwane z roztworu jony metali mogą podlegać sorpcji lub wymianie jonowej, przy czym związane jony mogą także podlegać migracji, zwalniając aktywne centra i powodując wtórne wiązanie jonów sodu aż do ustalenia się pewnej równowagi.

W przeprowadzonych obliczeniach, odnoszących się do zmiany stężenia sodu w próbkach roztworów metali nie odjęto wartości zmierzonych dla tła, tj. „wyciągu wodnego” ze względu na:

- przypadkowy przebieg zmian stężenia sodu w wodzie, nie wykazujący prawidłowości,
- poglądowy charakter badania, którego celem była jedynie analiza zjawiska a nie jego opis ilościowy.

3.8. Badanie mechanizmu procesu usuwania metali z roztworów wodnych

Tab. 3.32 Zmiana stężenia sodu względem zmiany stężenia metalu podlegającego wymianie(cynku), przy różnych czasach kontaktu, różnym stężeniu początkowym metalu i jednakowej dawce zeolitu ($1\text{g}/\text{dm}^3$).

Czas kontaktu [min]	usunięcie Zn [mmol/dm^3]	Na [mmol/dm^3]	Na/Zn	Czas kontaktu [min]	usunięcie Zn [mmol/dm^3]	Na [mmol/dm^3]	Na/Zn
Stężenie początkowe 0,36 mg Zn /dm³, 0,006 mmol Zn/dm³				Stężenie początkowe 2,31mg Zn/dm³, 0,035 mmol Zn/dm³			
1	0,006	0,274	45,7	1	0,035	0,543	15,5
2	0,006	0,283	47,2	2	0,035	0,609	17,4
5	0,006	0,370	61,7	5	0,035	0,487	13,9
10	0,006	0,365	60,8	10	0,035	0,548	15,7
15	0,006	0,378	63,0	15	0,035	0,661	18,9
30	0,006	0,409	68,2	30	0,035	0,709	20,3
180	0,006	0,457	76,2	180	0,035	0,678	19,4
Stężenie początkowe 0,88 mg Zn/dm³, 0,013 mmol Zn/dm³				Stężenie początkowe 4,65mgZn/dm³, 0,071 mmol Zn/dm³			
1	0,013	0,543	41,8	1	0,054	0,417	7,7
2	0,013	0,596	45,8	2	0,057	0,374	6,6
5	0,013	0,465	35,8	5	0,061	0,470	7,7
10	0,013	0,522	40,2	10	0,066	0,487	7,4
15	0,013	0,639	49,2	15	0,068	0,509	7,5
30	0,013	0,591	45,5	30	0,069	0,483	7,0
180	0,013	0,678	52,2	180	0,071	0,626	8,8
Stężenie początkowe 1,90 mg Zn/dm³, 0,029 mmol Zn/dm³				Stężenie początkowe 9,42 mgZn/dm³, 0,144 mmolZn /dm³			
1	0,029	0,317	10,9	1	0,052	0,870	16,7
2	0,029	0,291	10,0	2	0,058	0,857	14,8
5	0,029	0,422	14,6	5	0,081	0,826	10,2
10	0,029	0,396	13,7	10	0,097	0,835	8,6
15	0,029	0,404	13,9	15	0,100	0,900	9,0
30	0,029	0,543	18,7	30	0,103	0,300	2,9
180	0,029	0,461	15,9	180	0,112	0,913	8,2

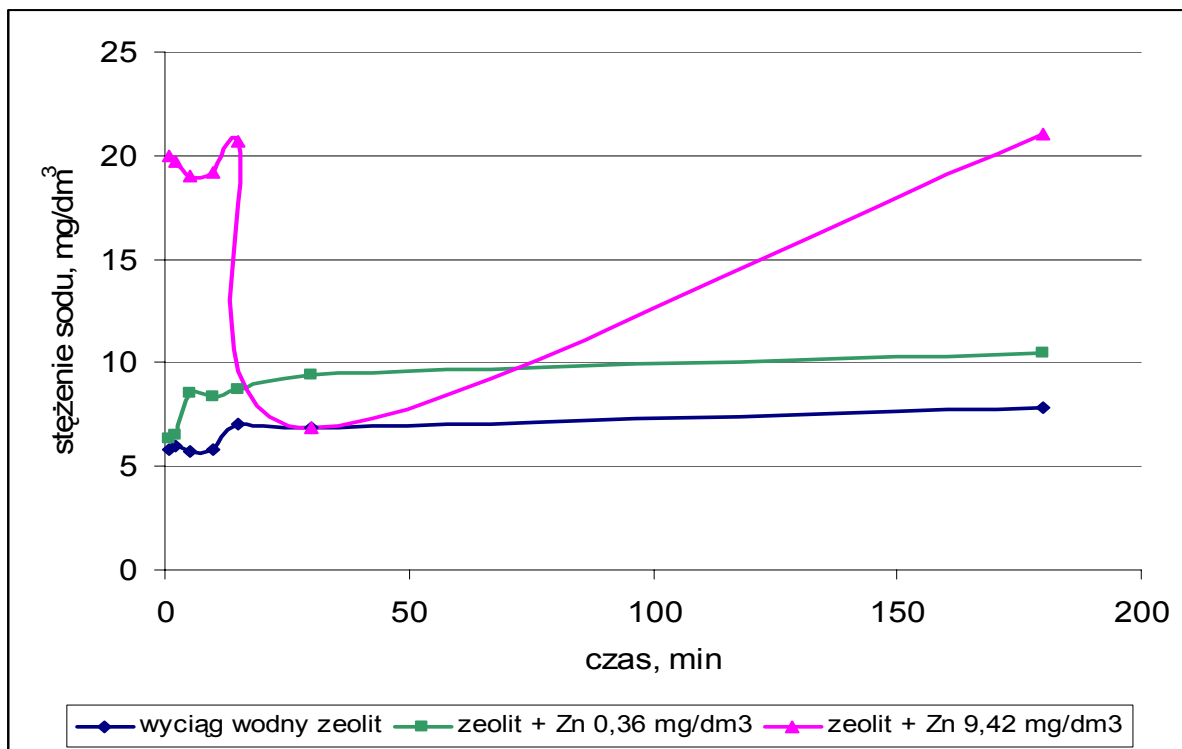
Tab. 3.33 Zmiana stężenia sodu względem zmiany stężenia metalu podlegającego wymianie(kadm), przy różnych czasach kontaktu, różnym stężeniu początkowym metalu i jednakowej dawce zeolitu (1g/dm³).

Czas kontaktu [min]	usunięcie Cd [mmol/dm ³]	Na [mmol/dm ³]	Na/Cd	Czas kontaktu [min]	usunięcie Cd [mmol/dm ³]	Na [mmol/dm ³]	Na/Cd
Stężenie początkowe 0,32 mg Cd/dm³, 0,003 mmol Cd /dm³				Stężenie początkowe 2,30 mg Cd/dm³, 0,020 mmol Cd/dm³			
1	0,003	0,252	84	1	0,020	0,513	25,7
2	0,003	0,304	101,3	2	0,020	0,500	25,0
5	0,003	0,317	105,7	5	0,020	0,483	24,2
10	0,003	0,317	105,7	10	0,020	0,578	28,9
15	0,003	0,370	123,3	15	0,020	0,552	27,6
30	0,003	0,378	126	30	0,020	0,596	29,8
180	0,003	0,378	126	180	0,020	0,674	33,7
Stężenie początkowe 0,86 mg Cd/dm³, 0,008 mmol Cd /dm³				Stężenie początkowe 4,61 mg Cd/dm³, 0,041 mmol Cd/dm³			
1	0,007	0,513	73,3	1	0,041	0,300	7,3
2	0,007	0,487	69,6	2	0,041	0,339	8,3
5	0,007	0,483	69,0	5	0,041	0,335	8,2
10	0,008	0,548	68,5	10	0,041	0,252	6,1
15	0,008	0,565	70,6	15	0,041	0,417	10,2
30	0,008	0,583	72,9	30	0,041	0,361	8,8
180	0,008	0,670	83,8	180	0,041	0,396	9,7
Stężenie początkowe 1,95 mg Cd/dm³, 0,017mmolCd /dm³				Stężenie początkowe 9,41 mg Cd/dm³, 0,084 mmol Cd/dm³			
1	0,017	0,252	14,8	1	0,081	0,530	6,5
2	0,017	0,291	17,1	2	0,082	0,543	6,6
5	0,017	0,317	18,6	5	0,082	0,565	6,9
10	0,017	0,296	17,4	10	0,083	0,665	8,0
15	0,017	0,404	23,8	15	0,083	0,626	7,5
30	0,017	0,374	22,0	30	0,083	0,696	8,4
180	0,017	0,378	22,2	180	0,083	0,739	8,9

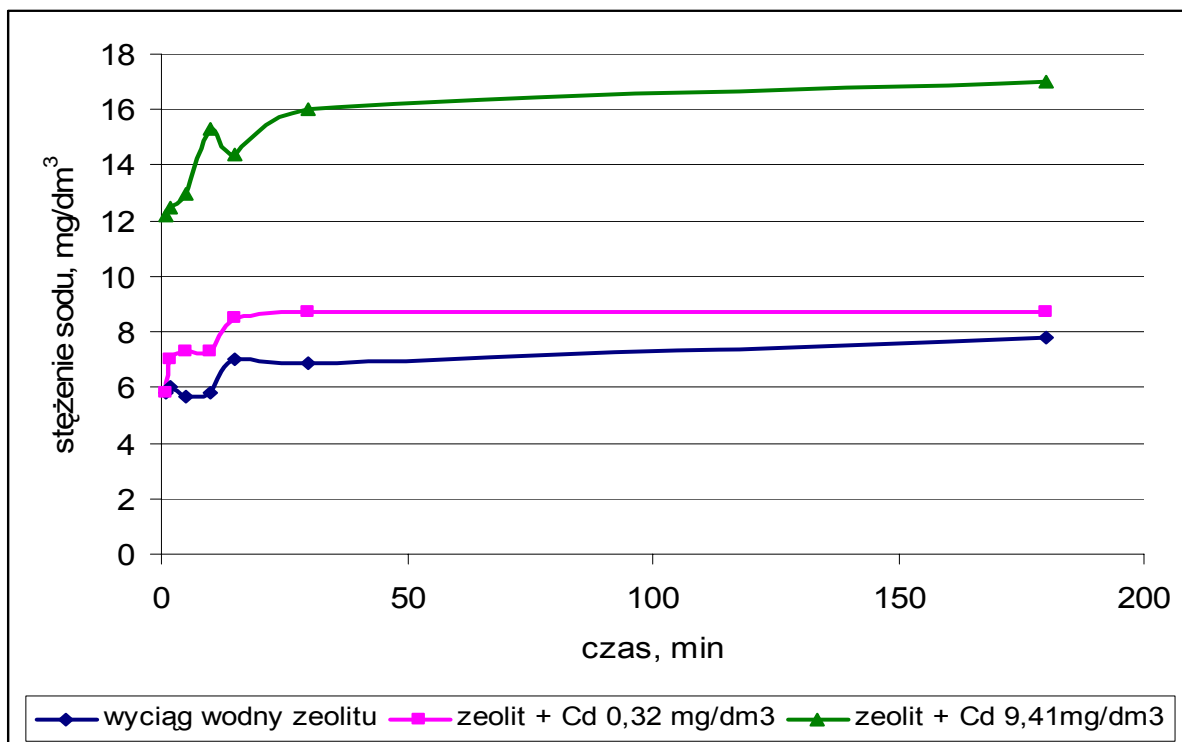
3.8. Badanie mechanizmu procesu usuwania metali z roztworów wodnych

Tab. 3.34 Zmiana stężenia sodu względem zmiany stężenia metali podlegających wymianie (Zn+Cd), przy różnych czasach kontaktu, różnym stężeniu początkowym metalu i jednakowej dawce zeolitu (1g/dm³).

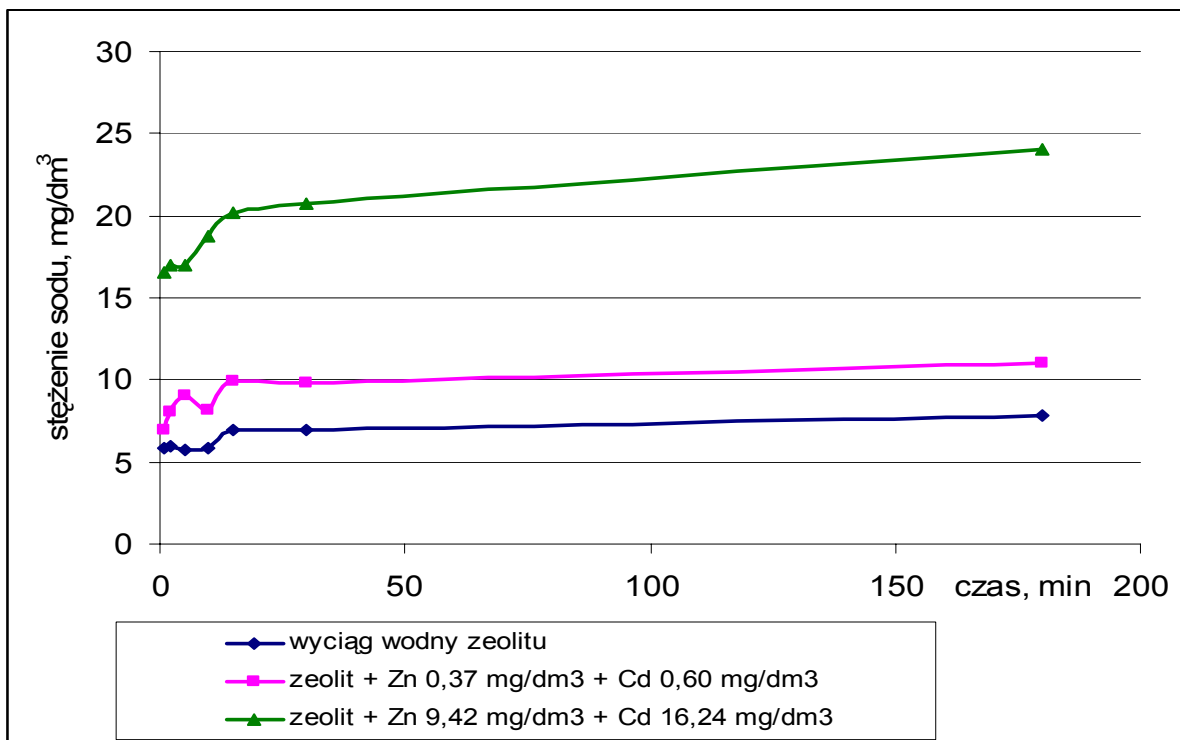
Czas kontaktu [min]	usunięcie Zn + Cd [mmol/dm ³]	Na [mmol/dm ³]	Na/ (Zn+Cd)	Czas kontaktu [min]	Usunięcie Zn +Cd [mmol/dm ³]	Na [mmol/dm ³]	Na/ (Zn+Cd)
0,37 mg Zn/mol + 0,60 mg Cd/mol 0,006 mmolZn /dm ³ + 0,005 mmolCd /dm ³				2,32 mg Zn/mol + 4,00 mg Cd/mol 0,036 mmolZn /dm ³ + 0,036 mmolCd /dm ³			
1	0,011	0,300	27,3	1	0,069	0,530	7,7
2	0,011	0,348	31,6	2	0,069	0,557	8,1
5	0,011	0,391	35,5	5	0,070	0,526	7,5
10	0,011	0,357	32,5	10	0,070	0,596	8,5
15	0,011	0,430	39,1	15	0,071	0,648	9,1
30	0,011	0,426	38,7	30	0,071	0,665	9,4
180	0,011	0,478	43,5	180	0,071	0,700	9,9
0,88 mg Zn/mol + 1,52 mg Cd/mol 0,013 mmolZn /dm ³ + 0,014 mmolCd /dm ³				4,65 mg Zn/mol + 8,02 mg Cd/mol 0,071 mmolZn /dm ³ + 0,071 mmolCd /dm ³			
1	0,027	0,487	18,0	1	0,096	0,565	5,9
2	0,027	0,543	20,1	2	0,104	0,565	5,4
5	0,027	0,474	17,6	5	0,109	0,596	5,5
10	0,027	0,578	21,4	10	0,121	0,561	4,6
15	0,027	0,578	21,4	15	0,140	0,670	4,8
30	0,027	0,630	23,3	30	0,140	0,587	4,2
180	0,027	0,730	27,0	180	0,140	0,704	5,0
1,90 mg Zn/mol + 3,27 mg Cd/mol 0,029 mmolZn /dm ³ + 0,029 mmolCd /dm ³				9,42 mg Zn/mol + 16,24 mg Cd/mol 0,144 mmolZn /dm ³ + 0,144 mmolCd /dm ³			
1	0,057	0,400	7,0	1	0,090	0,717	8,0
2	0,057	0,396	6,9	2	0,112	0,739	6,6
5	0,058	0,443	7,6	5	0,145	0,739	5,1
10	0,058	0,383	6,6	10	0,161	0,813	5,0
15	0,058	0,487	8,4	15	0,180	0,878	4,9
30	0,058	0,457	7,9	30	0,193	0,900	4,7
180	0,058	0,557	9,6	180	0,208	1,043	5,0



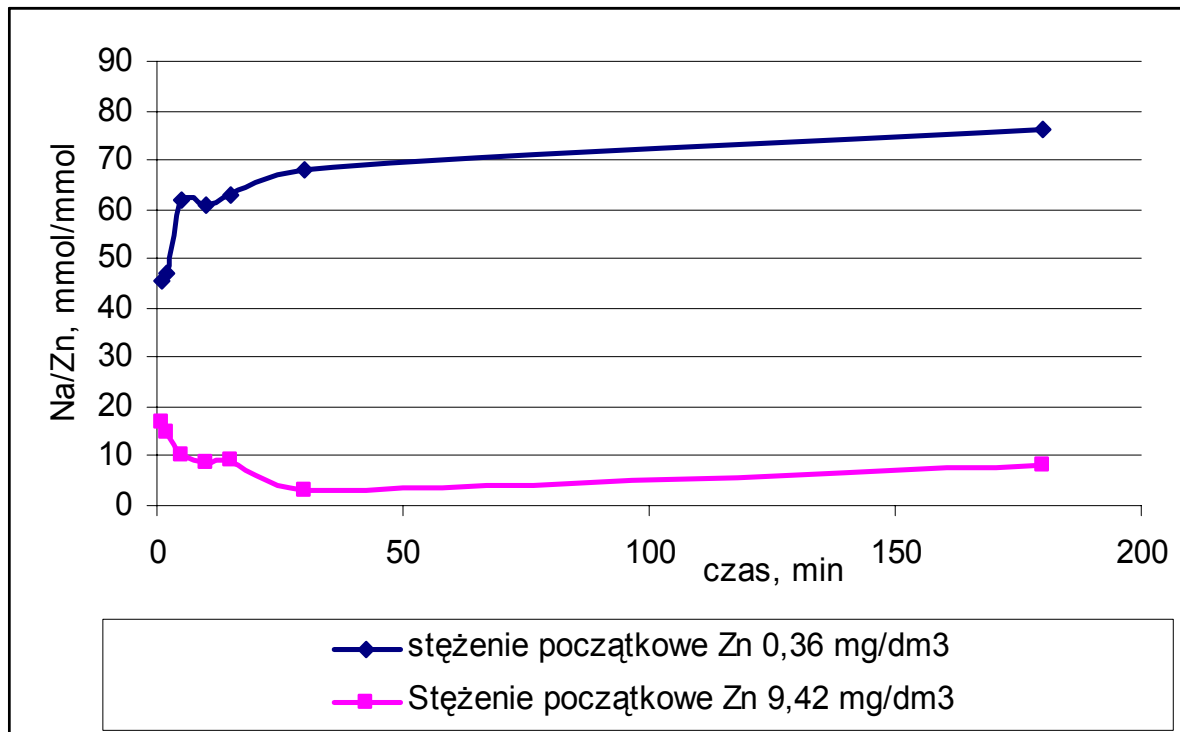
Rys. 3.55 Zmiana stężenia sodu w wyciągu wodnym zeolitu i roztworach cynku o różnych stężeniach początkowych.



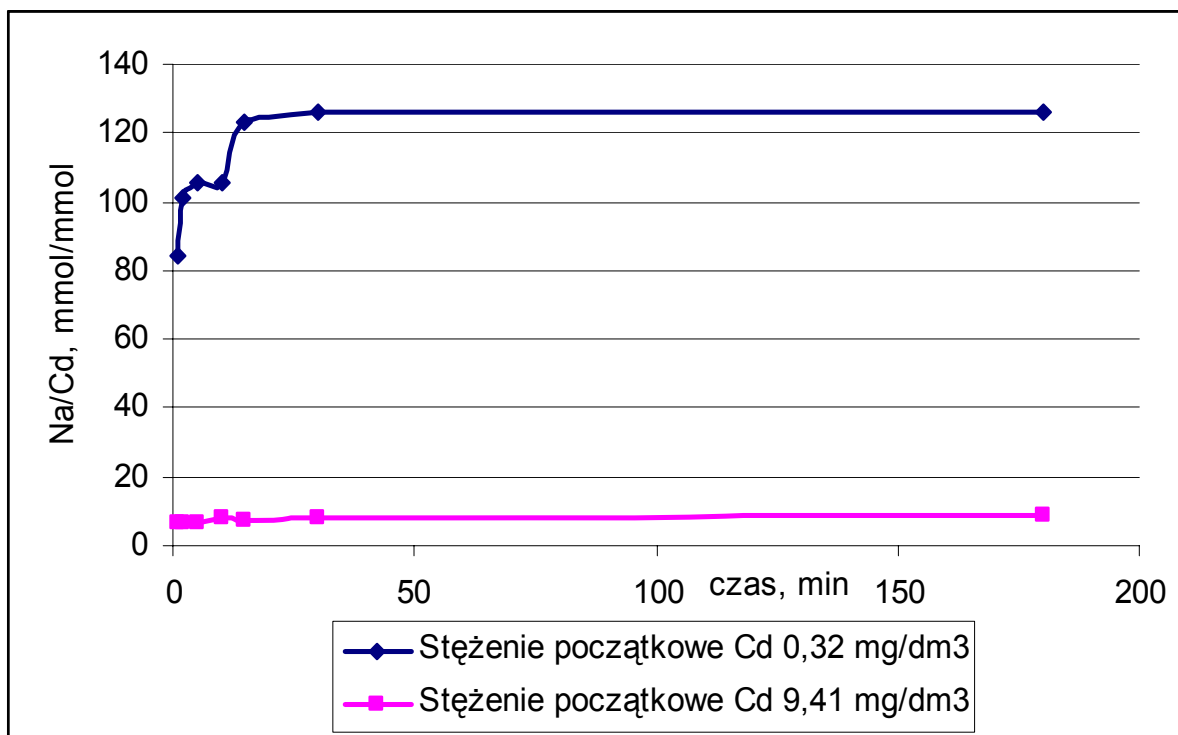
Rys. 3.56 Zmiana stężenia sodu w wyciągu wodnym zeolitu i roztworach kadmu o różnych stężeniach początkowych.



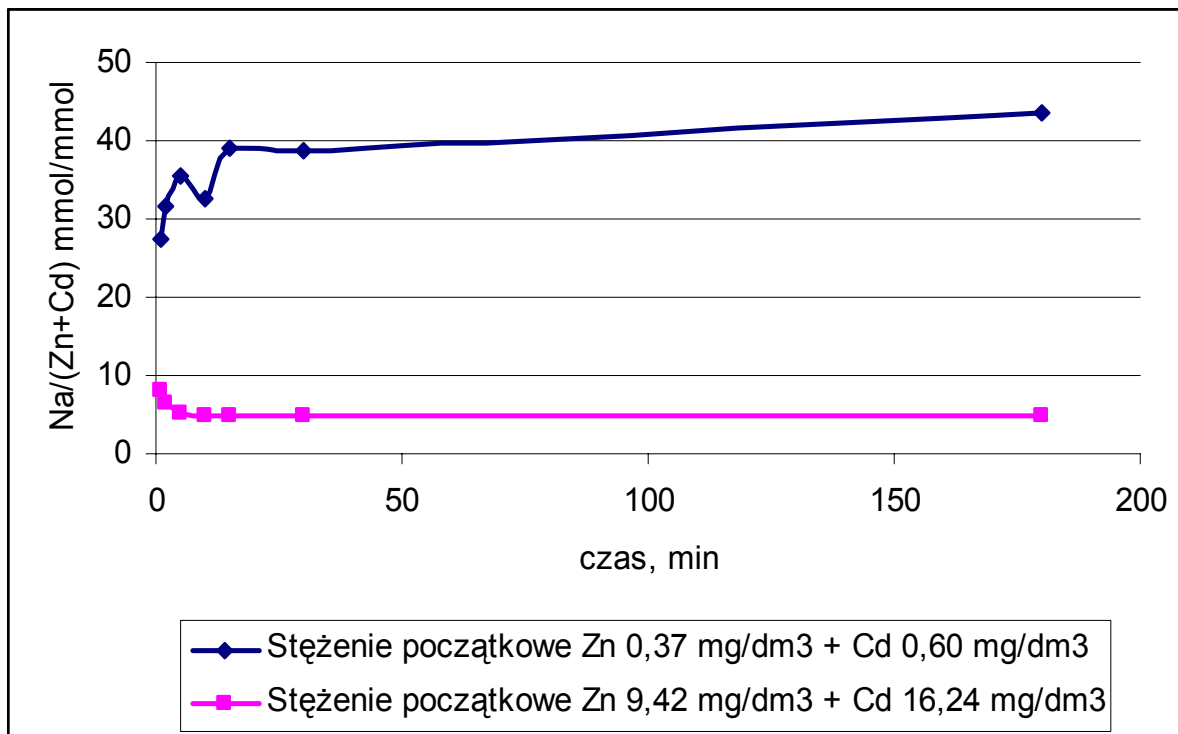
Rys. 3.57 Zmiana stężenia sodu w wyciągu wodnym zeolitu i roztworach cynk+kadm o różnych stężeniach początkowych.



Rys. 3.58 Przebieg zmiany stężenia sodu względem zmiany stężenia cynku w czasie dla różnych stężeń początkowych.



Rys. 3.59 Przebieg zmiany stężenia sodu względem zmiany stężenia kadmu w czasie dla różnych stężeń początkowych.



Rys. 3.60 Przebieg zmiany stężenia sodu względem zmiany stężenia cynku i kadmu w czasie dla różnych stężeń początkowych.

Przeprowadzono porównanie wartości parametrów:

- iloraz usunięcia Zn do wzrostu stężenia Na (Rys. 3.58),
- iloraz usunięcia Cd do wzrostu stężenia Na (Rys. 3.59) oraz
- iloraz usunięcia Zn i Cd do wzrostu stężenia Na (Rys. 3.60).

Uzyskane wyniki wskazują, że we wszystkich przypadkach, wraz z upływem czasu oraz przy większych stężeniach usuwanych metali, wartość tych parametrów spadała. Wskazuje to na wyczerpywanie się potencjału jonowymiennego i wzrastający udział sorpcji jako procesu decydującego o usunięciu metali z roztworów. Ponadto porównanie tych parametrów pozwala dostrzec, że dla różnych metali oraz różnych roztworów (jedno- i dwuskładnikowe) wartości parametrów są odmienne. Świadczy to o różnym udziale mechanizmu wymiany jonowej w procesie usuwania poszczególnych metali. Wyniki przedstawione w Tab. 3.32 i Tab. 3.33 wskazują, że wymiana jonowa przebiega znacznie intensywniej w przypadku usuwania jonów kadmu niż cynku.

Jednocześnie, porównanie wyników dla układu dwuskładnikowego i roztworu cynku, wskazuje na zbliżone wartości parametrów: usunięcie Zn/ stężenie Na oraz usunięcie (Zn+Cd)/ stężenie Na (Tab. 3.32 i Tab. 3.34). Na tej podstawie możemy przypuszczać, że dla jonów cynku istotną rolę odgrywa proces sorpcji. Ponadto można zauważyć, że nie jest w pełni wykorzystywany potencjał jonowymienny, co ponownie potwierdza przypuszczenie o przebiegu równoległych, wzajemnie konkurujących procesów sorpcji i wymiany jonowej.

3.9 Badanie usuwania metali ze ścieków o składzie rzeczywistym

W celu sprawdzenia możliwości zastosowania zeolitów w procesie usuwania metali ze ścieków przemysłowych przeprowadzono serię badań z zastosowaniem ścieków pochodzących z galwanizerni. Jest to istotna grupa ścieków przemysłowych ze względu na powstające ilości oraz uciążliwość dla środowiska. Występowanie wielu metali jednocześnie oraz ich duże stężenia powodują, że ścieki z galwanizerni są szczególnie niebezpieczne dla środowiska a ponadto kłopotliwe w procesie oczyszczania. Wymagane jest ich wcześniejsze podczyszczanie przed wprowadzeniem do miejskiego systemu kanalizacyjnego.

W badaniach testowano ścieki po procesie odłuszczenia, trawienia, pasywacji oraz cynkowania kwaśnego. Ścieki nie zawierały Cr^{+6} . W Tab. 3.35 przedstawiono skład i odczyn testowanych ścieków:

Tab. 3.35 Skład i odczyn testowanych ścieków galwanicznych.

pH	Ni [mg/dm ³]	Zn [mg/dm ³]	Cd [mg/dm ³]	Cu [mg/dm ³]	Cr [mg/dm ³]	Co [mg/dm ³]
1,1	0,55	130	0,01	0,04	2,83	0,61

Dla porównania, w Tab. 3.36 przedstawiono wartości dopuszczalne dla metali ciężkich określone w stosownym rozporządzeniu Ministra Środowiska [81].

Tab. 3.36 Najwyższe dopuszczalne stężenia metali w oczyszczonych ściekach przemysłowych.

Ni [mg/dm ³]	Zn [mg/dm ³]	Cd [mg/dm ³]	Cu [mg/dm ³]	Cr [mg/dm ³]	Co [mg/dm ³]
0,5	2,0	0,4/0,2	0,5	0,5	1,0

Na podstawie porównania składu ścieków oraz wartości dopuszczalnych stężeń obecnych w ściekach metali można stwierdzić, że w testowanych ściekach występowało przekroczenie dopuszczalnych stężeń: Ni, Zn oraz Cr. Z uwagi na fakt, iż największe było stężenie cynku i było ono 65 razy większe niż wynosi wartość dopuszczalna, dawkę zeolitu dobrano z

uwagi na stężenie cynku. Także badania kinetyczne przeprowadzono dla cynku. Po wyznaczeniu optymalnej dawki zeolitu syntetycznego sprawdzono stężenie wszystkich obecnych w ściekach metali po procesie ich oczyszczania.

Dawkę zeolitu wyznaczono na podstawie wcześniej przedstawionych wyników badań kinetyki adsorpcji. Podstawą do wyznaczenia dawki zeolitu była izoterma adsorpcji cynku z układu dwuskładnikowego (Rys. 3.53).

Dla stężenia cynku w ściekach 130 mg Zn/dm^3 i wymaganego stężenia po procesie oczyszczania ścieków wynoszącego 2 mg Zn/dm^3 , teoretyczna dawka zeolitu wynosi:

$$x = \frac{x_m b C}{1 + b C} \Rightarrow d = \frac{C_0 - C}{x_m} = \frac{130 - 2}{2} = 64 \text{ g / dm}^3.$$

3.9.1 Metodyka badań

Badania nad oczyszczaniem ścieków galwanicznych przy zastosowaniu zeolitu syntetycznego prowadzono w układzie porcjowym. Na początku przyjęto dawkę zeolitu równą $60,0 \text{ g/dm}^3$.

Do reaktorów o pojemności 100 cm^3 odważono po 3000 mg zeolitu i dodano 50 cm^3 ścieków, następnie mieszano w określonym czasie. Przyjęto czasy kontaktu 1, 5, 10, 15 i 30 min. Następnie próby sączono.

Ze względu na fakt, że przyjęta dawka teoretyczna okazała się zbyt duża, przeprowadzono serię badań dla kolejnych coraz mniejszych dawek zeolitu. We wszystkich badaniach przyjęto ten sam czas kontaktu, wynoszący 30 minut. Dla dawek, przy których stężenie Zn po 30 minutach było niższe niż wartość dopuszczalna- $2,0 \text{ mg/dm}^3$ przeprowadzono badanie stężenia cynku przy czasach kontaktu 1, 5, 10, 15 i 30 minut oraz sprawdzono wyniki dla trzech mniejszych dawek.

3.9.2 Wyniki badań

Wyniki badań przedstawiono w Tab. 3.37. Kolorem szarym wyróżnione zostały wyniki zgodne z wartością dopuszczalnego stężenia.

Tab. 3.37 Pozostałe stężenie cynku w ściekach galwanicznych po kontakcie z zeolitem syntetycznym

		CZAS KONTAKTU [MIN]					
		1	2	5	10	15	30
DAWKA ZEOLITU [g/dm³]	42,5	---	---	---	---	---	3,61
	45,0	---	---	---	---	---	2,33
	47,5	---	---	---	---	---	2,42
	50,0	7,07	6,94	6,11	2,59	1,61	1,28
	55,0	6,10	5,94	4,23	1,97	1,42	0,34
	60,0	3,87	3,15	2,88	1,82	1,20	0,18

W Tab. 3.38 przedstawiono stężenie pozostałych metali w badanych ściekach po 30 minutach kontaktu z zeolitem w dawkach 50, 55 oraz 60 g/dm³.

Tab. 3.38 Pozostałe stężenie metali w ściekach galwanicznych po kontakcie z zeolitem syntetycznym

Dawka zeolitu [g/dm³]	Ni [mg/dm³]	Zn [mg/dm³]	Cd [mg/dm³]	Cu [mg/dm³]	Mn [mg/dm³]	Cr [mg/dm³]	Co [mg/dm³]
50,0	< 0,01	1,28	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,05	< 0,01
55,0	< 0,01	0,34	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,05	< 0,01
60,0	< 0,01	0,18	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,05	< 0,01

Odczyn ścieków po procesie oczyszczania z zastosowaniem zeolitu syntetycznego wynosił przy dawce 50,0 g/dm³ 7,82 (po 30 minutach kontaktu).

3.9.3 Omówienie wyników

Uzyskane wyniki badań nad zastosowaniem zeolitów syntetycznych w usuwaniu metali ze ścieków galwanicznych wskazują, że badane zeolity nadają się do tego celu. Wykazano, że zastosowanie badanych zeolitów umożliwia usunięcie zarówno cynku, jak i pozostałych metali do wartości stężeń dopuszczalnych przez stosowne rozporządzenie Ministra Środowiska [81].

Na uwagę zasługuje fakt, iż w wyniku badań wyznaczono optymalną dawkę jako 50 g/dm^3 , podczas gdy teoretyczna dawka wynosiła 64 g/dm^3 . Wytłumaczeniem może być fakt, iż dawka teoretyczna była wyznaczona dla roztworów modelowych, natomiast skład badanych ścieków mógł przyczynić się do intensywniejszego usuwania metali na zeolitach, przykładowo z uwagi na synergiczne ich oddziaływanie.

3.10 Badanie możliwości zagospodarowania zużytych zeolitów syntetycznych

Przeprowadzono przegląd literatury w celu wytypowania metod możliwych do zastosowania przy zagospodarowaniu zużytych zeolitów syntetycznych. Poszukiwania prowadzono w dwóch kierunkach:

- znalezienie metody zagospodarowania zużytych zeolitów, lub
- znalezienie metody odzysku z nich metali ciężkich.

Ze względu na wykazaną przydatność syntezowanych zeolitów w procesie usuwania cynku ze ścieków galwanicznych, podjęto badania służące sprawdzeniu możliwości odzysku z nich cynku po procesie oczyszczania ścieków.

Metodę odzysku opracowano na podstawie technologii otrzymywania siarczanu cynku i siarczanu miedzi z pyłów filtracyjnych przez trawienie kwasem siarkowym Instytutu Chemii Nieorganicznej w Gliwicach [58].

Technologia polega na trawieniu odpadów pyłów filtracyjnych nadmiarem kwasu siarkowego w celu przeprowadzenia w możliwie dużym stopniu cynku i miedzi do roztworu. Następnie za pomocą siarkowodoru wytrąca się siarczek miedzi, który dalej roztwarza się w gorącym kwasie siarkowym i przerabia na siarczan miedzi. Z pozostałego roztworu otrzymuje się siarczan miedzi.

Celem badań było wyłącznie sprawdzenie efektywności procesu trawienia zeolitów stężonym kwasem siarkowym. Metodę odzysku cynku zmodyfikowano ze względu na znacznie większą zawartość cynku niż miedzi w zeolicie oraz charakter i skład oczyszczanych ścieków. Proces ograniczono do intensywnego mieszania próbek zeolitu w kwasie siarkowym w zadanym czasie oraz oznaczenia stężenia cynku w kwasie siarkowym.

3.10.1 Metodyka badań

Badanie polegało na przeprowadzeniu procesu wmywania cynku z preparowanego wcześniej zeolitu przy zastosowaniu stężonego kwasu siarkowego. Następnie oznaczano cynk w kwasie po procesie wmywania. Przyjęto, że stężenia zeolitu w kwasie siarkowym wyniosą: 5 g/dm³, 6,67 g/dm³ oraz 10 g/dm³. Dla każdego stężenia wykonano po cztery próbki a wyniki uśredniono.

3.10. Badanie możliwości zagospodarowania zużytych zeolitów syntetycznych

Preparacja zeolitu polegała na dawkowaniu zeolitu do roztworu o ustalonym stężeniu cynku (100 mg/dm^3) i poddaniu mieszanin przez 30 minut. Następnie zawieszinę zeolitu poddano sączeniu a zeolit suszeniu w temperaturze pokojowej. Stężenie cynku w zeolicie oznaczono w zmineralizowanej próbce zeolitu oraz przeliczono na gZn/kg zeolitu.

3.10.2 Wyniki badań

Stężenie cynku w mineralizowanej próbce zeolitu wynosiło $3,375 \text{ gZn/kg}$ zeolitu. Wyniki badania stężenia cynku w kwasie siarkowym dla poszczególnych stężeń zeolitu w kwasie przedstawiono w Tab. 3.39.

Tab. 3.39 Badanie skuteczności odzysku cynku w kwasie siarkowym.

Stężenie zeolitu w kwasie siarkowym	5,0 [g/dm^3]	6,7 [g/dm^3]	10,0 [g/dm^3]
Stężenie cynku w kwasie siarkowym	5,5 [mg Zn/dm^3]	8,4 [mg Zn/dm^3]	11,6 [mg Zn/dm^3]
	5,6 [mg Zn/dm^3]	7,4 [mg Zn/dm^3]	12,1 [mg Zn/dm^3]
	6,2 [mg Zn/dm^3]	7,5 [mg Zn/dm^3]	11 [mg Zn/dm^3]
	5,7 [mg Zn/dm^3]	8,2 [mg Zn/dm^3]	11,4 [mg Zn/dm^3]
Średnie stężenie cynku w kwasie siarkowym	5,8 [mg Zn/dm^3]	7,9 [mg Zn/dm^3]	11,5 [mg Zn/dm^3]
mg Zn/ g zeolitu	1,16	1,18	1,15
% odzysku	34,4%	35,0%	34,1%

3.10.3 Omówienie wyników

Uzyskane rezultaty badań wskazują, że zastosowana metoda nadaje się do odzysku cynku z zeolitów po procesie oczyszczania ścieków z galwanizerni. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na znaczną skuteczność odzysku cynku, wynoszącą ponad 30%. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, iż istnieje szeroki zakres, w którym utrzymuje się uzyskana skuteczność około 30%. Należy zwrócić uwagę na celowość zwiększenia stężenia zeolitu w kwasie siarkowym, przykładowo poprzez dwuetapowe prowadzenie procesu, co zapewni z jednej strony zmniejszenie zużycia kwasu siarkowego, z drugiej natomiast pozwoli na uzyskanie bardziej stężonego produktu reakcji. Będzie to miało uzasadnienie ekonomiczne dla prowadzenia procesu odzysku cynku.

Jednocześnie należy podkreślić, że nie prowadzono badań w tym zakresie na szerszą skalę z uwagi na fakt, że ich celem było jedynie sprawdzenie metody oraz ze względu na to, że skuteczność zależeć będzie od stężenia cynku w zeolicie. Ponadto, dalsze zwiększanie stężenia zeolitu w kwasie siarkowym skutkowało znacznym zagęszczeniem roztworu i utrudniało przygotowanie próbek do oznaczenia metodą AAS.

W literaturze opisanych jest szereg metod regeneracji zeolitów zarówno naturalnych jak i syntetycznych, jednakże zdaniem autorki niniejszej pracy prowadzenie regeneracji materiału będącego w istocie odpadem nie ma uzasadnienia.

Zamiast regeneracji zeolitów syntetycznych możliwe do rozważenia są metody zagospodarowania stosowane dla popiołów lotnych, przy czym należy rozważać jedynie te metody, które gwarantują odzysk lub immobilizację metali ciężkich z uwagi na poziom zanieczyszczenia zużytych zeolitów.

Poniżej przedstawiono przykładowe metody zagospodarowania popiołów lotnych, w których nie ma zagrożenia dla środowiska bądź użytkowników ze względu na zanieczyszczenie materiału metalami ciężkimi. Tego typu metody mogłyby znaleźć zastosowanie do zużytych zeolitów. Są to metody krajowe, opracowane dla wykorzystania popiołów lotnych powstających w różnych krajowych zakładach, głównie energetycznych.

Na szczególne zainteresowanie zasługują:

- Technologia produkcji kruszywa lekkiego typu Gralit. Technologia polega na formowaniu granul z popiołu i gliny, które to poddawane są wypalaniu w piecu obrotowym. Technologia opracowana przez Zakłady Pomiarowo-Badawcze Energetyki „ENERGOPOMIAR”.

- Technologia produkcji klinkieru cementowego. Technologia produkcji klinkieru cementowego polega na wykorzystaniu popiołów jako surowca „niskiego” w około 15% wsadu poddawanego przemieleniu i wypaleniu. Technologia opracowana przez Instytut Przemysłu Wiążących Materiałów Budowlanych Oddział Kraków.

- Technologia produkcji roztworu siarczanu cynku do produkcji litoponu. Technologia wykorzystuje popioły i zgary cynku z ocynkowni; odpady segregowane są na dwie frakcje: <250mm oraz >250mm, frakcja grubsza jest podawana do reaktorów z 15-25% kwasem siarkowym w celu uzyskania kwaśnego siarczanu cynku, do którego następnie dodawana jest frakcja drobna. Roztwór kierowany jest na prasy, gdzie następuje oddzielenie szlamu. W następnym etapie usuwane jest żelazo poprzez utlenienie i zatrzymanie na prasach. Oczyszczony odfiltrowany roztwór stanowi czysty siarczan cynku. Technologia opracowana przez Zakłady Chemiczne „Tarnowskie Góry”

Inne dostępne technologie to:

- produkcja sztucznego kruszywa popiołowego,
- zastosowanie w produkcji wypełniaczy w wyrobach gumowych i gumopodobnych,
- produkcja ceramiki budowlanej,
- zastosowanie jako spoiwo i dodatek puculanowy,
- produkcja drobnowymiarowych elementów drewno-popioło-betonowych,
- produkcja mikrosfer i zastosowanie ich jako materiały termoizolacyjne w odlewnictwie,
- produkcja spoiwa popiołowo-wapienno-gipsowego,
- zastosowanie jako składnika w suchej produkcji klinkieru cementowego,
- zastosowanie jako składnika w mokrej produkcji klinkieru cementowego,
- produkcja spoiwa hydraulicznego,
- produkcja mikrosfer do izolacji kriogenicznej,
- produkcja wypełniaczy do żywic mocznikowo-formaldehydowych,
- zastosowanie jako materiał do posadzki hydraulicznej,
- wykorzystanie w budowie ekranów akustycznych.

Przedstawiony powyżej wykaz różnych metod pozwala stwierdzić, że istnieje możliwość „podwójnego” wykorzystania odpadu, jakim są popioły. Najpierw w procesie syntezy zeolitów i następnie w oczyszczaniu ścieków, później zaś przy produkcji pewnych materiałów lub w procesie odzysku metali ciężkich. Warto zauważyć, że przedstawione powyżej metody doskonale nadają się do zastosowania właśnie dla zużytych zeolitów syntetycznych a ich wdrożenie pozwoli na zwiększenie wykorzystania popiołów lotnych.

Należy w tym miejscu zwrócić ponownie uwagę na fakt, iż mimo szeregu dostępnych metod zagospodarowania popiołów lotnych, wśród których przedstawione powyżej stanowią tylko pewną część, problem popiołów lotnych jest wciąż otwarty.

Rozdział 4

Podsumowanie pracy

Przeprowadzono syntezę zeolitów z popiołów lotnych pochodzących z Elektrociepłowni Wrocław. Syntezę poprzedziły szczegółowe badania dotyczące składu i właściwości zastosowanego popiołu lotnego. Badano uziarnienie próby, przeprowadzono analizę jakościową, badano skład wyciągów wodnych oraz przeprowadzono obserwację powierzchni cząstek popiołu. Wyniki badań składu frakcyjnego wykazały, że około 73% stanowi frakcja poniżej 0,05 mm. Zbadany skład jakościowy próby popiołu był następujący: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Mn₃O₄, P₂O₅, K₂O, TiO₂ oraz C.

Wytypowano metodę syntezy, która będzie możliwie mało skomplikowana i ekonomicznie uzasadniona. Przeprowadzono modyfikację metody wybranej na podstawie literatury, tak aby ją dodatkowo uprościć i dostosować jej produkt do planowanego zastosowania w oczyszczaniu ścieków.

Proces syntezy realizowano w następujących warunkach:

- NaOH: 2 mol/dm³,
- stężenie popiołu 100 g/dm³,
- zastosowane dodatki: NaCl- 10 g na 100 g popiołu,
- temperatura reakcji: 100° C, czas reakcji: 6 godzin,
- liczba płukań: 6,
- temperatura suszenia: 100° C, czas suszenia: 6 godzin.

Przeprowadzono porównanie składu materiału wejściowego oraz syntezowanych zeolitów. Wyniki badań potwierdziły wystąpienie form zeolitycznych oraz przydatność badanych popiołów do syntezy z nich zeolitów.

Wykazano, że przeprowadzona modyfikacja procesu syntezy nie wpływa negatywnie na jakość jej produktu. Badania porównawcze zeolitów syntezowanych metodą pierwotną oraz zmodyfikowaną wykazały ich bardzo zbliżoną skuteczność usuwania metali.

Przeprowadzono badania porównawcze skuteczności usuwania metali na popiołach i syntezowanych zeolitach. Uzyskane rezultaty badań wskazują na celowość prowadzenia modyfikacji popiołów lotnych z uwagi na fakt, że w stosunku do większości badanych metali uzyskano znaczną poprawę skuteczności ich usuwania.

Wykazano, że badane zeolity znacznie lepiej niż popiół lotny usuwają takie metale, jak: miedź, cynk, kadm, ołów, nikiel, mangan oraz kobalt. Wyjątek stanowiły: rtęć oraz chrom, dla których lepszą skuteczność usuwania wykazywał popiół lotny.

Przeprowadzono badania oceniające jednorodność syntezowanego materiału. Wyniki badań porównawczych przeprowadzonych dla trójek jednakowych próbek nie wykazywały rozrzutu powyżej 10%. W ten sposób potwierdzono jednorodność syntezowanego materiału.

Przeprowadzone badania składu i właściwości uzyskanego zeolitu syntetycznego wykazały obecność mulitu i sylimanitu oraz następujących struktur zeolitycznych: NaAlSiO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$, $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{CSi}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$, $(\text{Na}_2\text{O}) \cdot 0.33\text{NaAlSiO}_4$, $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $1.0\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot 1.73\text{H}_2\text{O}$, $1.08\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$.

Powierzchnia właściwa syntezowanego materiału wynosiła $66,67 \text{ m}^2/\text{g}$, objętość właściwa mikroporów: $0,003538 \text{ cm}^3/\text{g}$, natomiast powierzchnia właściwa mikroporów była równa $8,60 \text{ m}^2/\text{g}$.

Przeprowadzono badania dotyczące usuwania metali z roztworów wieloskładnikowych (9, 7 i 5 metali). Wykazano przydatność zeolitów do zastosowania w usuwaniu metali z roztworów wieloskładnikowych. Skuteczność usuwania w roztworach wieloskładnikowych uszeregowana była następująco:

- 9 metali: $\text{Pb} > \text{Cr} > \text{Hg} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Zn}$,
- 7 metali: $\text{Co} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Cu}$,
- 5 metali: $\text{Cd} > \text{Co} > \text{Ni} = \text{Zn} > \text{Cu}$.

Jednocześnie wykazano, że skuteczność usuwania maleje wraz ze zwiększaniem się ilości różnych metali w roztworze. Wykazano także, że skuteczność usuwania poszczególnych metali zależy od składu badanego roztworu. Dla roztworu jednoskładnikowego szybkość usuwania cynku wynosiła od $0,1315 \text{ dm}^3/(\text{g} \cdot \text{min})$ (dla $C_0 = 4,65 \text{ mgZn}/\text{dm}^3$) do $0,00005 \text{ dm}^3/(\text{g} \cdot \text{min})$ (dla $C_0 = 14,86 \text{ mgZn}/\text{dm}^3$). Przy tych samych stężeniach cynku w układzie dwuskładnikowym szybkość usuwania cynku wynosiła odpowiednio od $0,0582 \text{ dm}^3/(\text{g} \cdot \text{min})$ do $0,00009 \text{ dm}^3/(\text{g} \cdot \text{min})$.

Z przebiegu krzywych kinetycznych wyznaczono współrzędne punktów równowagowych dla poszczególnych metali a następnie pojemności sorpcyjne zeolitów, które wyniosły:

- cynk: 4,43 mg Zn/g,
- nikiel: 7,33 mg Ni/g,
- ołów: 4,46 mg Pb/g.

Nie było możliwe wyznaczenie punktu równowagowego dla kadmu, dla którego przebieg krzywej kinetycznej ma charakter liniowy.

Przeprowadzono badanie rzędowości reakcji i wykazano, że we wszystkich przypadkach w układach jedno i dwuskładnikowych zachodziły reakcje drugiego rzędu, czyli szybkość reakcji zależała od stężenia usuwanych metali w drugiej potęgze.

Przeprowadzono analizę zależności stałej szybkości reakcji (K) od stężenia początkowego metalu (C_0). We wszystkich przypadkach uzyskano wykładnicze zależności:

- cynk: $K = 1,4791 e^{-0,6904C_0} \text{ dm}^3/(\text{g}\cdot\text{min})$
- kadm: $K = 3,1482 e^{-0,3822 C_0} \text{ dm}^3/(\text{g}\cdot\text{min})$
- nikiel: $K = 579,8 e^{-0,9902 C_0} \text{ dm}^3/(\text{g}\cdot\text{min})$
- ołów: $K = 10,841 e^{-0,7792C_0} \text{ dm}^3/(\text{g}\cdot\text{min})$

Wykazano, że stan dynamicznej równowagi w procesie usuwania metali na badanych zeolitach syntetycznych jest najlepiej opisywany izotermą Langmuira o współczynnikach:

- Zn: $x_m = 11,71$, $b = 0,14$
- Ni: $x_m = 17,48$, $b = 0,09$
- Pb: $x_m = 8,94$, $b = 20,34$

Wykazano, że najgorzej na zeolicie syntetycznym usuwa się kadm, dla którego wyznaczono zależność liniową: $y = 1,0301x - 0,0091$.

Przeprowadzono analizę mechanizmu usuwania metali ze ścieków. Badano stężenie sodu w wyciągach wodnych popiołu, zeolitu oraz w próbkach pochodzących z usuwania metali na zeolitach, w których usuwano cynk, kadm oraz cynk wspólnie z kadmem. W próbkach z procesu usuwania metali zaobserwowano dwie tendencje. Stężenie sodu w badanych próbkach było tym większe im większe było stężenie początkowe usuwanego metalu oraz stężenie sodu wzrastało w miarę wydłużania czasu kontaktu. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że w procesie usuwania metali z roztworów wodnych na badanych zeolitach syntetycznych wymiana jonowa ma istotne znaczenie oraz, że wymiana jonowa zachodzi przez cały czas kontaktu zeolitu z roztworem metalu.

Porównano zmiany stężenia usuwanych metali względem zmiany stężenia sodu w próbkach. Wykazano, że wraz z upływem czasu oraz przy większych stężeniach usuwanych metali następowało wyczerpywanie się potencjału jonowymiennego i wzrastał udział sorpcji fizycznej jako procesu decydującego o usunięciu metali z roztworów.

Przeprowadzono badania nad zastosowaniem zeolitów syntetycznych w usuwaniu metali ze ścieków galwanicznych. Wykazano skuteczność usuwania zarówno cynku jak i pozostałych obecnych w ściekach metali. Dla ścieków, w których stężenie cynku wynosiło 130 mg/dm^3 w celu obniżenia stężenia cynku do normatywnego poziomu 2 mg/dm^3 , konieczne było dawkowanie zeolitu w ilości 50 g/dm^3 . Wykazano, że zastosowanie zeolitów syntetycznych umożliwiło uzyskanie stężeń poniżej wartości normatywnych dla wszystkich metali występujących w testowanych ściekach.

Przeprowadzono badania służące sprawdzeniu możliwości odzysku cynku ze zużytych zeolitów syntetycznych w celu ich zagospodarowania. Wykazano, że skuteczność odzysku cynku wynosi około 35%.

Zaproponowano kilka dodatkowych, możliwych do zastosowania metod zagospodarowania zużytych zeolitów syntetycznych.

Rozdział 5

Wnioski końcowe

- Popioły lotne z Elektrociepłowni Wrocław są przydatne do syntezy zeolitów przeznaczonych do zastosowania w usuwaniu metali ze ścieków. Synteza zeolitów z popiołów lotnych może stanowić alternatywny sposób zagospodarowania tego odpadu. Potwierdzono, że zastosowanie zeolitów syntezowanych z popiołów lotnych nie stanowi zagrożenia dla środowiska z uwagi na fakt, że nie następuje z nich migracja pierwiastków radioaktywnych.
- Modyfikacja procesu zeolityzacji nie wpływa negatywnie na jakość produktu. W wyniku procesu zeolityzacji powstało szereg form, które nie występowały w popiele lotnym. Uzyskany produkt syntezy wykazywał skuteczność usuwania metali bardzo zbliżoną do właściwej zeolitowi syntezowanemu według pierwotnej metodyki.
- Prowadzenie procesu zeolityzacji jest uzasadnione z uwagi na znacznie wyższą skuteczność usuwania metali na zeolitach niż na materiale wejściowym do syntezy - popiele lotnym.
- Zastosowanie zeolitów syntetycznych jest uzasadnione w przypadku usuwania takich metali, jak: miedź, nikiel, mangan, kadm, cynk, kobalt i ołów.
- Zastosowanie badanych zeolitów syntetycznych w usuwaniu ze ścieków rtęci oraz chromu jest nieuzasadnione, ponieważ skuteczność usuwania na popiele lotnym jest znacznie większa.
- Produkt syntezy charakteryzuje się powierzchnią właściwą wielkości $66,67 \text{ m}^2/\text{g}$.
- Reakcje usuwania metali na zeolitach syntetycznych są reakcjami drugiego rzędu.
- Proces usuwania metali na badanych zeolitach syntetycznych jest najlepiej opisywany izotermą Langmuira, o parametrach:
 - Zn: $x_m = 11,71$, $b = 0,14$
 - Ni: $x_m = 17,48$, $b = 0,09$
 - Pb: $x_m = 8,94$, $b = 20,34$

- Najgorzej na zeolicie syntetycznym usuwa się kadm, dla którego obserwowano zależność liniową adsorpcji: $y=1,0301x - 0,0091$.
- Kadm nie powoduje pogorszenia skuteczności usuwania cynku z roztworu dwuskładnikowego - współczynniki izotermy Langmuira dla cynku są bardzo zbliżone dla układu jedno- i dwuskładnikowego (z kadmem).
- Uzyskane wyniki wskazują, że w procesie usuwania metali zachodzi zarówno sorpcja fizyczna, jak i jonowymienna..
- Wymiana jonowa ma istotne znaczenie w procesie usuwania metali z roztworów wodnych na badanych zeolitach syntetycznych i zachodzi przez cały czas kontaktu zeolitu z roztworem metalu.
- Wraz z upływem czasu oraz przy większych stężeniach usuwanych metali następuje wyczerpywanie się potencjału jonowymiennego i wzrasta udział sorpcji jako procesu decydującego o usunięciu metali z roztworów.
- Wymiana jonowa przebiega znacznie intensywniej w przypadku usuwania jonów kadmu niż cynku.
- Badane zeolity syntetyczne nadają się do wykorzystania w usuwaniu metali ze ścieków galwanicznych.
- Zastosowanie zeolitów syntetycznych umożliwia uzyskanie stężeń poniżej wartości normatywnych dla różnych metali współwystępujących w ściekach.
- Możliwe jest wykorzystanie zużytych zeolitów syntetycznych w celu odzysku z nich cynku, ze skutecznością około 35%.

LITERATURA:

- [1] Achmed S., Chughtai S., Keane M.A.: The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na-Y zeolite, *Separation and Purification Technology* 19 (1998), 57-64.
- [2] Adamski W.: *Modelowanie systemów oczyszczania wód*, PWN, Warszawa 2002, 166-189.
- [3] Adamski W.: *Analiza zjawisk przenoszenia masy w układach adsorpcyjnych oczyszczania wody*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1988, 10-30.
- [4] Akyl S., Aslani M.A.A., Aytas S.: Distribution of uranium on zeolite X and investigation of thermodynamic parameters for this system, *Journal of Alloys and Compounds* 271/273 (1998), 769-773.
- [5] Alvarez-Ayuso E., Garcia-Sanchez A., Querol X.: Purification of metal electroplating waste waters using zeolites, *Water Research* 37 (2003), 4855-4862.
- [6] *American Coal Ash Association*, <http://www. acaa-usa.org>
- [7] Babel S., Kurniawa T.A.: Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materials B97* (2003), 219-243.
- [8] Badillo-Almaraz V., Trocellier P., Davila-Rangel I.: Adsorption of aqueous Zn(II) species on synthetic zeolites, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 210 (2003), 424-428.
- [9] Bakhti A., Derriche Z., Iddou A., Larid M.: A study of the factors controlling the adsorption of Cr(III) on modified montmorillonites, *European Journal of Soil Science* 52 (2001), 683-692.
- [10] Barth-Wirsching U., Höller H., Klammer D., Konrad B.: Synthetic zeolites formed from expanded perlite: type, formation conditions and properties, *Mineral. Petrol* 48 (1993), 275-294.
- [11] Bayat B.: Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes I. The case of nickel (II) and zinc (II), *Journal of Hazardous Materials B95* (2005), 251-273.
- [12] Bayat B.: Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes II. The case of chromium (VI) and cadmium (II), *Journal of Hazardous Materials B95* (2002), 275-290.
- [13] Bayat B.: Combined Removal of Zinc(II) and Cadmium(II) from Aqueous Solutions by Adsorption onto High-calcium Turkish Fly Ash, *Water, Air, and Soil Pollution* 136 (2002), 69-92.
- [14] Bektaş N., Kara S.: Removal of lead from aqueous solutions by natural clinoptylolite: equilibrium and kinetic studies, *Separation and Purification Technology* 39 (2004), 189-200.

- [15] Biskup B., Subotić B.: Removal of Heavy Metal Ions from Solutions Using Zeolites. III. Influence of sodium Ion Concentration in the Liquid Phase on the Kinetics of Exchange Processes Between Cadmium Ions from Solution and Sodium Ions from Zeolite A, *Separation Science and Technology* 39 (2004), 925-940.
- [16] Blanchard G., Maunaye, M. Martin, G.: Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Research* 18 (1984), 1501-1507.
- [17] Bosso S.T., Enzweiler J.: Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite, *Water Research* 36 (2002), 4795-4800.
- [18] *British Zeolite Association*, <http://www.bza.org/zeolites.html>
- [19] Cho H., Oh D., Kim K.: A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash, *Journal of Hazardous Materials B127* (2005), 187-195.
- [20] Chodkowski J. (red.): *Słownik chemiczny*, Wiedza Powszechna, Warszawa, 1995, 374.
- [21] Chodkowski J. (red.): *Słownik chemii praktycznej*, Wydawnictwo „Wiedza Powszechna”, Warszawa, 1992, 13-14.
- [22] Coronas J., Santamaria J.: State-of-the-art in zeolite membrane reactors, *Topics I Catalysis* 29 (2004), 29-44.
- [23] *Crystal-Right™*, http://www.uzdatnianiewody.com/text.pl/crystal_right_tekst.htm
- [24] Curkovic L., Cerjan-Stefanovic S., Filipan T.: Metal Ion Exchange by Natural and Modified Zeolites, *Water Research* 31 (1997), 1379-1382.
- [25] Dal Bosco S. M., Jimenez R.S., Carvalho W.A.: Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite, *Journal of Colloid and Interface Science* 281 (2005) 424-431.
- [26] Dartt C. B., Davis M. E.: Applications of zeolites to fine chemicals synthesis, *Catal Today* 19 (1994), 151-186.
- [27] Donat R., Akdogan A., Erdern E., Cetisli H.: Thermodynamics of Pb^{2+} and Ni^{2+} adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* 286 (2005), 43-52.
- [28] Dyer A., Las T., Zubair M., The use of natural zeolites for radioactive waste treatment: Studies on leaching from zeolite/cement composites, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 243 (2000), 839-841.
- [29] *Encyklopedia multimedialna PWN Geografia*, PWN, Warszawa 1999.
- [30] *EREM- Przedsiębiorstwo Handlowo-Uslugowe*, <http://www.arem.com.pl/zeolity>
- [31] *European Coal Combustion Product Association*, <http://www.ecoba.org>
- [32] Eyde T.H.. Zeolites.: *Miting Engineering* 57 (2005), 61-63.

- [33] Faghihian H., Maragheh M. G., Malekpour A.: Adsorption of radioactive iodide by natural zeolites, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 254 (2002), 545-550.
- [34] Faghihian H., Bowman R.S.: Adsorption of chromate by clinoptylolite exchanged with various metal cations, *Water Research* 39 (2005), 1099-1104.
- [35] Florovit, <http://www.florovit.pl>
- [36] Földesová M., Lukáč P., Dillinger P., Balek V., Svetík S.: Thermochemical properties of chemically modified zeolite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 58 (1999), 671-675.
- [37] Földesová M., Dillinger P., Lukáč P.: Sorption and Desorption of Fe(III) on natural and chemically modified zeolite, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 242 (1999), 227-230.
- [38] Garcia-Sosa I., Solache-Rios M.: Cation- exchange capacities of zeolites A, X, Y, ZSM-5 and Mexican erionite compared with the retention of cobalt and cadmium, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 250 (2001), 205-206.
- [39] Gaspard M., Neveu A., Martin G.: Clinoptylolite in drinking water treatment for NH_4^+ removal, *Water Research* 17 (1983), 270-288.
- [40] Gebremedhin-Haile T., Olgiun M.T., Solache-Rios M.: Removal of Mercury Ions from Mixed Aqueous Metal Solutions by Natural and Modified Zeolitic Minerals, *Water, Air and Soil Pollution* 148 (2003), 179-200.
- [41] Ghobarkar H., Schäfer O., Guth U.: Zeolites- from kitchen to space, *Prog. Solid St. Chem.* 27, (1999), 29-73.
- [42] Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, <http://www.gios.gov.pl>
- [43] Gorte R.J., White D.: Interactions of chemical species with acid sites in zeolites, *Topics in Catalysis* 4 (1997), 57-69.
- [44] Goto Y., Fukushima Y., Ratu P., Imada Y., Kubota Y., Sugi Y., Ogura M., Matsukata M.: Mesoporous Material from Zeolite, *Journal of Porous Materials* 9 (2002), 43-48.
- [45] Gould W.D., Koren D.W., Bedard P., Molnar R., Riveros P.A.: Removal and destruction of ammonia from a uranium plant effluent, *CIM Bulletin* 96 (2003), 72-77.
- [46] Grant D. C., Skriba M. C.: Removal of radioactive contaminants from West Valley waste streams using natural zeolites, *Environmental Progress* 6 (1987), 104-109.
- [47] Gupta V.K., Mohan D., Dharma S., Park K.T.: Removal of chromium (VI) from electroplating industry wastewater using bagasse fly ash - a sugar industry waste material, *The environmentalist* 19 (1999), 129-136.
- [48] Hollman G.G., Steenbruggen G., Jansses-Jurkovičová M.: A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash, *Fuel* 78 (1999), 1225-1230.

- [49] Hui K.S., Chao C.Y.H., Kot S.C.: Removal of mixed heavy metal ions In wastewater by zeolite 4A and residua products from recycled coal fly ash, *Journal of Hazardous Materials B127* (2005), 89-101.
- [50] *Imperial College London*,
<http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/structure.html>
- [51] Inglezakis V.J., Zorpas A.A., Loizidou M.D. Grigoropoulou H.P.: The effect of competitive cations and anions on ion exchange of heavy metals, *Separation and Purification Technology* 46 (2005), 202-207
- [52] Inglezakis V.J., Loizidou M.D., Grigolopoulou H.P.: Ion Exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , and Cr^{3+} on natural clinoptylolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake, *Journal of Colloid and Interface Science* 261 (2003), 49-54.
- [53] Inglezakis V.J., Loizidou M.M., Grigoropoulou H.P.: Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility, *Journal of Colloid and Interface Science* 275 (2004), 570-576.
- [54] Inglezakis V.J.: The concept of "capacity" in zeolite ion-exchange systems, *Journal of Colloid and Interface Science* 281 (2005), 68-79.
- [55] Kabata-Pendias A., Pendias H.: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN, Warszawa, 1993, 126-137, 137-149, 192-209, 306-316.
- [56] Kamenskaya A.N., Mikheev N.B.: Kulyukhin S.A., Rumer I.A., Novichenko V.L., Metal-Containing Zeolites as Sorbents for Localization of Radioiodine an CsI Aerosols from Vapor-Air and Aqueous Phases, *Radiochemistry* 43 (2001), 506-509.
- [57] Karetina I.V., Shubaeva M.A, Dikaya L.F., Khvoshchev S.S., Sorption of Lead(II) from Aqueous Solutions by Synthetic Zeolitem, *Russian Journal of Applied Chemistry* 74 (2001), 400-403.
- [58] *Katalog technologii wykorzystania odpadów, Instytut mechanizacji Budownictwa i Górnictwa Skalnego*, <http://www.imbigs.org.pl/imbigs/cgo/bazy/techkraj/grupa2.htm>.
- [59] Kielcew N.W.: *Podstawy techniki adsorpcyjnej*, WNT, Warszawa, 1980, 34-58.
- [60] Kletskova T., Czerewinski K., Gelbard E., Yip S.: Modeling cation exchange in zeolitic nuclear waste form, *Journal of Computer-Aided Materials Design* 6 (1999), 363-368.
- [61] Koon J. H., Kaufman W. J.: Ammonia removal from municipal wastewaters by ion-exchange, *Journal of Water pollution Control Federation* 47 (1974), 448-464.
- [62] Matis K.A., Zouboulis A.I., Gallios G.P., Erwe T., Blöcher Ch.: Application of flotation for the separation of metal-loaded zeolitem, *Chemosphere* 55 (2004), 65-72.
- [63] Mavrov V., Erwe T., Blöcher C., Chmiel H., Study of new integrated prosses combining adsorption, membrane separation and flotation for heavy metal removal from wastewater, *Desalination* 157 (2003), 97-104.

- [64] Meteš A., Kovačević D., Vujević D., Papić S.: The role of zeolites in wastewater treatment of printing inks, *Water Research* 38 (2004), 3373-3381.
- [65] Miladinovic N., Weatherley L.R., López-Ruiz J.L.: Ammonia Removal from Saline Wastewater by Ion Exchange. *Water, Air, and Soil Pollution* 4 (2004), 169-177.
- [66] Mondale K.D., Parland R.M., Aplan F.F.: The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolite, *Minerals Engineering* 8, 535-548, 1995.
- [67] Moriyama R., Takeda S., Onozaki M., Katayama Y., Shiota K., Fukuda T., Sugihara H., Tani Y.: Large-scale synthesis of artificial zeolite from coal fly ash with a small charge of alkaline solution, *Fuel* 84 (2005), 1455-1461.
- [68] Norma PN-EN 450-1:2005 (U). *Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, wymagania i kryteria zgodności.*
- [69] Onyestyák G., Lónyi F., Valyon J.: A study of the reaction between zeolite H-Ferrite and Cd or Zn metal, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 79 (2005), 561-565.
- [70] Otal E., Vilches L.F., Moreno N., Querol X., Vale J., Fernández-Pereira C.: Application of zeolitised coal fly ashes to the depuration of liquid wastes, *Fuel* 84 (2005), 1440-1446.
- [71] Ouki S.K., Kavannah M.: Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites, *Water Science Technology* 39 (1999) 115-122.
- [72] Ouki S.K., Kavannah M.: Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents, *Water Management & Research* 15 (1997), 383-394.
- [73] Panayotova M.I.: Kinetics and thermodynamics of copper ions from wastewater by use of zeolite, *Waste Management* 21 (2001), 671-676.
- [74] Pawlaczyk-Szpilowa M.: *Biologia i ekologia*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1997, 300-320.
- [75] Payne K. B., Abdel-Fattah T.M.: Adsorption of Divalent Lead Ions by zeolites and Activated Carbon: Effects of pH, Temperature, and Ionic Strength, *Journal of Environmental Science and Health, Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering A.39* (2004), 2275-2291.
- [76] Querol X., Moreno N., Umaña J.C., Alastuey A., Hernández E., López-Soler A., Plana F.: Synthesis zeolites from coal fly ash: an overview, *International Journal of Coal Geology* 50 (2002), 413-423.
- [77] Querol X., Plana F., Alastuey A., Lopez-Soler A.: Synthesis of Na-zeolites from coal fly ash, *Fuel* 8 (1997), 793-799.
- [78] Querol X., Alastuey A., Moreno N., Alvarez-Ayuso E., García-Sánchez A., Cama J., Ayora C., Simón M.: Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash, *Chemosphere* 62 (2006), 171-180.

- [79] Rabo J. A.: Future opportunities in zeolite science and technology, *Applied Catalysis A: General* 229 (2002), 7-10.
- [80] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. Nr 168, poz. 1763).
- [81] Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 3 grudnia 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych w surowcach i materiałach stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego, a także w odpadach przemysłowych stosowanych w budownictwie, oraz kontroli zawartości tych izotopów (Dz.U. Nr 220, poz. 1850).
- [82] Seńczuk W.: *Toksykologia*, PZWL, Warszawa 2002,
- [83] Šeršeň F., Čík G., Havránek E. Preparation and properties of zeolite fertilizer able to slowly release copper, *Chemia i Inżynieria Chemiczna* 10 (2003), 1291-1299.
- [84] Shevade S., Ford R. G.: Use of synthetic zeolites for arsenate removal from pollutant water, *Water Research* 38 (2004) 3197–3204.
- [85] Shibata W., Seff K.: Pb²⁺ exchange isotherms for zeolite Na-X at pH 5, 6, and 7, *Zeolites* 19 (1997), 87-89.
- [86] Shim Y.-S., Rhee S.-W., Lee W.-K.: Comparison of leaching characteristics of heavy metals from bottom and fly ashes In Korea and Japan, *Waste Management* 25 (2005), 473-480.
- [87] *Sprawy Nauki. Biuletyn Ministra Edukacji i Nauki: Zeolity-minerały XXI wieku*, http://www.sprawynauki.waw.pl/?section=articles&art_id=1187
- [88] Starosta V.I., Bobonich F.M., Balog I.S.: Effect of change in sign of the selectivity in the ion-exchange adsorption of cobalt by mordenite and clinoptilolite, *Theoretical and Experimental Chemistry* 37 (2001), 324-306.
- [89] Steenbruggen G., Hollman G.G., The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products, *Journal of Geochemical Exploration* 62 (1998), 305-309.
- [90] Suchecki T.T.: *Zeolity z popiołów lotnych. Otrzymywanie i aplikacje w inżynierii środowiska*, Zakład Narodowy im. Ossolińskich- Wydawnictwo, Wrocław 2005.18-29, 30-49.
- [91] Świdarska-Bróż M.: *Interakcja związków humusowych z wybranymi metalami ciężkimi oraz jej wpływ na usuwanie badanych metali z wody*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1985, 65-70.
- [92] Tanaka H., Matsumura S., Hino R.: Formation process of Na-X zeolites from coal fly ash, *Journal of Materials Science* 39 (2004), 1677-1682.

- [93] Tanaka H., Furusawa S., Hino R.: Synthesis, Characterization, and formation Process of Na-X Zeolite from Coal Fly Ash, *Journal of Materials Synthesis and Processing* 10 (2002), 143-148.
- [94] Tanaka H., Matsumura S., Furusawa S., Hino R.: Conversion of coal fly ash to Na-X zeolites, *Journal of Materials Science Letters* 22 (2003), 323-325.
- [95] Terry P.A.: Characterization of Cr ion exchange with hydrotalcite. *Chemosphere* 57 (2004), 541-546.
- [96] Terzano R., Spagnuolo M., Medici L., Tateo F., Ruggiero P.: Zeolite synthesis from pre-treated coal fly ash in presence of soil as a tool for soil remediation, *Applied Clay Science* 29 (2005), 99-110.
- [97] Thibodeau J.-B., Chabot B., Daneault C., Calcium ion removal by a synthetic zeolite in the manufacture of mechanical grade papers, *Pulp & Paper Kanada*, 106 (2005), 42-45.
- [98] Tomohiro M., Yukihiro N.: A New Antibacterial Agent: Antibacterial Zeolite, *Artificial Organs* 23 (1999) 129-130.
- [99] Torrens F.: Fractal dimension of different structural-type zeolites and of the active sites, *Topics in Catalysis* 18 (2002), 291-297.
- [100] Ustinov E.A., Vashchenko L.A., Polyakov N.S., Statistical modeling of equilibrium adsorption of non-ideal mixtures on zeolites, *Russian Chemical Bulletin, International Editio* 50 (2001), 220-227.
- [101] Venuto P.: Organic catalysis over zeolites: a perspective on reaction paths with micropores, *Microporous Mater* 2 (1994), 297-411.
- [102] Walek T.: *Adsorpcja SO₂ i NO_x na złożu zeolitów syntetycznych otrzymanych z popiołów lotnych, praca doktorska*, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2004.
- [103] Warchoń J.: *Badania procesu usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych na klinoptylolitach karpackich, praca doktorska*, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2003.
- [104] Weitkamp J.: Zeolites and catalysis, *Solid State Ionics* 131 (2000), 175–188.
- [105] Wingefelder U., Novach B., Furrer G., Schulin R., Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite, *Water Research* 39 (2005), 3287-3297.
- [106] Xu J.Z., Zhou Y.L., Chang Q., Qu H.Q.: Study on the factors of affecting the immobilization of heavy metals in fly ash-based geopolymers, *Materials Letters* 60 (2006), 820-822.
- [107] Zamboulis D., Pataroudi S.I., Zouboulis A.I., Matis K.A.: The application of sorptive flotation for the removal of metal ions, *Desalination* 162 (2004) 159-168.

- [108] Zamzow M.J., Eichbaum B. R.. Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites, *Separation Science and Technology* 25 (1990), 1555-1569.
- [109] Zones S.I., Davis M.E.: Zeolite materials: recent discovers and future prospects, *Current Opinion In Solid State & Materials Science* 1 (1996), 107-117.
- [110] Żebrowski A.: *Pomiary radioaktywności materiałów stałych i ciekłych przy użyciu wielokanałowego spektrometru promieniowania gamma*, praca dyplomowa, Wrocław 1993.

SPIS TABEL

<i>Tab. 2.1</i>	<i>Dopuszczalne stężenia kadmu w ściekach z różnych gałęzi przemysłu [80].</i>	<i>11</i>
<i>Tab. 2.2</i>	<i>Dopuszczalne stężenia cynku, niklu i ołowiu w ściekach [80].</i>	<i>11</i>
<i>Tab. 2.3</i>	<i>Właściwości wybranych zeolitów naturalnych.</i>	<i>28</i>
<i>Tab. 2.4</i>	<i>Nazewnictwo i wzory cząsteczkowe zeolitów syntetycznych.</i>	<i>29</i>
<i>Tab. 2.5</i>	<i>Przykłady zeolitów o różnym składzie pierwiastkowym jednostek podstawowych [76].</i>	<i>31</i>
<i>Tab. 2.6</i>	<i>Zdolność jonowymienna różnych zeolitów syntetycznych [76].</i>	<i>32</i>
<i>Tab. 2.7</i>	<i>Porównanie zdolności jonowymiennej dwóch zeolitów naturalnych dla różnych metali [72].</i>	<i>33</i>
<i>Tab. 2.8</i>	<i>Parametry charakteryzujące przykładowy komercyjny zeolit.</i>	<i>39</i>
<i>Tab. 2.9</i>	<i>Parametry pracy dla przykładowego zeolitu komercyjnego.</i>	<i>40</i>
<i>Tab. 2.10</i>	<i>Zróżnicowanie produktów reakcji dla nieznacznie zmienionych warunków syntezy [102].</i>	<i>45</i>
<i>Tab. 2.11</i>	<i>Zmiana składu mineralogicznego popiołu w procesie zeolityzacji [89].</i>	<i>47</i>
<i>Tab. 3.1</i>	<i>Udziały procentowe poszczególnych frakcji w popiele lotnym z Elektrociepłowni Wrocław.</i>	<i>53</i>
<i>Tab. 3.2</i>	<i>Uziarnienie popiołu lotnego z Elektrociepłowni Wrocław.</i>	<i>54</i>
<i>Tab. 3.3</i>	<i>Stężenie naturalnych izotopów radioaktywnych w wyciągu z zeolitu.</i>	<i>69</i>
<i>Tab. 3.4</i>	<i>Wyniki badania kinetyki sedymentacji zawiesiny zeolitów.</i>	<i>72</i>
<i>Tab. 3.5</i>	<i>Skład roztworów wieloskładnikowych do wyznaczenia szeregu preferencyjnego metali.</i>	<i>81</i>
<i>Tab. 3.6</i>	<i>Stężenie pozostałe miedzi w roztworach po kontakcie z zeolitem I i popiołem.</i>	<i>84</i>
<i>Tab. 3.7</i>	<i>Stężenie pozostałe chromu w roztworach po kontakcie z zeolitem I i popiołem.</i>	<i>84</i>
<i>Tab. 3.8</i>	<i>Stężenie pozostałe w roztworach po kontakcie z zeolitem I i popiołem.</i>	<i>84</i>
<i>Tab. 3.9</i>	<i>Stężenie pozostałe niklu w roztworach po kontakcie z zeolitem I i popiołem.</i>	<i>85</i>
<i>Tab. 3.10</i>	<i>Stężenie pozostałe manganu w roztworach po kontakcie z zeolitem I i popiołem.</i>	<i>85</i>
<i>Tab. 3.11</i>	<i>Stężenie pozostałe kadmu w roztworach po kontakcie z zeolitem I i popiołem.</i>	<i>85</i>
<i>Tab. 3.12</i>	<i>Stężenie pozostałe cynku w roztworach po kontakcie z zeolitem I i popiołem.</i>	<i>86</i>
<i>Tab. 3.13</i>	<i>Stężenie pozostałe kobaltu w roztworach po kontakcie z zeolitem I i popiołem.</i>	<i>86</i>
<i>Tab. 3.14</i>	<i>Stężenie pozostałe ołowiu w roztworach po kontakcie z zeolitem I i popiołem.</i>	<i>86</i>

<i>Tab. 3.15 Porównanie stężeń metali pozostałych w roztworach po kontakcie z zeolitem I i II.</i>	87
<i>Tab. 3.16 Szereg preferencyjny metali dla zeolitu I.</i>	87
<i>Tab. 3.17 Przykładowe wartości odczynu próbek przed i po procesie(przy zastosowaniu zeolitu syntetycznego I)</i>	88
<i>Tab. 3.18 Skuteczność usuwania metali na zeolicie I z roztworów wieloskładnikowych o różnej ilości metali występujących w roztworze.</i>	94
<i>Tab. 3.19 Stężenia pozostałe Zn, Cd, Ni oraz Pb, w roztworach po różnych czasach kontaktu z zeolitem.</i>	97
<i>Tab. 3.20 Skuteczność usuwania Zn, Cd, Ni oraz Pb, z roztworów jednoskładnikowych (dawka zeolitu: $1\text{g}/\text{dm}^3$).</i>	101
<i>Tab. 3.21 Kinetyka usuwania Zn i Cd, z roztworów dwuskładnikowych o różnych stężeniach początkowych metali i jednakowej dawce zeolitu ($1\text{g}/\text{dm}^3$).</i>	103
<i>Tab. 3.22 Wyznaczone współrzędne punktów równowagi.</i>	109
<i>Tab. 3.23 Określenie rzędowości reakcji.</i>	112
<i>Tab. 3.24 Określenie rzędowości reakcji w roztworach dwuskładnikowych.</i>	117
<i>Tab. 3.25 Porównanie szybkości reakcji w układzie jedno- i dwuskładnikowym.</i>	118
<i>Tab. 3.26 Wyznaczenie współrzędnych izoterm adsorpcji.</i>	119
<i>Tab. 3.27 Wyznaczenie współrzędnych izoterm adsorpcji dla układu dwuskładnikowego...</i>	122
<i>Tab. 3.28 Wyznaczenie współrzędnych izoterm adsorpcji.</i>	124
<i>Tab. 3.29 Porównanie pojemności zeolitów naturalnych i badanego syntetycznego.</i>	125
<i>Tab. 3.30 Stężenie sodu w wyciągach wodnych popiołu i zeolitu w funkcji czasu...</i>	128
<i>Tab. 3.31 Stężenie sodu w próbkach przy różnym stężeniu początkowym metalu, różnych czasach kontaktu i jednakowej dawce zeolitu ($1\text{g}/\text{dm}^3$).</i>	129
<i>Tab. 3.32 Zmiana stężenia sodu względem zmiany stężenia metalu podlegającego wymianie(cynku), przy różnych czasach kontaktu, różnym stężeniu początkowym metalu i jednakowej dawce zeolitu ($1\text{g}/\text{dm}^3$).</i>	131
<i>Tab. 3.33 Zmiana stężenia sodu względem zmiany stężenia metalu podlegającego wymianie(kadmu), przy różnych czasach kontaktu, różnym stężeniu początkowym metalu i jednakowej dawce zeolitu ($1\text{g}/\text{dm}^3$).</i>	132
<i>Tab. 3.34 Zmiana stężenia sodu względem zmiany stężenia metali podlegających wymianie (Zn+Cd), przy różnych czasach kontaktu, różnym stężeniu początkowym metalu i jednakowej dawce zeolitu ($1\text{g}/\text{dm}^3$).</i>	133
<i>Tab. 3.35 Skład i odczyn testowanych ścieków galwanicznych.</i>	138

<i>Tab. 3.36 Najwyższe dopuszczalne stężenia metali w oczyszczonych ściekach przemysłowych.</i>	138
<i>Tab. 3.37 Pozostałe stężenie cynku w ściekach galwanicznych po kontakcie z zeolitem syntetycznym.....</i>	140
<i>Tab. 3.38 Pozostałe stężenie metali w ściekach galwanicznych po kontakcie z zeolitem syntetycznym.....</i>	140
<i>Tab. 3.39 Badanie skuteczności odzysku cynku w kwasie siarkowym.</i>	143

SPIS RYSUNKÓW

<i>Rys. 1.1 Wykorzystanie popiołów w Europie w 2003 roku [31].</i>	7
<i>Rys. 2.1 Przebieg izotermy adsorpcji Langmuira [2].</i>	17
<i>Rys. 2.2 Typowy przebieg izotermy BET [2].</i>	18
<i>Rys. 2.3 Struktura zeolitów naturalnych: a-zeolit hydrofobowy, b- zeolit hydrofilowy [30].</i>	24
<i>Rys. 2.4 Tetraedry glinu i krzemu w strukturze zeolitów [30].</i>	24
<i>Rys. 2.5 Poliery w strukturach zeolitów [50].</i>	25
<i>Rys. 2.6 Układ przestrzenny: tetraedry, poliedry, cele w zeolitach [18].</i>	26
<i>Rys. 2.7 Przykładowe struktury przestrzenne zeolitów, kolejno od góry: Faujasite lub X lub Y; ZSM-12; ZSM-5 lub Silicate-1; Theta-1 lub ZSM-22 [104].</i>	26
<i>Rys. 2.8 Schemat reakcji wymiany jonowej z udziałem zeolitów.</i>	27
<i>Rys. 2.9 Mineral z grupy zeolitów- natrolit [29].</i>	28
<i>Rys. 2.10 Schemat procesu hydrotermicznej syntezy zeolitów.</i>	44
<i>Rys. 2.11 Cząstka popiołu przed zeolityzacją (a) i po 12 godzinach procesu, w temperaturze 90°C (b) [89].</i>	46
<i>Rys. 3.1 Dyfraktogram ogólny popiołu.</i>	55
<i>Rys. 3.2 Dyfraktogram K₂O w badanym popiele.</i>	55
<i>Rys. 3.3 Dyfraktogram TiO₂ w badanym popiele.</i>	56
<i>Rys. 3.4 Dyfraktogram węgla w badanym popiele.</i>	56
<i>Rys. 3.5 Dyfraktogram P₂O₅ w badanym popiele.</i>	57
<i>Rys. 3.6 Dyfraktogram Mn₃O₄ w badanym popiele.</i>	57
<i>Rys. 3.7 Dyfraktogram CaO w badanym popiele.</i>	58
<i>Rys. 3.8 Dyfraktogram MgO w badanym popiele.</i>	58
<i>Rys. 3.9 Dyfraktogram Fe₂O₃ w badanym popiele.</i>	59
<i>Rys. 3.10 Dyfraktogram Al₂O₃ w badanym popiele.</i>	59
<i>Rys. 3.11 Dyfraktogram SiO₂ w badanym popiele.</i>	60
<i>Rys. 3.12 Próbną instalacją z ultratermostatem.</i>	63
<i>Rys. 3.13 Dyfraktogram mulitu i sylimanitu w syntezowanym materiale.</i>	66
<i>Rys. 3.14 Dyfraktogram kwarcu w syntezowanym materiale.</i>	66
<i>Rys. 3.15 Dyfraktogram Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO w syntezowanym materiale.</i>	67
<i>Rys. 3.16 Dyfraktogram Mn₃O₄, P₂O₅, TiO₂, C w syntezowanym materiale.</i>	67
<i>Rys. 3.17 Dyfraktogram porównujący skład popiołu i syntezowanego zeolitu.</i>	68
<i>Rys. 3.18 Widmo izotopów promieniotwórczych zeolitu.</i>	70

Rys. 3.19	Widmo izotopów promieniotwórczych wyciągu wodnego zeolitu.	70
Rys. 3.20	Izoterma BET dla syntezowanego zeolitu.	73
Rys. 3.21	Wykres BET dla syntezowanego zeolitu.	74
Rys. 3.22	Wykres t dla próbki syntezowanego zeolitu.	75
Rys. 3.23	Rozkład średnic mikroporów.	76
Rys. 3.24	Zdjęcia mikroskopowe powierzchni popiołów(A, B, C) oraz syntezowanych zeolitów (D, E, F) w powiększeniu 60x.	78
Rys. 3.25	Zdjęcia SEM powierzchni syntezowanych zeolitów, w powiększeniach: A: x1000, B: x1200, C: x2500, D: x4500, E: x7000, F: x10000.	79
Rys. 3.26	Podatność miedzi na usuwanie przy zastosowaniu popiołu i zeolitu.	88
Rys. 3.27	Podatność chromu na usuwanie przy zastosowaniu popiołu i zeolitu.	89
Rys. 3.28	Podatność rtęci na usuwanie przy zastosowaniu popiołu i zeolitu.	89
Rys. 3.29	Podatność niklu na usuwanie przy zastosowaniu popiołu i zeolitu.	89
Rys. 3.30	Podatność manganu na usuwanie przy zastosowaniu popiołu i zeolitu.	90
Rys. 3.31	Podatność kadmu na usuwanie przy zastosowaniu popiołu i zeolitu.	90
Rys. 3.32	Podatność cynku na usuwanie przy zastosowaniu popiołu i zeolitu.	90
Rys. 3.33	Podatność kobaltu na usuwanie przy zastosowaniu popiołu i zeolitu.	91
Rys. 3.34	Podatność ołowiu na usuwanie przy zastosowaniu popiołu i zeolitu.	91
Rys. 3.35	Porównanie skuteczności usuwania metali na zeolitach I, II oraz na popiele lotnym.	91
Rys. 3.36	Krzywa kinetyczna usuwania Zn.	98
Rys. 3.37	Krzywa kinetyczna usuwania Cd.	99
Rys. 3.38	Krzywa kinetyczna usuwania Ni.	99
Rys. 3.39	Krzywa kinetyczna usuwania Pb.	100
Rys. 3.40	Wyznaczenie stężenia równowagowego metodą algebraiczną.	106
Rys. 3.41	Przykładowe obliczenia stężenia równowagowego.	107
Rys. 3.42	Graficzna ilustracja przykładowego obliczenia stężenia równowagowego.	108
Rys. 3.43	Wykresy do wyznaczenia rzędowości reakcji	114
Rys. 3.44	Zależność współczynnika szybkości reakcji $K = f(Co)$ dla cynku.	115
Rys. 3.45	Zależność współczynnika szybkości reakcji $K = f(Co)$ dla kadmu.	115
Rys. 3.46	Zależność współczynnika szybkości reakcji $K = f(Co)$ dla niklu.	115
Rys. 3.47	Zależność współczynnika szybkości reakcji $K = f(Co)$ dla ołowiu.	116
Rys. 3.48	Zależność współczynnika szybkości reakcji $K = f(Co)$ dla cynku i kadmu w układzie dwuskładnikowym.	118

<i>Rys. 3.49 Izoterma adsorpcji cynku.</i>	120
<i>Rys. 3.50 Izoterma adsorpcji kadmu.</i>	121
<i>Rys. 3.51 Izoterma adsorpcji niklu.</i>	121
<i>Rys. 3.52 Izoterma adsorpcji ołowiu.</i>	122
<i>Rys. 3.53 Izoterma adsorpcji cynku (roztwór dwuskładnikowy).</i>	123
<i>Rys. 3.54 Izoterma adsorpcji kadmu (roztwór dwuskładnikowy).</i>	123
<i>Rys. 3.55 Zmiana stężenia sodu w wyciągu wodnym zeolitu i roztworach cynku o różnych stężeniach początkowych.</i>	134
<i>Rys. 3.56 Zmiana stężenia sodu w wyciągu wodnym zeolitu i roztworach kadmu o różnych stężeniach początkowych.</i>	134
<i>Rys. 3.57 Zmiana stężenia sodu w wyciągu wodnym zeolitu i roztworach cynk+kadm o różnych stężeniach początkowych.</i>	135
<i>Rys. 3.58 Przebieg zmiany stężenia sodu względem zmiany stężenia cynku w czasie dla różnych stężeń początkowych.</i>	135
<i>Rys. 3.59 Przebieg zmiany stężenia sodu względem zmiany stężenia kadmu w czasie dla różnych stężeń początkowych.</i>	136
<i>Rys. 3.60 Przebieg zmiany stężenia sodu względem zmiany stężenia cynku i kadmu w czasie dla różnych stężeń początkowych.</i>	136