

Use of chitosan-modified fly ashes and zeolites for removal of heavy metal ions

Zastosowanie popiołów lotnych i zeolitów modyfikowanych chitozanem do usuwania jonów metali ciężkich

DOI: 10.15199/62.2017.1.12

Five fly ashes and 4 zeolites optionally modified with chitosan were used for removing Cu(II) ions by sorption from their aq. solns. at pH 3–5. The modification resulted in improving the sorption capacity of the sorbents.

Zeolity modyfikowane za pomocą chitozanu zastosowano do usuwania jonów Cu(II). Omówiono wpływ czasu kontaktu faz, stężenia, pH i wielkości próbki, a także rodzaju zeolitu na efektywność procesu sorpcji. Jak wykazano zastosowanie popiołów lotnych w syntezie zeolitów i wykorzystanie zeolitów syntetycznych w oczyszczaniu ścieków ma uzasadnienie ekonomiczne oraz duże znaczenie dla ochrony środowiska.

Zeolity (grec. zéo ‘wrzeć’, lithos ‘kamień’) są porowatymi, uwodnionymi glinokrzemianami o wzorze ogólnym $M_{x/n}[(AlO_2)_xSiO_2] \cdot zH_2O$, w którym $M_{x/n}$ oznacza kationy ulegające wymianie, a jednostka $[(AlO_2)_xSiO_2]$ stanowi szkielet zeolitu. Trójwymiarowa, krystaliczna sieć zeolitów składa się z tetraedrów SiO_4 i AlO_4 połączonych ze sobą wierzchołkami, przy czym ładunek wypadkowy sieci jest ujemny i kompensowany kationami Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Sr(II) lub Ba(II), w zależności od typu zeolitu. Tetraedry zwane pierwotnymi jednostkami budowy są ze sobą połączone narożami poprzez atomy

tleny (T-O-T), tworząc pierścienie wielocłonowe nazwane wtórnymi jednostkami budowy¹⁻³). Ważną cechą charakteryzującą zarówno zeolity syntetyczne, jak i naturalne jest stosunek Si/Al w szkielecie krystalicznym. Determinuje on nie tylko typ mineralogiczny zeolitu, wielkość kanałów i komór, ale również wpływa na ich zdolności jonowymiennie oraz właściwości hydrofilowo-hydrofobowe. Ze względu na stosunek krzemu do glinu zeolity naturalne i syntetyczne można podzielić na niskokrzemowe Si/Al 1,0–1,5 (zeolity typu A, X), średniokrzemowe Si/Al 2–5 (zeolity typu X, Y) oraz wysokokrzemowe Si/Al 10–100 (zeolity typu ZSM-5)^{4, 5}). Najczęściej otrzymywanymi w skali przemysłowej syntetycznymi zeolitami są struktury typu A, X, Y oraz ZSM-5. Niektóre z nich nie mają swoich odpowiedników w grupie zeolitów naturalnych (np. A i ZSM-5). Różnice w strukturze zeolitów przedstawiono w tabeli 1. W przypadku zeolitu typu A kanały z reguły mają rozmiar 0,4 nm i są mniejsze niż dla zeolitów typu X, dla których wynoszą 0,74 nm. Zgodnie z klasyfikacją amerykańską w zależności od jonów kompensacyjnych wyróżnia się zeolity typu 3A, o średnicy kanałów mniejszej niż 0,38 nm (odmiana sodowo-potasowa), 4A, o średnicy kanałów mniejszej niż 0,4 nm (odmiana sodowa), 5A, o średnicy kanałów mniejszej niż 0,45 nm (odmiana wapniowa). Zeolit syntetyczny Na-X oprócz dużej średnicy kanałów charakteryzuje się dużą zawartością kationów sodu⁶).

Dzięki obecności w strukturze zeolitów kanałów jedno-, dwu- lub trójwymiarowych, zarówno ekwiwalentnych (o stałych parametrach tak jak w zeolitych typu X i Y), jak i nieekwiwalentnych (NaP), oraz komór możliwa jest adsorpcja wielu związków zarówno nieorganicznych, jak i organicznych. Szczególnie w przypadku usuwania cząste-



Dr hab. Dorota KOŁODYŃSKA, prof. UMCS, w roku 1995 ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Jest prodziekanem Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej ds. dydaktyki i pracownikiem Zakładu Chemii Nieorganicznej tej uczelni. Specjalność – chromatografia jonowymienna pierwiastków d- i f-elektronowych, metody separacji związków nieorganicznych, chemia czynników kompleksujących nowej generacji oraz ochrona środowiska.

* Autor do korespondencji:



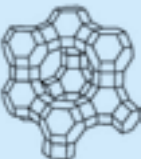

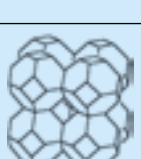
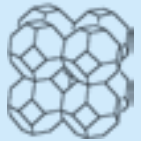
Zakład Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin, tel.: (81) 537-57-70, fax: (81), e-mail: kolodyn@poczta.onet.pl



Mgr Marzena GĘCA w roku 2007 ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej. Od 2004 r. pracuje w Zakładzie Chemii Nieorganicznej tego Wydziału. Specjalność – ochrona środowiska, metody rozdzielania związków nieorganicznych, usuwanie jonów metali z wód i ścieków.

Table 1. Characteristics of zeolites

Tabela 1. Charakterystyka zeolitów

Typ zeolitu	Wzór	Opis	Budowa
A	$\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 20-30\text{H}_2\text{O}$	pojedynczy kubooktaedr, o 6 charakterystycznych płaszczyznach ośmiobocznych, składa się 12 czworościanów SiO_4 , 12 czworościanów AlO_4 i odpowiedniej liczby kationów metali; tworzy on komorę sodalitową (β -komorę); osiem kubooktaedrów połączonych jest za pośrednictwem 4-członowych pierścieni i zamyka pomiędzy sobą sferyczną przestrzeń (super-komorę, α -komorę), do której prowadzą 8-członowe okna	
X	$\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106} \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	pojedynczy kubooktaedr składa się z 14 czworościanów SiO_4 i 10 czworościanów AlO_4 oraz odpowiedniej liczby kationów metali, każdy kubooktaedr łączy się z 4 innymi za pośrednictwem 6-członowych pierścieni; 8 połączonych w taki sposób kubooktaedrów zamyka sferyczną przestrzeń o czterech 12-członowych oknach	
Y	$\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136} \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	wykazuje podobną strukturę, przy czym zawiera większą liczbę SiO_4 , co czyni go odporniejszym na działanie temperatury, przegrzanej pary wodnej oraz kwasów i zasad; zeolit Na-X charakteryzuje się budową krystaliczną i składa się z kostkowych, oktaedrycznych kryształów o rozmiarze 1–2 μm , często połączonych ze sobą	
ZSM-5 (Zeolite Socony-Mobil)		zeolit wysokokrzemowy Si/Al = 6–50, o typie pentasilu, ma proste eliptyczne kanały połączone zygzakowymi kanałami o kształcie prawie kolistym	
P(B)		syntetyczny analog gismondynu (GIS); charakteryzuje się dwuwymiarowym systemem kanałów; mniejszy rozmiar porów zeolitu P (0,29 nm) w porównaniu z zeolitem FAU (0,74 nm), wpływa na jego zastosowanie w separacji małych cząsteczek; zeolit typu Na-P tworzy lamelarne agregaty o długości 2–3 μm	
Sodalit	$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$	kubooktaedry sodalitowe połączone są ze sobą bezpośrednio ścianami kwadratowymi; każdy kubooktaedr składa się z 24 jonów (Si, Al) powiązanych w wierzchołkach z 36 anionami tlenu i zawiera 8 heksagonalnych i 6 kwadratowych powierzchni czołowych; sodalit charakteryzuje się kulistymi formami w formie rozetek o średnicy 2–3 μm	

czek organicznych o dużych rozmiarach (barwniki, pestycydy) ważny jest wejściowy rozmiar kanałów w mineralu zeolitym. Zeolity wąskoporowate typu A i średnioporowate, zawierające pierścienie 10-członowe, np. ZSM-5, stosuje się w procesach usuwania cząsteczek o małych rozmiarach, zaś szerokoporowate zeolity typu X i Y, zawierające pierścienie 12-członowe, do usuwania większych cząsteczek. Jak wynika z danych literaturowych pojemność jonowymienna dla zeolitu Na-X wynosi 1,8 mval/g, Na-P1 0,72 mval/g, a zeolitu S 0,56 mval/g. Zeolity są adsorbentami mikroporowatymi. Posiadają jednorodne pory o wymiarach wynikających z budowy komórki elementarnej. Syntetyczne zeolity mają kanały różnych rozmiarów, w zależności od typu zeolitu. Różnice w rozmiarach kanałów wpływają na ich selektywność. Cząstki o wymiarach mniejszych niż rozmiar kanałów są selektywnie pochłaniane przez fazę zeolitu, a te o rozmiarach większych wykluczane. Podobnie wymiana jonów kompensacyjnych powoduje zmniejszenie bądź zwiększenie wymiarów „okien” wejściowych, np. wymiana jonów Na(I) na jony Ca(II) powoduje zwiększenie efektywnej średnicy porów zeolitu, zatem do kanałów zeolitu mogą dyfundować cząsteczki o większych rozmiarach. Wymiana jonów

Na(I) na jony K(I) prowadzi do zmniejszenia wymiarów porów, co umożliwia adsorpcję tylko małych cząsteczek.

Na podstawie widm w podczerwieni można rozróżnić typy zeolitów. W przypadku zeolitów typu Y występują dwa typy drgania wewnętrzne w tetraedrach, które są „nieczułe strukturalnie” i drgania zewnętrzne „czułe strukturalnie”^{7, 8}. Zeolity typu X i Y różnią się między sobą stosunkiem molowym Si/Al. Wraz ze wzrostem zawartości jonów glinu położenie poszczególnych pasm absorpcji ulega przesunięciu w kierunku mniejszych liczb falowych. Widma w podczerwieni dostarczają również informacji dotyczących wpływu kationów metali przejściowych wprowadzonych w wyniku wymiany jonów sodowych na wielkość destrukcji szkieletu zeolitu^{9, 10}. Zakresy pasm drgań wewnątrz i zewnątrz tetraedrów zestawiono w tabeli 2.

Zeolity oprócz procesów adsorpcyjnych znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach życia. W rolnictwie są stosowane jako dodatki paszowe i nawozowe, jako czynniki kondycjonujące glebę, magazynujące wodę i umożliwiające roślinom jej stopniowe pobieranie w niezbędnych ilościach. Ponadto, wykorzystuje się je w zapobieganiu eutrofizacji wód, do aeracji kultur rybnych tlenem uzyska-



Dr inż. Małgorzata FRANUS w roku 1998 ukończyła studia na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie. Pracuje na stanowisku adiunkta w Katedrze Geotechniki w Wydziale Budownictwa i Architektury Politechniki Lubelskiej. Specjalność – badania dotyczące modyfikacji właściwości powierzchniowych i utylizacji przepracowanych sorbentów mineralnych.



Dr hab. inż. Wojciech FRANUS, prof. PL w roku 1996 ukończył studia na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie o specjalności mineralogia stosowana. Pracuje na stanowisku profesora w Katedrze Geotechniki na Wydziale Budownictwa i Architektury Politechniki Lubelskiej. Specjalność – badania zeolitów naturalnych i syntetycznych w aspekcie stosowania ich w technologiach usuwania zanieczyszczeń ze środowiska, produkcji materiałów budowlanych i rolnictwie.

Table 2. Band ranges for FTIR studies of fly ashes and zeolites before and after modification

Tabela 2. Zakresy pasm dla badań FTIR popiołów lotnych i zeolitów przed i po modyfikacji

Typ drgań	Zeolity	
	połączenia wewnętrzne tetraedrowe, zakresy pasm, cm ⁻¹	połączenia zewnętrzne, zakresy pasm, cm ⁻¹
Asymetryczne rozciągające Si–O–Si, Si–O–Al	1250–950	1085–1009
Symetryczne rozciągające Si–O–Si	797–776	–
Symetryczne rozciągające	720–650	820–750
Symetryczne rozciągające	562–550	–
Zginające Si–O–Si, Si–O–Al	469–457	–
Okna	420–300	–
Podwójne pierścienie	–	650–500
Zeolity i popioły modyfikowane chitozaniem		
Rozciągające –OH –NH ₂	3353	
Rozciągające –CH	2867	
Zginające –NH ₂	1647 i 1583	
Rozciągające –C–O	1418 i 1314	
Rozciągające –C–N	1372	
Szkieletowe –C–O	1063 i 1025	

nym przez separację z powietrza. Są także nośnikami katalizatorów używanych m.in. w przemyśle petrochemicznym. Wykorzystywane są jako składniki detergentów do prania. W przemyśle budowlanym zwiększają wytrzymałości betonu, zwiększają odporność na mróz oraz inne czynniki pogodowe, zwiększają wytrzymałości na zginanie i ściskanie, podnoszą odporność na działanie siarczanów, zwiększają właściwości stabilizujące, a także obniżają nasiąkliwość. Ponadto, jednym z ważnych kierunków ich zastosowań, szczególnie w odniesieniu do procesów odsiarczania spalin, jest także ograniczenie emisji tlenków siarki, azotu, węgla, siarkowodoru, par rtęci oraz usuwanie azotu amonowego, azotanów(V, III), fosforanów(V), wodoru oraz węglowodorów^{11, 12}. Zeolity stosuje się w oczyszczaniu wód kopalnianych z ²²⁶Ra i ²²⁸Ra¹³. Niektóre zeolity cechuje wysoka selektywność jonowymienna względem ¹³⁷Cs i ⁹⁰Sr.

Jedną z metod otrzymywania zeolitów jest konwersja hydrotermalna. Proces ten przeprowadzony w kontrolowanych warunkach temperatury, przy zachowaniu odpowiedniego stężenia reagentów i czasu reakcji jest efektywną metodą otrzymywania selektywnych sorbentów¹⁴. Otrzymane w tym procesie zeolity po procesie modyfikacji mogą pełnić funkcję sorbentów nie tylko jonów metali ciężkich, ale i innych substancji szkodliwych. Dodatkowo mogą być wielokrotnie regenerowane.

Jak wynika z danych literaturowych¹⁵) popioły lotne mogą być z powodzeniem wykorzystywane jako substancje wyjściowe do produkcji zeolitów, a otrzymane z nich materiały łatwo można poddać różnego typu modyfikacjom, co stwarza możliwość ich zastosowania jako sorbentów i katalizatorów^{7, 8, 13, 14}). Jedną z możliwości jest modyfikacja zeolitów chitozaniem. Adsorpcja jonów metali na chitozanie może zachodzić zgodnie z różnymi mechanizmami. Rozróżnić tu można proces wymiany tych jonów z protonami pochodzącymi z grup aminowych, wymianę anionów na anion metali, może też przebiegać proces koordynacji z udziałem grup aminowych chitozanu czy reakcje z grupami hydroksylowymi chitozanu^{16, 17}). Natura tych oddziaływań zależy od wielu parametrów związanych zarówno z sorbentem, jak i chemizmem danego jonu metalu. Kinetyka sorpcji jest procesem wieloetapowym. W pierwszym etapie związanym z dyfuzją zewnętrzną substraty dyfundują z fazy ciekłej do zewnętrznej powierzchni złoża. Kolejno zachodzi dyfuzja

w porach adsorbentu i dyfuzja na powierzchni jonitu lub przebiega reakcja chemiczna. Równocześnie mogą występować procesy odwrotne, takie jak desorpcja, dyfuzja związku w porach jonitu w kierunku zewnętrznej powierzchni oraz przechodzenie substratu z powierzchni jonitu do fazy ciekłej. Najczęściej szybkość procesu opisuje się etapem najwolniejszym.

Zasadniczym celem pracy było zbadanie możliwości otrzymywania różnego typu sorbentów zeolitowych na bazie popiołów lotnych, opisanie ich właściwości fizykochemicznych, opracowanie metod modyfikacji właściwości sorpcyjnych za pomocą modyfikatorów chitozanowych, a także poznanie mechanizmów sorpcji jonów metali ciężkich na przykładzie jonów Cu(II). Dodatkowo określono niektóre z parametrów wpływających na efektywność tego procesu.

Część doświadczalna

Materiały

Do syntezy materiału zeolitowego wykorzystano popioły lotne klasy F, uzyskane w wyniku spalania węgla kamiennego pochodzącego z Elektrowni Koźminec SA, zdefiniowane wg normy branżowej BN-79/6722-09. Próbkę te oznaczono FA1000–FA1004 i FA2000–FA2006. Zeolity otrzymano w wyniku reakcji tych popiołów z NaOH. Były to zeolity Na-X, Na-A, Na-P1 oraz sodalit (S) (w tekście zastosowano również szczegółowe oznaczenia zeolitu, podając numer próbki popiołu z której otrzymano dany zeolit, np. 2006Na-X). Zostały one otrzymane na linii do syntezy zeolitów w skali ćwierćtechnicznej (Katedra Geotechniki, Wydział Budownictwa i Architektury Politechniki Lubelskiej). Uzyskanie zeolitów było możliwe dzięki sterowaniu procesem syntezy i dobraniu odpowiednich warunków reakcji (stężenie NaOH, czas reakcji, temperatura). Chitozan w formie płatków o stopniu deacetylacji powyżej 75% pochodził z firmy Sigma-Aldrich. Wszystkie stosowane odczynniki, o czystości analitycznej, pochodziły z firmy Avantor Performance Materials Poland SA.

Roztwory modelowe jonów Cu(II) sporządzono z CuCl₂·2H₂O, prod. Avantar Performance Materials Poland SA.

Metodyka badań

Zeolity modyfikowano za pomocą roztworów chitozanu z wykorzystaniem metody hydrotermalnej. Roztwór modyfikatorów chitozanowych o stężeniu 0,5 g/dm³ otrzymano przez rozpuszczenie polimeru w 1-, 3-, 6-, 7- i 12-proc. roztworze kwasu odpowiednio mrówkowego, octowego, glikolowego, winowego, cytrynowego i szczawiowego przy intensywnym mieszaniu (1000 rpm) z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego w czasie 24 h w temperaturze pokojowej. Każdy z roztworów scharakteryzowano poprzez pomiar pH, przewodnictwa, gęstości i lepkości. W celu pomiaru pH i przewodnictwa posłużono się zestawem analityczno-pomiarowym firmy Metrohm. Pomiar gęstości badanych modyfikatorów wykonano przy użyciu piknomietru. W tym celu piknometr dokładnie umyto i wysuszone, a następnie zważono. Po napełnieniu wodą destylowaną zamknięto korkiem i ponownie zważono. Następnie piknometr napełniono badanymi roztworami modyfikatorów chitozanowych i zważono. Pomiar lepkości wykonano wiskozymetrem Brookfield (model DVIII). Ostatecznie do dalszych badań wytypowano modyfikator chitozanowy w kwasie glikolowym.

Charakterystyka popiołów lotnych

Ze względu na fakt, że właściwości fizykochemiczne popiołów jako wyjściowych materiałów do syntezy zeolitów są bardzo istotne (od nich zależy celowość prowadzenia modyfikacji popiołu i procesu syntezy) w pierwszym etapie scharakteryzowano ich gęstości (rzeczywistą, pozorną, grawimetryczną), porowatość, skład granulometryczny oraz pojemność sorpcyjną. Gęstość wyznaczono metodą hydrostatycznego ważenia w wodzie. Uziarnienie popiołu (skład granulometryczny) określa się procentową zawartością poszczególnych frakcji w stosunku do masy całej próbki. Pomiar uziarnienia materiałów użytych do badań przeprowadzono metodą dyfrakcji laserowej w aparacie Malvern Mastersizer 2000. Próbkę przed pomiarem dwukrotnie poddawano działaniu ultradźwięków o mocy 300 W.

Miarą zdolności adsorpcyjnej sorbentu jest jego pojemność sorpcyjna określana jako ilość substancji zaadsorbowanej na jednostkę masy adsorbentu. Zależy ona od powierzchni właściwej i może być zwiększona w procesie aktywacji. Ponadto otrzymane popioły poddano procesowi wstępnej aktywacji w magnetywodzie. W celu określenia właściwości fizykochemicznych badanych materiałów wykonano analizę makroskopową. Uzyskane fotografie pozwoliły na ocenę barwy, konsystencji oraz uziarnienia poszczególnych próbek. Popioły ze spalania węgla brunatnego były szare i w porównaniu z popiołem ze spalania węgla kamiennego nieco jaśniejsze. Stwierdzono, że cechują się one drobniejszym uziarnieniem. Makrofotografie popiołu lotnego FA2006, zeolitu S i zeolitu S modyfikowanego chitozaniem S-CS zestawiono na rys. 1.



Fig. 1. Macroscopic analysis of fly ash FA2006, sodalite S and sodalite modified by chitosan S-CS

Rys. 1. Makrofotografie popiołu lotnego FA2006, sodalitu S i sodalitu modyfikowanego chitozaniem S-CS

Charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych sorbentów

W celu wyznaczenia podstawowych parametrów fizykochemicznych zastosowano: niskotemperaturową adsorpcję/desorpcję azotu (ocena parametrów struktury porowatej: powierzchni właściwej, objętości, rozkładu oraz rozmiaru porów na podstawie ogólnie przyjętych równań BET, BJH, Harkinsa i Jury, Halseya oraz Dubinina i Raduszkiewicza), dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego XRD (analiza fazowa przy użyciu elektronicznej bazy danych ICDD *International Centre for Diffraction Data*), skaningową mikroskopię elektronową SEM w połączeniu z detektorem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (ocena morfologii powierzchni, składu chemicznego i mineralnego), spektroskopię w podczerwieni z transformatą Fouriera techniką spektroskopii osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni, FTIR-ATR (ocena obecności charakterystycznych ugrupowań, np. heterogenicznych grup hydroksylowych) oraz analizę termogravimetryczną TGA (interpretacja fazowych przemian zachodzących w próbkach adsorbentów w funkcji temperatury).

Oznaczenia parametrów teksturalnych wykonano aparatem ASAP 2420 (Micromeritics) na podstawie przebiegu izoterm adsorpcji/desorpcji azotu w temp. -195°C . Próbkę odgazowano w kontrolowanych warunkach ciśnienia i temperatury. Powierzchnię właściwą (S_{BET}) obliczono, korzystając z teorii wielowarstwowej adsorpcji Braunauera, Emmetta i Tellera (BET) dla wartości p/p_0 w zakresie 0,06–0,3. Objętość porów (V_p) obliczono z objętości zaadsorbowanego azotu pod ciśnieniem p/p_0 równym 0,98.

W celu identyfikacji faz krystalicznych występujących w próbkach materiałów zeolitowych zastosowano metodę XRD. Pozwoliła ona także na oznaczenie zmian stopnia krystaliczności po procesie modyfikacji. Badania dyfrakcyjne metodą proszkową dla kąta 2θ w zakresie $5\text{--}45^{\circ}$ wykonano, stosując dyfraktometr rentgenowski PANalytical X'pert APD z goniometrem PW 3020 i lampą Cu oraz monochromatorem grafitowym. W obróbce danych opierano się na bazie JCPDS-ICDD. Otrzymane z popiołów lotnych zeolity należały do grupy faujasytu Na-X, gismondytu Na-P1, tschernichitu Na-A oraz sodalitu S.

Charakterystykę morfologii i składu pierwiastkowego przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego SEM/EDX FEI Quanta 3D FEG w trybie niskiej próżni po uprzednim napyleniu preparatów warstwą przewodzącą.

Widma absorpcyjne w podczerwieni zarejestrowano dla preparatów przy użyciu spektrometru Carry 60 w zakresie $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, z rozdzielczością 2 cm^{-1} . Zastosowanie przystawki ATR z kryształem diamentowym i kłamarą dociskową umożliwiło rejestrowanie widm próbek bez wstępnego ich przygotowywania.

Pomiary termogravimetryczne przeprowadzono za pomocą aparatu TA Instruments Q50 TGA. Próbkę ogrzewano ze stałą prędkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ w zakresie temp. $25\text{--}500^{\circ}\text{C}$ w atmosferze azotu.

Modyfikacja otrzymanych sorbentów

Modyfikację powierzchni próbek zeolitowych Na-X, Na-A, Na-P1 oraz S prowadzono także za pomocą roztworów HCl, NaCl oraz CaCl_2 .

Charakterystyka kinetyczna i adsorpcyjna otrzymanych sorbentów

Badania kinetyczne i adsorpcyjne oraz wyznaczenie efektywności procesu adsorpcji jonów Cu(II) z roztworów modelowych prowadzono w warunkach statycznych *batch*. Dokonano także dopasowania danych eksperymentalnych do modeli matematycznych opisujących proces adsorpcji, tj. równań kinetycznych pseudopierwszego i pseudodrugiego rzędu, modeli dyfuzji międzycząstkowej Webera i Morrisa i równań izoterm adsorpcji Langmuira i Freundlicha oraz Dubinina i Raduszkiewicza. Uzyskane dane pozwoliły na wyjaśnienie i porównanie mechanizmu adsorpcji jonów Cu(II) na badanych zeolitach Na-X, Na-A, Na-P1 i S.

Do ustalenia mechanizmu procesu sorpcji jonów metali oraz wyznaczenia czynników limitujących ich szybkość wykorzystano równanie kinetyczne Lagergrena¹⁸⁾, którego postać różniczkowa przedstawiona jest równaniem (1):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

w którym q_t oznacza pojemność sorpcyjną w warunkach nierównowagowych, mg/g, q_e pojemność sorpcyjną w stanie równowagi, mg/g, przy czym $q_e = q_t$ dla $t \rightarrow \infty$, a k_1 oznacza stałą szybkości reakcji wyznaczoną z równania pseudopierwszego rzędu (stała Lagergrena). Innym powszechnie stosowanym równaniem do opisu adsorpcji na granicy faz ciało stałe-roztwór jest równanie pseudodrugiego rzędu. Opisuje ono szybkość procesu adsorpcji w odniesieniu do różnicy między równowagową i zaadsorbowaną w danym czasie ilością adsorbentu. Równanie to zostało rozpropagowane przez McKaya i Ho¹⁹⁾. Postać różniczkową tego równanie opisuje wyrażenie (2):

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

w którym k_2 oznacza stałą szybkości reakcji wyznaczoną z równania pseudodrugiego rzędu.

Rozwiązanie tych równań względem q_t dla warunków brzegowych (dla $t = 0$ $t = t$ i $q_t = 0$ $q_t = q_t$) przyjmuje postać służącą do przeprowadzenia regresji liniowej uzyskanych danych eksperymentalnych. Ze współczynnika kierunkowego wykresu $\log(q_e - q_t)$ w funkcji t obliczono stałą szybkości reakcji, przy czym $k_1 = -2,303 \times$ współczynnik kierunkowy prostej. Z punktu przecięcia wykresu z osią rzędnych można było obliczyć pojemność sorpcyjną, gdyż $q_{e,\text{calc}} = 10^{\text{punkt przecięcia}}$. Dla równania pseudodrugiego rzędu wyznaczony współczynnik kierunkowy prostej t/q_t w funkcji t pozwalał na obliczenie pojemności sorpcyjnej ($q_{e,\text{calc}} = 1/\text{współczynnik kierunkowy prostej}$), a z punktu przecięcia wyznaczono stałą szybkości k_2 ($k_2 = (\text{współczynnik kierunkowy prostej})^2/\text{punkt przecięcia}$).

Wpływ czasu kontaktu faz na sorpcję jonów Cu(II) dla badanych sorbentów zbadano w zależności od ich typu, pH, zmiany stężenia i składu mieszaniny.

Wyniki badań

Głównym składnikiem popiołów użytych do syntez zeolitów było szklisko glinokrzemianowe (>60% mas.) stanowiące fazę amorficzną oraz mullit (<30% mas.), kwarc (<8%), magnetyt i hematyt jako fazy krystaliczne. Podstawowymi składnikami chemicznymi popiołów były glin oznaczony jako Al_2O_3 (27,5%) i krzem jako SiO_2 (49,7%), stanowiące sumarycznie 77,2%. W stosunkowo dużych ilościach

występowało żelazo oznaczone jako Fe_2O_3 (5,93%), wapń jako CaO (4,59%), magnez jako MgO (3,09%), potas jako K_2O (2,98%), tytan jako TiO_2 (1,2%) i siarka jako SO_3 (1%).

Popiół lotny uziarnieniem odpowiadał pyłom o zawartości ziaren o wymiarach mniejszych niż 0,005 mm (39,39%) i większym niż 0,25 mm (0,02%). Rozkład wielkości ziaren badanych zeolitów był modalny z maksimum przy 25 μm . Zeolity te należało określić jako pył ze względu na fakt, że ich cząstki przechodziły przez sito o wielkości oczek 0,063 mm. Powierzchnia właściwa Na-X, Na-A, Na-P1 oraz S wynosiła odpowiednio 218, 17, 98 i 94 m^2/g . Największą powierzchnią właściwą charakteryzował się zeolit Na-X. Wyznaczone izotermi adsorpcji/desorpcji azotu zgodnie z klasyfikacją IUPAC wykazywały typ II lub I (Na-X, Na-P1 dla małych wartości ciśnienia względnych), a ze względu na kształt pętli histerezy jako IV z kondensacją kapilarną w mezoporach (dane nie zostały zaprezentowane). Dla tych zeolitów pętla histerezy można było scharakteryzować jako typu H2 i H3, zaś dla Na-A jako H3 (pory o kształcie szczelinowym). Jak wykazano po procesie modyfikacji za pomocą modyfikatora chitozanowego powierzchnia właściwa malała, ale rósł udział mezoporów (tabela 3).

Na podstawie analizy XRD wykazano, że otrzymane zeolity różnią się strukturą wewnętrzną oraz rozmiarem kanałów i komór. Obecność poszczególnych faz zeolitywnych rozpoznano na podstawie odległości międzyplaszczynowych. Dla Na-X były to: d_{hkl} 14,47; 3,81; 5,73; 8,85; 4,42; 7,54; 4,81 i 3,94 Å; dla Na-P1: d_{hkl} 7,10; 5,01; 4,10 i 3,18 Å; dla Na-A: d_{hkl} 12,2; 8,66; 7,08; 4,08; 3,70 i 3,28 Å; dla S: d_{hkl} 6,29; 3,62 i 2,09 Å. Zawartość poszczególnych faz była różna dla otrzymanych materiałów i wahała się od 60% dla Na-X do 95% dla sodalitu. Ponadto wykazano obecność nieprzereagowanych resztek mullitu, kwarcu, szkliwa amorficznego oraz węglanów. Na podstawie zarejestrowanych fotografii SEM stwierdzono, że otrzymane materiały zeolitowe krystalizowały w różnych formach. I tak, Na-X występował w formie kryształów oktaedrycznych, Na-A sześciątów, Na-P1 zrosniętych rozet, a S w formie ziarnistej. Zeolity te miały różny skład chemiczny. Nie zaobserwowano natomiast znaczących zmian w intensywności refleksów przed i po modyfikacji. Modyfikacja nie powodowała zatem destrukcji sieci krystalicznej. Wzrost szerokości niektórych refleksów świadczył o wzroście stopnia amorficzności i niejednorodności materiału. Przykładowe wyniki analizy SEM-EDX dla zeolitu Na-A przedstawiono na rys. 2.

Na widmach popiołów lotnych oraz zeolitów po modyfikacji chitozanem o różnym stosunku CS:FA (1:1, 1:4 i 1:8) zaobserwowano intensywne pasma pochodzące od drgań rozciągających grup -OH i -NH₂. Dla surowego popiołu pasma te pojawiały się przy liczbie falowej 3544 cm^{-1} , a w przypadku popiołów modyfikowanych były one przesunięte w stronę krótszych fal (wynosiły 3363, 3350 i 3362 cm^{-1} ; rys. 3). Przy liczbach falowych 2870, 2867 i 2864 cm^{-1} zaobserwowano pasmo pochodzące od drgań rozciągających grupy -CH, co wskazywało na obecność chitozanu. Pasma te nie występowały w widmach dla surowego popiołu oraz zeolitu. W widmach wszystkich modyfikowanych popiołów można też było zaobserwować obecność innych pasm charaktery-

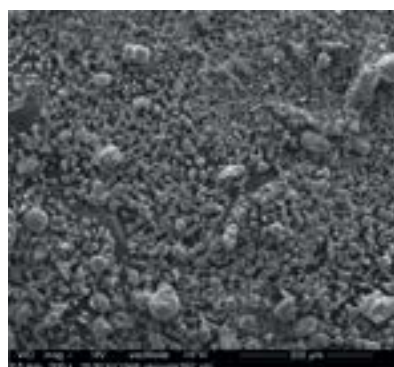


Fig. 2. SEM-EDX analysis of zeolite Na-A

Rys. 2. Wyniki analizy SEM-EDX zeolitu Na-A

Table 3. Physicochemical properties of FA, zeolites Na-X, Na-A, Na-P1, S and zeolites Na-X, Na-A, Na-P1, S modified by CS

Tabela 3. Właściwości fizykochemiczne FA, zeolitów FA, Na-X, Na-A, Na-P1, S oraz zeolitów Na-X, Na-A, Na-P1, S modyfikowanych CS

Parametr	FA	Na-X, Na-A, Na-P1, S	Na-X-CS, Na-A-CS, Na-P1-CS, S-CS
Powierzchnia właściwa S_{BET} m^2/g	11	218 (Na-X) 17 (Na-A) 98 (Na-P1) 106 (S)	189 (Na-X-CS) 16 (Na-A-CS) 53 (Na-P1-CS) 103 (S-CS)
Całkowita objętość porów V_{total} cm^3/g	n.a.	0,22 (Na-X) 0,21 (Na-A) 0,34 (Na-P1) 0,16 (S)	0,18 (Na-X-CS) 0,07 (Na-A-CS) 0,13 (Na-P1-CS) 0,12 (S-CS)
Powierzchnia mikroporów S_{micro} m^2/g	2,04	220 (Na-X) 21 (Na-A) 17 (Na-P1) 45 (S)	136 (Na-X-CS) 14 (Na-A-CS) 10 (Na-P1-CS) 68 (S-CS)
Objętość mikroporów V_{micro} cm^3/g	0,0005	0,0775 (Na-X) 0,0075 (Na-A) 0,0048 (Na-P1) 0,0316 (S)	0,06 (Na-X-CS) 0,0014 (Na-A-CS) 0,004 (Na-P1-CS) 0,029 (S-CS)
Powierzchnia mezoporów S_{mezo} m^2/g	n.a.	112 (Na-X) 16 (Na-A) 85 (Na-P1) 34,5 (S)	52,57 (Na-X-CS) 14,47 (Na-A-CS) 42,82 (Na-P1-CS) 34,85 (S-CS)
Rozmiar kanałów, Å	n.a.		7,4×7,4 (Na-X) 4,2×4,2 (Na-A) 3,5×3,5 (Na-P1)

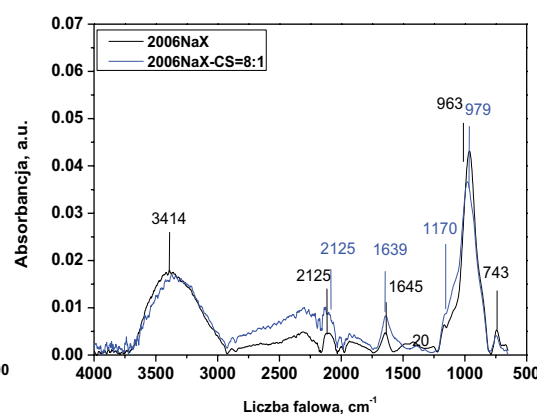
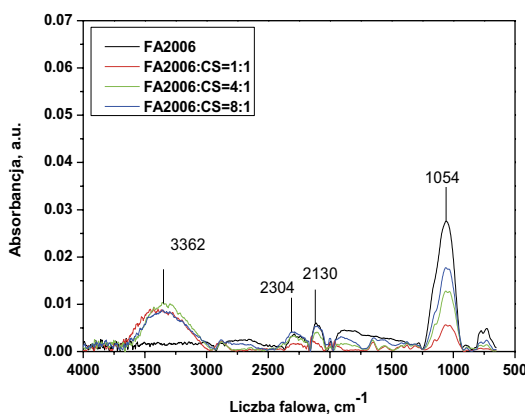
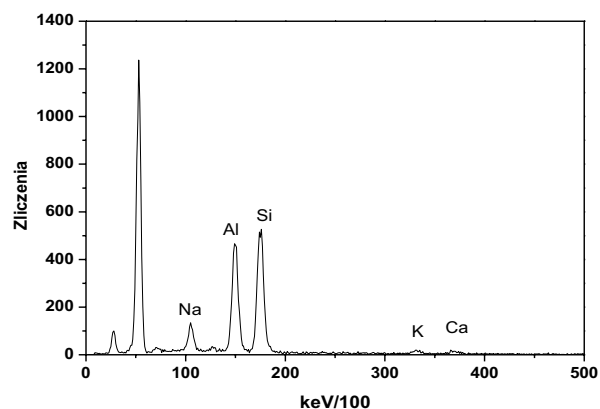


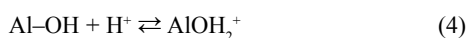
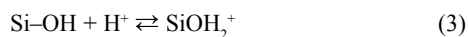
Fig. 3. FTIR spectra of a) FA2006 before and after CS modification b) zeolite 2006Na-X and zeolite 2006Na-X modified by CS

Rys. 3. Widma FTIR popiołu lotnego FA2006, zeolitu 2006Na-X i zeolitu Na-X modyfikowanego chitozanem Na-X-CS

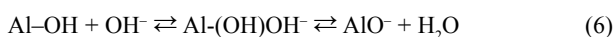
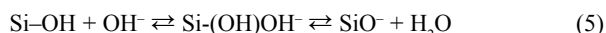
stycznych dla chitozanu. Były to pasma pochodzące od drgań zginających grupy $-NH_2$ (przy 1649 cm^{-1}) i drgań rozciągających grup $-C-N$ (przy 1375 cm^{-1}). Po procesie modyfikacji pasmo odpowiadające drganiom asymetrycznym rozciągającym grupy $Si-O-Si$ oraz $Si-O-Al$ uległo przesunięciu z 1022 cm^{-1} do $1024, 1035$ i 1038 cm^{-1} . Pasma pojawiające się na wszystkich widmach w zakresie $797-776\text{ cm}^{-1}$ pochodziły od drgań symetrycznych rozciągających grup $Si-O-Si$. Analogiczne pasma występowały w przypadku zeolitu Na-X i zeolitu modyfikowanego chitozaniem Na-X-CS.

Wyniki badań termogravimetrycznych pozwoliły określić charakter przebiegu procesów dehydratacji i dehydroksylacji zachodzących w próbkach materiałów zeolitowych Na-X, Na-A, Na-P1 oraz S. Wyznaczone krzywe charakteryzował łagodny przebieg bez znaczących ubytków masy spowodowanych głównie wydzieleniem się wody z porów i kanałów. Badane materiały były więc stabilne termicznie. Jak wynika z danych literaturowych w zależności od rodzaju zeolitu, cząsteczki wody są w różny sposób rozmieszczone w sieci krystalicznej. Przyjmuje się, że podczas ogrzewania do temp. 100°C wydziela się woda zaadsorbowana fizycznie, w zakresie $100-400^\circ\text{C}$ woda związana z dodatkowymi kationami sieciowymi i glinem sieciowym, zaś powyżej 100°C woda związana wiązaniami wodorowymi z grupami silanolowymi (dane nie zostały zaprezentowane).

W celu uzyskania jak największej wydajności procesu związanej ze zdeprotonowaniem centów aktywnych, przy zachowaniu warunków, w których nie zachodzi strącanie trudno rozpuszczalnych związków miedzi (głównie w formie wodorotlenków), badania prowadzono dla roztworów o pH 5 (rys. 4). Wartość pH roztworu wyjściowego decyduje przede wszystkim o mechanizmie wiązania jonów metali, a także wpływa na wielkość pojemności sorpcyjnej q_p , która zwykle rośnie wraz ze wzrostem pH^{20, 21}). Pojemność buforowa stosowanych sorbentów wynikająca z obecności kationów wymiennych spowodowała, że sorpcja odbywała się przy prawie stałych wartościach pH. Wyznaczone wartości pH_{zpc} dla popiołów (FA) o frakcjach różniących się rozmiarem ziarna oznaczonych jako FA1000-FA1004 wynosiły odpowiednio 8,71; 9,06; 8,65; 8,6 i 8,2. Dla otrzymanych zeolitów Na-X, Na-A, Na-P1 oraz S były one równe odpowiednio 10,4; 10,01; 9,67 i 10,59. Po modyfikacji chitozaniem były niższe i wynosiły 7,6; 7,65; 7,4 i 7,78. Sorpcja przebiegała przy pH niższym niż wartość pH_{zpc} (rys. 5), co oznacza, że ładunek powierzchni ziaren otrzymanych sorbentów był dodatni, zgodnie z równaniami (3) i (4):



W warunkach wysokiego pH następowała jonizacja grup funkcyjnych i powierzchnia zarówno zeolitów, jak i popiołów stawała się naładowana ujemnie, zgodnie z równaniami (5) i (6):



Dla $pH < 3$ pojemność sorpcyjna była mała ze względu na konkurencyjną sorpcję pomiędzy jonami metali a H^+ dla wszystkich badanych popiołów i zeolitów. Następnie pojemność ta stopniowo rosła i pozostawała praktycznie stała w zakresie pH 4-5. W zakresie pH 5-7 (w zależności od rodzaju jonu) przebiegał proces strącania się trudno rozpuszczalnych wodorotlenków metali. Zatem mechanizm sorpcji był związany nie tylko z procesem wymiany jonowej. Jednak

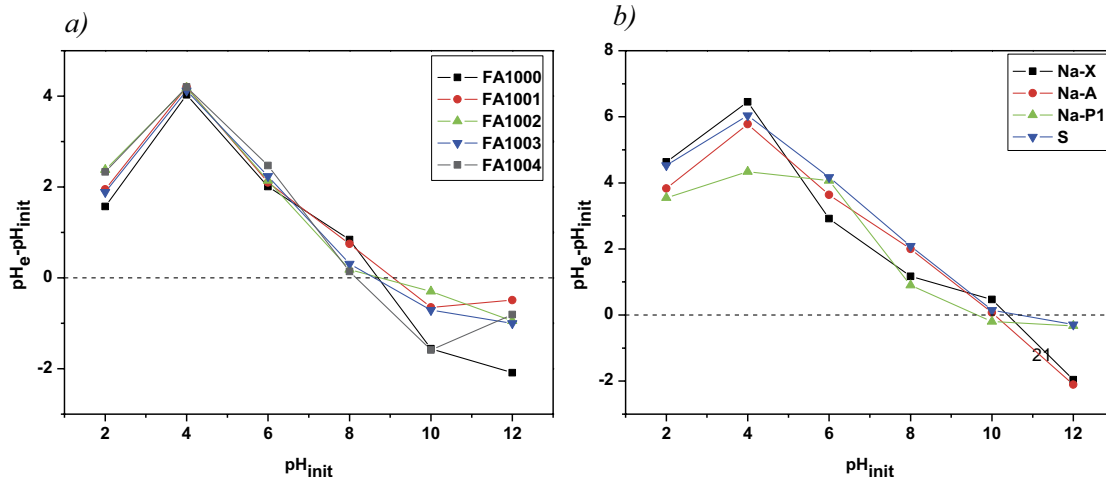


Fig. 5. pH_{zpc} of a) fly ashes FA1000-1004 and b) zeolites Na-X, Na-A, Na-P1 and S

Rys. 5. pH_{zpc} a) popiołów lotnych FA1000-1004, b) zeolitów Na-X, Na-A, Na-P1 i S

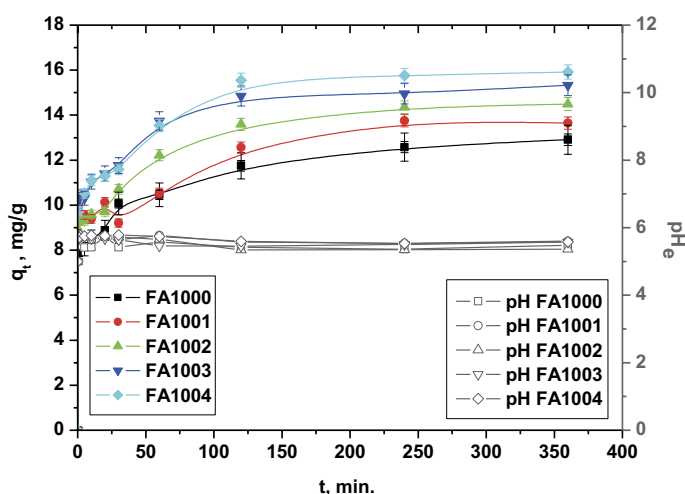


Fig. 4. Effect of the phase contact time on the sorption capacities and pH of Cu(II) sorption on fly ashes FA1000-FA1004

Rys. 4. Wpływ czasu kontaktu faz na wielkość pojemności sorpcyjnej oraz pH w procesie sorpcji jonów Cu(II) dla popiołów lotnych FA1000-1004

jak wykazały badania zmiana formy zeolitu z sodowej w wapniową nie wpływała na efektywność procesu sorpcji jonów Cu(II), podobnie jak nie było znaczącego wpływu efektu modyfikacji chitozaniem (rys. 6).

Przykładowe wyniki badania zmian pojemności sorpcyjnej dla stężenia początkowego 100 mg/dm^3 w zależności od pH przedstawiono na rys. 7. Zaobserwowano wzrost pojemności sorpcyjnej do ok. 120 min zarówno dla stężeń wyjściowych jonów Cu(II) równych 50 mg/dm^3 , jak i 100 mg/dm^3 . Pojemność sorpcyjna rosła wraz ze wzrostem czasu kontaktu faz oraz stężeniem początkowym jonów Cu(II), aż do osiągnięcia plateau. Wpływ pH na proces sorpcji jonów miedzi Cu(II) zbadano w granicach pH 3-5. Najkorzystniejsze warunki sorpcji, zarówno dla jonów Cu(II), jak i mieszaniny Cu(II), Mn(II), Fe(III) i Zn(II), o stężeniach początkowych odpowiednio 50, 100 oraz 20, 40, 80, 40 mg/dm^3 (dla mieszaniny jonów), uzyskano dla pH 5. W drugim przypadku największe wartości sorpcji (%S) uzyskano dla jonów Fe(III), a zdecydowanie najmniejsze i porównywalne dla jonów Mn(II) i Zn(II). Najmniej efektywnym sorbentem z grupy badanych zeolitów okazał się S (sodalit), który jak wiadomo z literatury adsorbuje tylko bardzo małe, polarne cząsteczki, w związku z tym nie odgrywa większej roli w adsorpcji. Najlepsze wyniki uzyskano dla zeolitu Na-P1. Kinetyce procesu najlepiej opisywał model pseudodrugi rzędu i znaczny udział chemisorpcji w procesie, na co wskazywały duże wartości współczynników determinacji (R^2 ok. 1) oraz dobra jakość dopasowania wyznaczonych wartości pojemności sorpcyjnych do danych eksperymentalnych (rys. 8, tabela 3). Dobre dopasowanie modelu świadczyło o tym, że

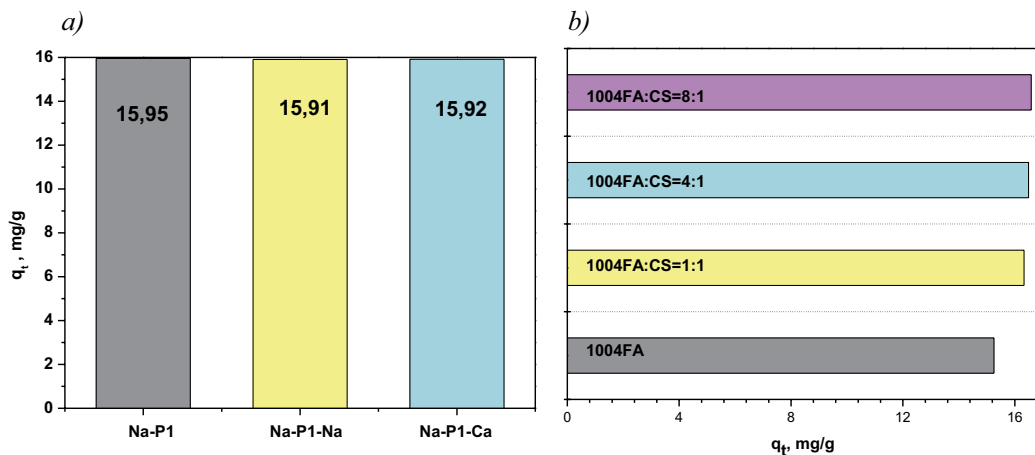


Fig. 6. Comparison of the sorption process of Cu(II) ions on a) zeolite 1004 Na-A in the Na and Ca forms, b) fly ashes FA1004, FA1004:CS = 1:1, FA1004:CS = 4:1 and FA1004CS = 8:1

Rys. 6. Porównanie procesu sorpcji jonów Cu(II) na a) zeolicie 1004 Na-A w formie Na i Ca oraz b) popiołach FA1004, FA1004:CS = 1:1, FA1004:CS = 4:1 i FA1004CS = 8:1

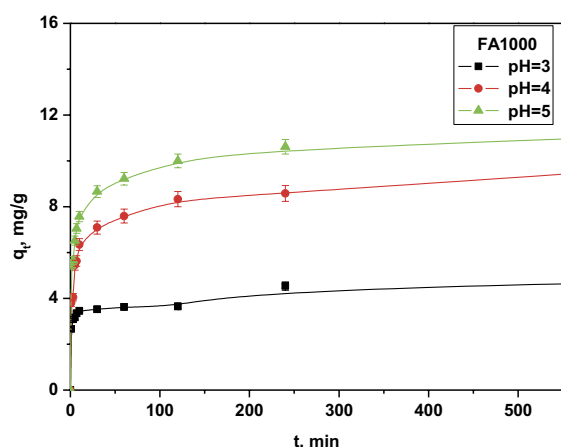


Fig. 7. Effect of the pH on Cu(II) ion sorption on FA1000

Rys. 7. Wpływ pH na sorpcję jonów Cu(II) na FA 1000

mechanizm sorpcji mógł obejmować reakcje chemiczne na powierzchni, w tym chemisorpcję z wytworzeniem wiązań pomiędzy jonami metali a chitozaniem. Analogiczne rezultaty uzyskano również w przypadku prac innych autorów²²⁻²⁴.

Stężenie początkowe miało znaczący wpływ na efektywność procesu sorpcji. Przy jego wzroście zauważalny był wzrost wartości q_e oraz czasu potrzebnego do osiągnięcia stanu równowagi. Dla roztworów

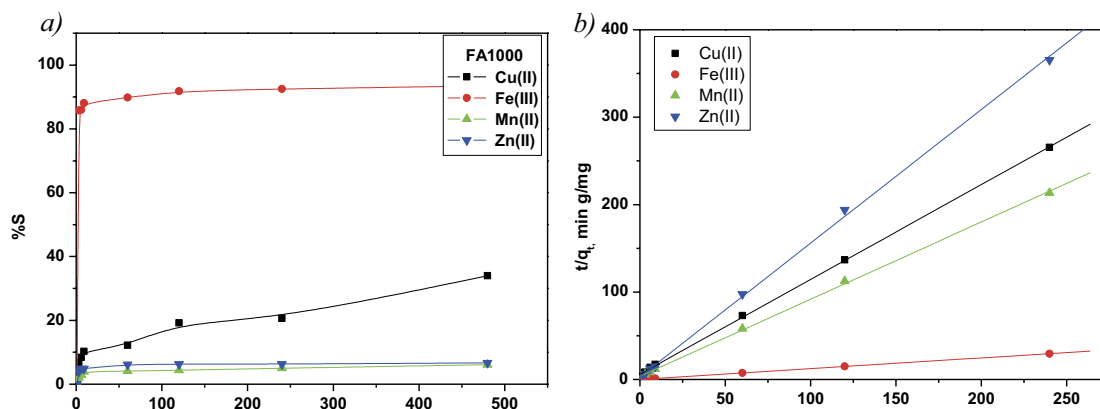


Fig. 8. Comparison of a) %S for Cu(II), Fe(III), Mn(II) and Zn(II) ions at initial concentration 20, 40, 80 and 40 mg/dm³ b) fitting of the experimental results for Cu(II), Fe(III), Mn(II) and Zn(II) using the pseudo second kinetic model

Rys. 8. Porównanie a) wielkości sorpcji (%S) dla mieszaniny jonów Cu(II), Fe(III), Mn(II) i Zn(II) o stężeniu początkowym odpowiednio 20, 40, 80 i 40 mg/dm³, b) dopasowanie danych eksperymentalnych do modelu pseudodrugiego rzędu

o niższym stężeniu liczba miejsc aktywnych była wystarczająca, zaś przy wyższym stężeniu obserwowano przewagę jonów metali w roztworze w stosunku do liczby miejsc aktywnych. Przy wzroście stężenia początkowego jonów metali obserwowano także spadek wartości stałych szybkości procesu sorpcji k_1 i k_2 oraz spadek parametru h (początkowa szybkość); tabela 4. Sprawdzone także możliwość współlistnienia transportu dyfuzyjnego, używając modelu Webera i Morrisa, zwanego modelem dyfuzji międzycząstkowej (*intraparticle diffusion*)²⁵.

Potwierdziło to obecność zjawiska dyfuzji wewnątrz porów sorbentu, która mogła być etapem limitującym transport jonów metali do miejsc aktywnych. Dość dobre dopasowanie modelu IPD do wyników pomiarów świadczyło o możliwości występowania transportu dyfuzyjnego w obrębie powierzchni i w porach otrzymanych sorbentów. Wskazywało to na fakt, że sorpcja była częściowo limitowana oporem dyfuzyjnym, a także dyfuzją powierzchniową lub przeciwkierunkową związaną z uwalnianiem jonów Na(I) lub Ca(II).

Izotermi wyznaczone dla określonych warunków pH i temperatury charakteryzowały się typowym przebiegiem. Na ich podstawie wykazano wysycenie powierzchni jonami metali dla niższych stężeń równowagowych. Do opisu równowagi procesu sorpcji zastosowano popularne modele Langmuira, Freundlicha oraz Dubinina i Raduszkiewicza. Dla wyższych stężeń ilość związanych jonów metali znacznie rosła wraz ze wzrostem ich stężenia w roztworze i izoterma w tym zakresie przyjmowała kształt funkcji wykładniczej, co mogło być skutkiem zmiany mechanizmu wiązania jonów metali. Biorąc pod uwagę dosyć dużą wartość pH_{zpc} oraz rodzaj związków miedzi(II) powstających przy pH większym od 5, można przypuszczać, że dominującym mechanizmem stało się strącanie trudno rozpuszczalnych wodorotlenków. Wzrost temperatury powoduje wzrost elastyczności sieci krystalicznej, umożliwiając tym samym adsorpcję cząstek w głębi kanałów. Dlatego też zaobserwowano nieznaczny wzrost efektywności procesu sorpcji wraz ze wzrostem temperatury. Proces desorpcji z użyciem NaOH i HCl umożliwił praktycznie całkowity odzysk jonów Cu(II).

Podsumowanie

Zeolity modyfikowane chitozaniem charakteryzują się lepszymi parametrami teksturalnymi, mniejszym stosunkiem Si/Al i znacznie wyższą pojemnością jonowymienną, wielkością kanałów, powierzchnią właściwą w porównaniu z materiałami wyjściowymi. W przypadku wszystkich zeolitów Na-X, Na-A, Na-P1 i S mechanizm wiązania jonów Cu(II) jest podobny. Kationy związane są przez te sorbenty głównie przez grupy funkcyjne na powierzchni zeolitu na skutek reakcji chemicznej, wymiany jonowej lub tworzenia kompleksów. Proces desorpcji z użyciem NaOH i HCl umożliwił praktycznie całkowity odzysk jonów Cu(II).

Table 4. Kinetic parameters of the sorption process of Cu(II) ions on fly ashes FA1000-1004 and zeolites Na-X, Na-A, Na-P1 and S

Tabela 4. Parametry kinetyczne procesu sorpcji jonów Cu(II) na popiołach FA1000-1004 i zeolitach Na-X, Na-A, Na-P1 i S

Sorbent	FA1000	FA1001	FA1002	FA1003	FA1004
PFO					
q_{exp} , mg/g	12,61	13,75	14,49	15,33	15,76
q_1 , mg/g	5,06	5,61	8,56	4,68	6,89
k_1 , 1/min	0,007	0,072	0,127	0,006	0,013
$t_{1/2}$	0,001	0,013	0,015	0,001	0,002
R^2	0,9812	0,8222	0,9605	0,8365	0,9489
PSO					
q_2 , mg/g	12,94	13,85	14,67	15,27	16,10
k_2 , g/(mg·min)	0,007	0,006	0,006	0,008	0,006
h , mg/(g·min)	1,065	1,123	1,285	1,897	1,601
$t_{1/2}$	0,001	0,0004	0,0004	0,001	0,0007
R^2	0,9986	0,9994	0,9976	0,9983	0,9979
IPD					
k_i	0,26	0,27	0,30	0,31	0,33
R^2	0,9837	0,9234	0,89937	0,9196	0,9532
Sorbent	FA1000 pH 3	FA1000 pH 4	FA1000 pH 5		
PFO					
q_{exp} , mg/g	5,20	11,80	12,08		
q_1 , mg/g	2,10	6,28	5,22		
k_1 , 1/min	0,004	0,003	0,006		
$t_{1/2}$	0,002	0,003	0,004		
R^2	0,8884	0,7126	0,8645		
PSO					
q_2 , mg/g	5,24	11,88	12,14		
k_2 , g/(mg·min)	0,012	0,004	0,007		
h , mg/(g·min)	0,340	0,500	1,030		
$t_{1/2}$	0,002	0,0003	0,001		
R^2	0,9985	0,9959	0,9994		
IPD					
k_i	0,67	0,98	1,07		
R^2	0,8374	0,8658	0,8975		
Sorbent	Na-X-CS	Na-A-CS	Na-P1-CS	S-CS	
PFO					
q_{exp} , mg/g	19,69	19,90	20,22	19,75	
q_1 , mg/g	4,80	3,22	3,98	2,73	
k_1 , 1/min	0,006	0,002	0,007	0,009	
$t_{1/2}$	0,001	0,002	0,004	0,003	
R^2	0,7691	0,7515	0,6789	0,6888	
PSO					
q_2 , mg/g	19,69	19,90	21,22	19,75	
k_2 , g/mg min	0,148	0,536	0,345	0,107	
h , mg/g min	57,229	42,180	38,56	41,731	
$t_{1/2}$	0,007	0,0269	0,0278	0,005	
R^2	0,9999	1,0000	1,000	0,9999	
IPD					
k_i	0,005	0,006	0,032	0,045	
R^2	0,9799	0,9978	0,9867	0,9872	

$$* h = k_2 \times q_2^2, t_{1/2} = 1/k^2 q^2$$

Table 5. Kinetic parameters of the sorption process of Cu(II), Fe(III), Mn(II) and Zn(II) ions on zeolite Na-P1

Tabela 5. Parametry kinetyczne procesu sorpcji jonów Cu(II), Fe(III), Mn(II) i Zn(II) na zeolicie Na-P1

Parametr	Cu(II)	Fe(III)	Mn(II)	Zn(II)
PFO				
q_{exp} , mg/g	1,45	8,13	1,12	0,66
q_1 , mg/g	1,05	1,88	1,90	6,98
k_1 , 1/min	0,006	0,017	0,008	0,013
$t_{1/2}$	0,005	0,009	0,004	0,002
R^2	0,8792	0,9033	0,7156	0,5218
PSO				
q_2 , mg/g	1,40	8,13	1,11	0,65
k_2 , g/(mg·min)	0,035	0,254	0,112	0,727
h , mg/(g·min)	0,068	16,815	0,137	0,311
$t_{1/2}$	0,025	0,0313	0,101	1,1103
R^2	0,9966	1,0000	0,9847	0,9992
IPD				
k_i	0,072	0,063	0,040	0,015
R^2	0,96225	0,8381	0,82271	0,6266

$$* h = k_2 \times q_2^2, t_{1/2} = 1/k^2 q^2$$

Praca finansowana ze środków NCBiR w ramach programu GEKON 2/O2/266818/1/2015.

Otrzymano: 04-10-2016

LITERATURA

- [1] W. Mozgawa, M. Król, K. Barczyk, *Chemik* 2011, **65**, 667.
- [2] H. Liu, F. Xie, L. Yu, L. Chen, L. Li, *Prog. Polym. Sci.* 2009, **34**, 1348.
- [3] J. Weitkamp, *Solid State Ionics* 2000, **131**, 175.
- [4] D.N. Stamiros, *Clays Clay Miner.* 1973, **21**, 379
- [5] G.W. Cicciszwilli, T.G. Andronikaszwilli, G.N. Kirow, L.D. Filizowa, *Zeolity naturalne*, WNT, Warszawa 1990.
- [6] Z. Sarbak, *Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowania*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2000.
- [7] Z. Sarbak, *Nieorganiczne materiały nanoporowate*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2009.
- [8] M. Wdowin, M. Macherzyński, R. Panek, J. Górecki, W. Franus, *Clay Miner.* 2015, **50**, 31.
- [9] J. Wrzosek-Jakubowska, B. Gworek, *Przem. Chem.* 2016, **95**, 594.
- [10] E. Kukulka-Zajac, P. Kozyra, J. Datka, *Wiad. Chem.* 2007, **61**, 839.
- [11] L. Bandura, M. Franus, G. Józefaciuk, W. Franus, *Fuel* 2015, **147**, 100.
- [12] L. Bandura, R. Panek, M. Rotko, W. Franus, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2016, **223**, 1.
- [13] S. Chałupnik, W. Franus, M. Wysocka, G. Gzyl, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013, **20**, 7900.
- [14] W. Franus, M. Wdowin, M. Franus, *Environ. Monit. Assess.* 2014, **186**, 5721.
- [15] W. Franus, M. Wiatros-Motyka, M. Wdowin, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015, **22**, 9464.
- [16] Y. Erten-Kaya, F. Cakicioglu-Ozkan, *Ultrasonics Sonochem.* 2012, **19**, 701.
- [17] S. Wang, H. Wu, J. Hazard. Mater. 2006, **36**, 482.
- [18] R.M. Ali, H.A. Hamad, M.M. Hussein, G.F. Malash, *Ecol. Eng.* 2016, **91**, 317.
- [19] Y.S. Ho, G. McKay, *Proc. Safety Environ. Protect.* 1998, **76**, 183.
- [20] Z. Adamczyk, B. Biatecka, *Polish. J. Environ. Studies* 2005, **14**, 713.
- [21] M. Minceva, R. Fajgar, L. Markovska, V. Meshko, *Sep. Sci. Technol.* 2008, **43**, 2117.
- [22] Y. Erten-Kaya, F. Cakicioglu-Ozkan, *Ultrasonic Sonochem.* 2012, **19**, 701.
- [23] E. Tomczak, R. Sulikowski, *Inż. Ap. Chem.* 2010, **49**, 113.
- [24] I. Smical, *AAEL Bioflux* 2011, **4**, 481.
- [25] A. Zendelska, M. Golomeova, K. Blazev, B. Krstev, B. Golomeov, A. Krstev, *Environ. Protect. Eng.* 2015, **41**, 17.