

Składam serdeczne podziękowania

*Panu Profesorowi dr hab. inż. Zdzisławowi Krzowskiemu
oraz Panu Profesorowi dr hab. Lucjanowi Pawłowskiemu
za pomoc i cenne uwagi w pisaniu pracy doktorskiej,
na podstawie, której powstała niniejsza monografia*



Politechnika Lubelska
Wydział Budownictwa i Architektury
ul. Nadbystrzycka 40
20-618 Lublin

Małgorzata Franus

Zastosowanie glaukonitu do usuwania śladowych ilości metali ciężkich



Politechnika Lubelska
Lublin 2010

Recenzenci:

Prof. dr hab. Lucjan Pawłowski

Dr hab. inż. Katarzyna Majewska-Nowak, prof. Politechniki Wrocławskiej

Redakcja techniczna i skład: Rafał Panek

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2010

ISBN: 978-83-62596-06-5

Wydawca: Politechnika Lubelska

ul. Nadbystrzycka 38D, 20-618 Lublin

Realizacja: Biblioteka Politechniki Lubelskiej

Ośrodek ds. Wydawnictw i Biblioteki Cyfrowej

ul. Nadbystrzycka 36A, 20-618 Lublin

tel. 81 538-46-59, email: wydawca@pollub.pl

www.biblioteka.pollub.pl

Druk: Wydawnictwo-Drukarnia „Liber Duo”

ul. Długa 5, 20-346 Lublin

1. WPROWADZENIE	7
2. PRZEGLĄD LITERATURY	9
2.1. ŹRÓDŁA METALI CIĘŻKICH W ŚCIEKACH.....	9
2.2. WPŁYW METALI CIĘŻKICH NA WODY POWIERZCHNIOWE	9
2.3. METODY USUWANIA METALI CIĘŻKICH	12
2.4. WYMIANA JONOWA	22
2.4.1. Rodzaje i budowa wymienniczy jonowych.....	22
2.4.2. Właściwości wymienniczy jonowych	24
2.4.3. Mechanizm wymiany jonowej w układzie statycznym i dynamicznym	26
2.5. CHARAKTERYSTYKA GLAUKONITU	31
2.6. PRAKTYCZNE WYKORZYSTANIE GLAUKONITU	35
3. MATERIAŁ BADAWCZY	39
4. METODYKA BADAŃ LABORATORYJNYCH.....	43
4.1. BADANIE CECH FIZYCZNYCH.....	43
4.2. BADANIE WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH GLAUKONITU	43
4.3. BADANIA MINERALOGICZNO - STRUKTURALNE GLAUKONITU	44
4.4. METODYKA BADAŃ W UKŁADZIE STATYCZNYM.....	45
4.5. METODYKA BADAŃ W UKŁADZIE DYNAMICZNYM	48
4.6. METODYKA UTYLIZACJI ZUŻYTEGO ZŁOŻA GLAUKONITOWEGO.....	49
4.7. METODYKA WYMYWANIA PIERWIASTKÓW Z KRUSZYW KERAMZYTOWYCH	50
5. DYSKUSJA OTRZYMANYCH WYNIKÓW BADAŃ.....	51
5.1. ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNYCH	51
5.1.1. Analiza granulometryczna.....	51
5.1.2. Współczynnik filtracji, gęstość nasypowa, gęstość właściwa	52
5.2. ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH GLAUKONITU.....	53
5.3. ANALIZA MINERALOGICZNO - STRUKTURALNA GLAUKONITU	54
5.3.1. Mikroskopia optyczna (OM) i mikroskopia skaningowa (SEM).....	54
5.3.2. Rentgenowska analiza fazowa (XRD).....	58
5.3.3. Analiza chemiczna i krystalochemiczna glaukonitu (ICP, ICP-MS) ..	59
5.4. EFEKTYWNOŚĆ USUWANIA METALI CIĘŻKICH Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) Z ROZTWORÓW WODNYCH NA GLAUKONICIE W WARUNKACH STATYCZNYCH.....	61
5.4.1. Wpływ stężenia początkowego roztworów na efektywność usuwania metali ciężkich Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) przez glaukonit.....	61
5.4.2. Wpływ czasu kontaktu roztworów z glaukonitem na efektywność usuwania metali ciężkich Cu(II), Pb(II), Zn(II) Cd(II) przez glaukonit.....	62
5.4.3. Wpływ pH roztworów na efektywność usuwania metali ciężkich Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) przez glaukonit	64
5.4.4. Wpływ jonów konkurencyjnych na efektywność usuwania metali ciężkich Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) przez glaukonit.....	68

5.4.5.	<i>Wpływ czasu kontaktu na efektywność usuwania Pb^{2+} z wody wodociągowej przez glaukonit</i>	73
5.4.6.	<i>Wpływu czasu kontaktu naturalnego i sproszkowanego glaukonitu na efektywność usuwania $Zn(II)$ z popłuczyn kąpielowych</i>	74
5.4.7.	<i>Oznaczanie efektywności sedimentacji złoża glaukonitowego w leju Imhoffa</i>	76
5.5.	EFEKTYWNOŚĆ USUWANIA METALI CIĘŻKICH $Cu(II)$, $Pb(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ Z ROZTWORÓW MONOKATIONOWYCH NA GLAUKONICIE W WARUNKACH DYNAMICZNYCH.....	77
5.5.1.	<i>Efektywność usuwania jonów $Zn(II)$.....</i>	77
5.5.2.	<i>Efektywność usuwania jonów $Cu(II)$.....</i>	79
5.5.3.	<i>Efektywność usuwania jonów $Pb(II)$.....</i>	81
5.5.4.	<i>Efektywność usuwania jonów $Cd(II)$.....</i>	82
5.6.	EFEKTYWNOŚĆ USUWANIA JONÓW $Cu(II)$, $Pb(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ Z ROZTWORU POLIKATIONOWEGO NA ZŁOŻACH KWARCOWO - GLAUKONITOWYCH PRZY RÓŻNYCH PRĘDKOŚCIACH LINIOWYCH PRZEPLYWU.....	85
6.	ZASTOSOWANIE BADANEGO GLAUKONITU.....	95
6.1.	OCZYSZCZANIE ŚCIEKU RZECZYWISTEGO PRZEZ GLAUKONIT W WARUNKACH DYNAMICZNYCH.....	95
6.2.	UTYLIZACJA ZUŻYTYCH ZŁOŻ DO PRODUKCJI KRUSZYWA KERAMZYTOWEGO	96
6.3.	BADANIE WYMYWANIA PIERWIASTKÓW Z KRUSZYWA KERAMZYTOWEGO	101
6.4.	OBLICZENIA PROJEKTOWE.....	105
7.	WNIOSKI	109
8.	LITERATURA	111

1. Wprowadzenie

Silny rozwój cywilizacji przyczynił się do gromadzenia metali ciężkich w środowisku naturalnym. Skażeniu tymi pierwiastkami ulegają gleby, woda oraz organizmy roślinne i zwierzęce. Niezależnie od chemicznych form występowania, metale ciężkie stanowią ogromne i stale wzrastające zagrożenie dla funkcjonowania ekosystemów.

Spośród wielu znanych źródeł zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi, do szczególnie uciążliwych należą ścieki przemysłowe. Zaostrzone i stale wzrastające wymagania, co do jakości ścieków zanieczyszczonych sprawiają, iż na etapie ich oczyszczania stosuje się coraz bardziej wyrafinowane i złożone procesy chemiczne związane między innymi z wymianą jonową i adsorpcją. Materiały wykorzystywane w tych procesach zwane są potocznie jonitami i sorbentami.

O wyborze procesu usuwania metali ciężkich decyduje najczęściej forma, w jakiej występują one w roztworze. Uwarunkowane jest to wartością odczynu i stężeniem roztworu, jak również obecnością ligandów organicznych i nieorganicznych. Najbardziej niebezpieczne dla środowiska są metale występujące w postaci związków rozpuszczalnych w wodzie, gdyż mogą być one łatwo adsorbowane przez organizmy żywe co powoduje zakłócenie przebiegających w nich procesów biochemicznych. Ścieki zawierające metale ciężkie pogarszają również jakość wody, wpływają niekorzystnie na warunki hydrochemiczne, działają niszcząco na biocenozę i hamują procesy samooczyszczania.

Do podczyszczania ścieków, zgodnie z obowiązującym w Polsce prawem są zobowiązane zakłady przemysłowe, w których podczas procesów produkcyjnych powstają ścieki o parametrach przewyższających dopuszczalne normy określone w przepisach prawa i umowie z właścicielem urządzeń kanalizacyjnych. Do podczyszczania ścieków przemysłowych zanieczyszczonych metalami ciężkimi stosuje się metody fizykochemiczne, do których zalicza się procesy membranowe, strącanie, koagulacja, wymiana jonowa, adsorpcja. Wybór metody zależy od rodzaju i składu ścieków, postaci i stężenia usuwanych składników oraz wymaganego stopnia oczyszczenia.

Metody strącania trudno rozpuszczalnych związków metali, procesy membranowe czy koagulacyjno - flokulacyjne wymagają często zachowania ścisłych wymagań technologicznych, co wiąże się z wysokimi nakładami inwestycyjnymi. Dlatego też w ostatnich latach obserwuje się ogromne zainteresowanie wymianą jonową, która w przypadku niewysokiej zawartości metali ciężkich jest skuteczną metodą do ich eliminacji. Wymiana jonowa ma wiele zalet, z których najważniejsze to szybkość procesu, prosta obsługa stacji uzdatniania oraz nie wytwarzanie osadów ściekowych. Poważnym jednak mankamentem tej metody jest konieczność regeneracji jonitów stężonymi roztworami chemikaliów, w wyniku czego powstają roztwory poreakcyjne, które jeśli nie dadzą się wyko-

rzystać, muszą zostać zneutralizowane przed zrzućeniem do kanalizacji zgodnie z wymaganiami określonymi przez obowiązujące przepisy [42,41].

Duże zainteresowanie skupia się wokół poszukiwania alternatywnie tanich i opłacalnych materiałów jonowymiennych, które są łatwo dostępne, nie wymagają skomplikowanej obróbki oraz posiadają możliwość regeneracji w celu wielokrotnego ich wykorzystania.

Warunki takie spełnia minerał ilasty - glaukonit, który posiada szereg specyficznych właściwości powierzchniowych (właściwości sorpcyjne, jonowymiennie), dzięki którym może wychwytywać z roztworów wodnych zawarte w nich zanieczyszczenia występujące w formie jonów metali ciężkich.

Powierzchniowe zaleganie glaukonitu w utworach trzeciorzędowych Lubelszczyzny w znaczący sposób ułatwia jego pozyskiwanie górnicze, a petrograficzna forma jego występowania - piaski, sprawia, iż prostymi metodami obróbki technologicznej można otrzymać koncentraty tego minerału.

Usuwanie metali ciężkich na minerałach ilastych było przedmiotem wielu badań, lecz dotychczasowy stan wiedzy na temat wykorzystania glaukonitu jest skromny. Najczęściej były to zagadnienia rozpatrywane jako pojedyncze eksperymenty wymiany jonowej w wąskim zakresie zmian badanych czynników lub łączenia glaukonitu z innymi materiałami sorpcyjnymi.

Celem badawczym niniejszej pracy było kompleksowe przedstawienie zagadnień związanych z usuwaniem śladowych ilości metali ciężkich przez glaukonit występujący w trzeciorzędowych osadach Lubelszczyzny. Problematyka w niej poruszana obejmuje następujące zagadnienia:

- źródła metali ciężkich w ściekach i ich wpływ na wody powierzchniowe, metody usuwania metali ciężkich
- mechanizm wymiany jonowej, rodzaje, budowa i właściwości wymienniczy jonowych
- charakterystyka glaukonitu oraz praktyczne jego wykorzystanie
- ocena stopnia usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych na glaukonicie w warunkach statycznych w szerokim zakresie zmian badanych czynników oraz w warunkach dynamicznych
- ocena stopnia usuwania jonów cynku z popłuczyn kąpielowych.

Ze względu na niską pojemność kationowymienną glaukonitu praktycznym aspektem niniejszej pracy było opracowanie sposobu utylizacji i zagospodarowania wyczerpanego złoza glaukonitowego po oczyszczeniu ścieków, zamiast jego regeneracji.

2. Przegląd literatury

2.1. Źródła metali ciężkich w ściekach

Ściekami określa się wody zużyte w gospodarstwach domowych, obiektach komunalnych, w przemyśle i działalności gospodarczej oraz wody opadowe. Ścieki przemysłowe powstają w zakładach produkcyjnych i usługowych podczas różnych procesów technologicznych, a ich ilość i rodzaj zależy od przedsiębiorstwa oraz zastosowanej w nim technologii produkcji. Wyniki badań prowadzone na terenie wielu aglomeracji miejskich dowodzą, że bez względu na rodzaj kanalizacji oraz na sposób odprowadzania ścieków przemysłowych i bytowo - gospodarczych ścieki miejskie będą zawsze zawierały metale ciężkie [152]. Ścieki zawierające metale ciężkie powstają głównie w przemyśle przeróbki i obróbki metali nieżelaznych, tekstylnym, chemicznym i elektrochemicznym, produkcji szkła, przy rafinacji ropy naftowej.

Podstawowym źródłem ścieków zawierających metale ciężkie są zakłady powierzchniowej obróbki metali. Metale te pochodzą zarówno z procesów przygotowawczych, jak obróbka chemiczna lub elektrochemiczna oraz z procesów galwanicznego cynkowania, chromowania, miedziowania, niklowania, kadmowania i ołowiowania [73]. W galwanizerniach w procesach elektrolitycznych na powierzchnię wyrobów metalowych nakłada się metaliczne powłoki dla uzyskania efektu wizualnego lub zabezpieczenia przeciw naprężeniom mechanicznym lub wpływowi korozji [94]. W podstawowym podziale ścieków galwanicznych wyróżnia się dwie główne grupy: wody popłuczne oraz zużyte kąpiele [8, 15]. Ścieki popłuczne charakteryzują się ciągłym spływem i stosunkowo niewielkim stężeniem zanieczyszczeń, a ich ilość jest proporcjonalna do wielkości zakładu produkcji i najczęściej odnoszona jest do m² pokrywanej powierzchni. Zanieczyszczenia wód popłucznych to głównie składniki kąpeli wynoszone na obrabianych przedmiotach i zmywane z nich wodami płuczącymi, zawierają zwykle rozcieńczone roztwory soli metali ciężkich.

2.2. Wpływ metali ciężkich na wody powierzchniowe

W wyniku działalności człowieka najbardziej narażone na zanieczyszczenia są powierzchniowe wody śródlądowe, morskie wody przybrzeżne oraz wody glebowe i płytkie gruntowe. Obecnie coraz trudniej znaleźć wody o składzie naturalnym, gdyż w przypadku większości wód, główne powierzchniowych został on zmieniony przez człowieka. Skład wód jest kształtowany przez zjawiska naturalne zachodzące w wodach i zależy od budowy zlewni oraz środowiska gruntowo - skalnego, a także poziomu zanieczyszczenia cywilizacyjnego rejonu, z którego woda pochodzi. W związku z tym wody występujące w przyrodzie charakteryzuje określony poziom zanieczyszczenia. Substancje pochodzenia

naturalnego są traktowane jako domieszki, pozostałe natomiast (antropogeniczne) jako zanieczyszczenia. Do zanieczyszczeń antropogenicznych należą głównie ścieki przemysłowe i bytowo - gospodarcze, wody kopalniane, odcieki ze składowisk odpadów i wycieki zanieczyszczeń. Źródłami obszarowymi są spływy z dróg, terenów zurbanizowanych i wykorzystywanych rolniczo, suche i mokre opady atmosferyczne, odcieki niezorganizowanych składowisk odpadów oraz skutki erozji i działalności rekreacyjnej [72]. Wpływ ścieków na odbiorniki wodne może być różnorodny [37]. Ścieki zawierające metale ciężkie pogarszają jakość wody, wpływają niekorzystnie na warunki hydrochemiczne, działają niszcząco na biocenozę i hamują procesy samooczyszczania.

Najwyższe dopuszczalne wartości metali ciężkich w wodzie do picia określa Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [44]. Stężenie ołowiu nie powinno przekraczać $0,025 \text{ mg/dm}^3$, kadmu - $0,005 \text{ mg/dm}^3$, miedzi - 2 mg/dm^3 . Dopuszczalne wartości stężeń metali ciężkich w ściekach, które określa Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do gruntu oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [43] przedstawiono w tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń dla substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (mg/dm^3)

Rodzaj substancji	Rodzaj produkcji	Najwyższe dopuszczalne wartości	
		średnia dobową	średnia miesięczna
Kadm (Cd)	Wydobycie cynku, rafinacja ołowiu i cynku, przemysł metalowy i metali nieżelaznych	0,4	0,2
	Produkcja związków kadmu	0,4	0,2
	Produkcja barwników	0,4	0,2
	Produkcja stabilizatorów	0,4	0,2
	Produkcja baterii galwanicznych i akumulatorów	0,4	0,2
	Powlekanie elektrolityczne	0,4	0,2
	Przemysł szklarski	0,1	
	Przemysł ciepłowniczy	0,05	
	Przemysł ceramiczny	0,07	
	Produkcja kwasu fosforowego i/lub nawozów fosforowych z fosforytów	0,4	0,2
	Inne zakłady	0,4	0,2

Tabela 2.1. c.d.

Cynk (Zn)	Dotyczy wszystkich rodzajów ścieków	2
Miedź (Cu)	Dotyczy przemysłu ceramicznego	0,1
	Dotyczy ścieków przemysłowych biologicznie rozkładalnych	0,5
Ołów (Pb)	Dotyczy przemysłu ciepłowniczego	0,1
	Dotyczy pozostałych rodzajów ścieków, nie dotyczy ścieków przemysłowych biologicznie rozkładalnych	0,5

Miedź w małych ilościach jest niezbędnym składnikiem wzrostu roślin, organizmów zwierzęcych i człowieka. Jest jednym z dosyć stabilnych składników krwi ludzkiej. Jej stężenie w surowicy waha się najczęściej 100 - 130 $\mu\text{g}/0,1\text{dm}^3$ i jest nieznacznie większe u kobiet niż u mężczyzn. Ponadto w organizmach zwierzęcych jest aktywnym składnikiem hemocjaniny (barwnik krwi niektórych bezkręgowców) oraz oksydazy cytochromowej zwierząt wyższych, a także działa stymulująco na ilość i aktywność hemoglobiny [67]. Jest uważana za pierwiastek niezbędny organizmowi, jednak nadmierne dawki miedzi mogą powodować zespoły chorobowe [77]. Naturalne stężenie miedzi w wodach powierzchniowych wynosi około 2 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, jednakże przekroczone tej dawki miedzi są toksyczne. Pierwiastek ten hamuje wzrost roślin wodnych przy stężeniach wyższych od 100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [99]. Jest również silnie toksyczny dla ryb w stężeniach 80 - 800 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ i hamuje procesy samooczyszczania już przy stężeniach 10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. W wodzie miękkiej o wyższym pH toksyczność jest większa. Przy stężeniu powyżej 1000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ nadaje wodzie gorzki smak.

Cynk w małych stężeniach jest pierwiastkiem potrzebnym do wzrostu organizmów żywych. Wchodzi w skład enzymów, bierze udział w biosyntezie kwasów nukleinowych i polipeptydów. Rozpuszczony występuje jako Zn^{2+} oraz w formie kompleksów. W wyższych stężeniach cynk jest szkodliwy dla roślin i zwierząt. Przy zawartości powyżej 5 mg/dm^3 nadaje wodzie gorzki, metaliczny smak, a w środowisku alkalicznym powoduje mętnienie wody. Przy stężeniach 0,1 - 2 mg/dm^3 jest toksyczny dla ryb i hamuje procesy samooczyszczania przy 0,1 mg/dm^3 .

Kadm jest pierwiastkiem silnie toksycznym. Jego szkodliwe działanie jest związane z kumulowaniem się w organizmach żywych. Istnieją jednak poglądy, że w stężeniach śladowych może być potrzebnym składnikiem pokarmowym dla organizmów zwierzęcych. Wiele przypadków zatruc kadmem wynikało ze spożycia zanieczyszczonych ryb i wody. Kadm w stężeniach 3 - 20 mg/dm^3 jest toksyczny dla ryb i hamuje proces samooczyszczania przy 0,1 mg/dm^3 [84].

W wodach powierzchniowych kadm występuje jako swobodny jon Cd^{2+} przy $\text{pH} < 8$, natomiast przy wyższym pH tworzy się jon $[\text{Cd}(\text{OH})]^+$. W środowisku silnie zasadowym mogą powstać kompleksy $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^-$ i $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$. Kadm na ogół nie utrzymuje się długo w toni wodnej i wytrąca się w postaci węglanów lub adsorbuje się na zawiesinach i osadach dennych. Stężenie kadmu w osadach dennych waha się od poniżej 0,1 do powyżej 3000 mg/kg.

Ołów dostaje się do wód powierzchniowych wraz ze ściekami z zakładów chemicznych, kopalń i zakładów przerabiających rudy tego metalu. Występuje w formie rozpuszczonej jako Pb^{2+} i $[\text{PbCO}_3(\text{aq})]^0$. Przy $\text{pH} = 6$ jony Pb^{2+} i $\text{Pb}(\text{OH})^+$ występują w równych stężeniach, ale przy $\text{pH} = 8$ przeważa $\text{Pb}(\text{OH})^+$. W środowisku alkalicznym ołów tworzy kompleksy, a w obecności chloru tworzy chlorokompleksy, a także silne chelaty z ligandami organicznymi. W wodach powierzchniowych stężenie ołowiu zależy od stopnia spływu zanieczyszczeń z powierzchni terenu. W środowisku wodnym najbardziej toksyczne są rozpuszczalne formy ołowiu. Ołów zakłóca procesy samooczyszczania wód już przy stężeniach $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [84]. Szkodliwy wpływ na rośliny zaobserwowano przy stężeniach ołowiu w ilości 100 - 5000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [99]. W wysokich stężeniach i przy niższej twardości wody ołów jest także szkodliwy dla ryb [55]. W wodzie o twardości $14 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ CaCO}_3$ cały ołów występował w roztworze, a przy twardości $53 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ CaCO}_3$ większość ołowiu podlegała wytrąceniu, a w roztworze pozostało $1,6 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Woda miękka zawierająca azotan ołowiu okazała się toksyczna dla pstrąga tęczowego przy stężeniu ołowiu $1 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Toksyczność ostra w stosunku do ryb jest widoczna przy stężeniach ołowiu 100 - 15000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [60].

2.3. Metody usuwania metali ciężkich

Do uzdatniania wody do spożycia oraz oczyszczania popłuczyn kąpielowych zawierających metale ciężkie stosuje się głównie metody fizykochemiczne. Zalicza się do nich procesy membranowe, strącanie, koagulacja, elektrodializa, wymiana jonowa, adsorpcja oraz procesy biotechnologiczne. Wybór metody zależy od rodzaju i składu ścieków, postaci i stężenia usuwanych składników oraz wymaganego stopnia oczyszczenia.

Chemiczne strącanie jest procesem pozwalającym usuwać z wody jony metali w wyniku strącania ich trudno rozpuszczalnych związków [6]. W oczyszczaniu ścieków stosuje się strącanie chemiczne wodorotlenków, a następnie oddzielenie ich od cieczy poprzez filtrację lub osadzanie. Skuteczność strącania trudno rozpuszczalnych związków metali ciężkich zależy od wartości pH , rodzaju, stężenia oraz formy występowania w wodzie usuwanego metalu i wartości iloczynu rozpuszczalności jego wodorotlenku. Rozpuszczalność wodorotlenku zależy od odczynu, maleje wraz ze wzrostem pH . Najłatwiej strącane jest żelazo i glin, najtrudniej kadm i mangan. Przez podniesienie odczynu ścieków do $\text{pH} = 8,5$ można w znacznym stopniu usunąć Fe^{3+} , Cr^{3+} czy Cu^{2+} , natomiast jony niklu,

cynku, żelaza dwuwartościowego i kadmu nadal pozostają w roztworze w stężeniach ponad 5 g/m³. Wytrącony przy niższym odczynie jon glinowy ponownie przechodzi do roztworu w postaci glinianów. W obecności amoniaku powstają kompleksowe związki z niektórymi metalami (Zn, Cu i Cd), co uniemożliwia ich całkowite wytrącenie. Stopień ujemnego oddziaływania amoniaku na wytrącanie metali zależy od wartości pH ścieków oraz stężenia i jest różny dla poszczególnych metali. Praktyczny zakres wartości pH wymagany przy strącaniu efektywnym Zn²⁺ za pomocą NaOH powinien wynosić 8,4 - 11 i może być rozszerzony do wartości pH równego 13 przez zastosowanie CaO.

Proces strącania przebiega sprawniej i efektywniej, jeśli w roztworze znajduje się kilka metali. Nikiel i kadm wytrącają się lepiej w obecności metali trójwartościowych takich jak Fe, Al, Cr [34]. Jeżeli w oczyszczanej wodzie znajdują się ligandy organiczne (kwas humusowy, kwas cytrynowy i szczawiowy, EDTA) tworzące z metalami ciężkimi trwałe i rozpuszczalne kompleksy, to ich obecność zmniejsza skuteczność usuwania metali ciężkich. Natomiast gdy w ściekach występuje więcej niż jeden metal, należy dobrać odczyn gwarantujący minimalną rozpuszczalność sumaryczną, gdyż prawodawstwo polskie oprócz dopuszczalnego stężenia poszczególnych metali, ogranicza jeszcze zawartość sumy metali [15]. Mankamentem strącania trudno rozpuszczalnych związków metali ciężkich w środowisku alkalicznym jest to, że po strąceniu chemicznym i usunięciu z wody wytrąconych osadów zachodzi konieczność neutralizacji. Często używanym reagentem w zakładach oczyszczania wody jest wapno Ca(OH)₂, które w środowisku wodnym dysocjuje na jony Ca²⁺ oraz na jony OH⁻. Jon OH⁻ reagując z domieszkami wody obecnymi w postaci jonowej tworzy związki nierozpuszczalne [161, 162].

Koagulacja - flokulacja to proces destabilizacji cząstek koloidalnych w wyniku dodania do ścieku koagulantu, łączeniu się cząstek zdestabilizowanych w agregaty, a następnie ich sedymentacji [133]. Czynnikiem powodującym koagulację może być dodatek elektrolitu, dodatek koloidu o przeciwnym znaku ładunku elektrycznego do ładunku cząstek koloidowych, dehydratacja zolu, odparowanie lub wymrażanie ośrodka dyspersyjnego, a także czasami ogrzewanie lub wytrząsanie zolu. Koagulacja solami glinu i żelaza może zapewnić wysoki stopień usuwania metali ciężkich. Efektywność procesu zależy od rodzaju i formy występowania metalu w wodzie, rodzaju i dawki koagulantu, wartości pH wody [83]. Podczas koagulacji solami glinu i żelaza na kłaczkach Al(OH)₃ i Fe(OH)₃ adsorbowane są głównie trudno rozpuszczalne związki metali ciężkich, stąd skuteczność ich usuwania jest największa w zakresie pH, przy którym rozpuszczalność Al(OH)₃ i Fe(OH)₃ jest najmniejsza i istnieje możliwość powstania trudno rozpuszczalnych połączeń metali. W związku z tym dla większości metali, przy braku ligandów organicznych, skuteczniejszym koagulantem są sole żelaza, które mogą być stosowane przy wyższych wartościach pH niż sole glinu. Badania usuwania miedzi, ołowiu, niklu i cynku wykazały natomiast jednoznacznie, iż sprawność procesu zwiększała się ze wzrostem pH, a największą

skuteczność uzyskano przy pH odpowiadającym optymalnej wartości strącania trudno rozpuszczalnych związków tych metali. W zakresie pH bliskim obojętnemu (najczęściej stosowanym w oczyszczaniu wody) stopień usuwania metali ciężkich, głównie cynku i niklu, może być niewystarczający. Skuteczność usuwania metali może być wysoka wraz ze zwiększeniem wartości pH przy zastosowaniu koagulantu żelazowego. Powoduje to konieczność włączenia do układu technologicznego procesu rekarbonizacji po koagulacji i usunięciu z wody wytrąconego osadu [72].

Podczas drugiej fazy koagulacji zachodzi flokulacja, czyli łączenie się zdestabilizowanych cząstek i powstawanie kłaczków o dobrych właściwościach sedymentacyjnych. Flokulantami są nieorganiczne polimery (krzemionka aktywowana) i polimery naturalne (skrobia, algina) lub polimery syntetyczne. Pomimo wielu zalet takich jak szybka sedymentacja, wysoki poziom odwodnienia osadu, metoda ta posiada również wady. Należą do nich: wysokie koszty eksploatacyjne, duże zużycie reagentów chemicznych [66] oraz powstawanie dużych ilości osadów [11], które są niestabilne chemicznie w warunkach ich składowania [31].

Flotacja to metoda rozdziału substancji stałych i rozpraszanie się ich w zawieszinie wodnej pod wpływem związków pianotwórczych wykorzystująca różnicę zwilżalności tych substancji przez ciecz [161, 162]. Substancja dobrze zwilżalna opada na dno naczynia, natomiast substancja źle zwilżalna unosi się na powierzchni cieczy, silnie rozwiniętej dzięki odpowiednim związkom pianotwórczym. Powstawaniu obfitej piany służy przedmuchiwanie roztworu strumieniem powietrza. Skuteczność procesu zależy od wielkości pęcherzyków powietrza, które są wprowadzane do ścieków. Drobiny powietrza przylegają do zanieczyszczeń i wynoszą je na powierzchnię w postaci pływającego kożucha. Wyższy poziom redukcji zanieczyszczeń uzyskuje się poprzez dozowanie reagentów chemicznych, czyli koagulantu lub flokulantu. W przeciwieństwie do sedymentacji, w procesie flotacji możliwe jest, przy zastosowaniu powietrza, usuwanie cząstek o większym bądź mniejszym ciężarze niż woda.

Rozróżnia się flotacje takie jak: flotacja ciśnieniowa nazywana także flotacją rozpuszczonym powietrzem (DAF), flotacja bezciśnieniowa, czyli flotacja powietrzem zdyspergowanym, elektroflotacja oraz flotacja biologiczna. Najczęściej stosowana w usuwaniu metali ciężkich jest flotacja ciśnieniowa [173], która jest procesem flotacji wymuszonej z użyciem bardzo drobnych pęcherzyków powietrza lub tzw. mikro-pęcherzyków o wielkości średnicy od 40 do 70 μm . Metoda ta wykorzystuje zjawisko tworzenia się trwałego aglomeratu złożonego z kłaczków zawieszin pokoagulacyjnych i pęcherzyków powietrza. Powstały w wyniku łączenia się kłaczków i pęcherzyków aglomerat w procesie wolnego mieszania ma gęstość mniejszą od gęstości wody i wynoszony jest na powierzchnię urządzenia, w którym zachodzi proces klarowania.

Szerokie zastosowanie do uzdatniania wody do spożycia, a także do oczyszczania ścieków przemysłowych, szczególnie pod kątem zamykania obiegów

wodno-ściekowych mają procesy membranowe [8]. Zalicza się do nich ultrafiltrację - UF, nanofiltrację - NF, odwróconą osmozę - RO oraz elektrodializę. Wspólną cechą wszystkich technik membranowych jest to, że proces separacji przebiega dzięki obecności membrany. Membrana uważana jest za półprzepuszczalną barierę rozdzielającą dwie fazy ciekłe lub gazowe, a transport cząsteczek przez nią zachodzi dzięki zastosowaniu odpowiedniej siły napędowej - w większości procesów jest to różnica ciśnień, stężeń lub temperatury po obu stronach membrany. Mechanizm separacji oparty jest na stosunku wielkości cząstki rozpuszczonej lub koloidalnej (zawiesinowej), obecnej w roztworze, do wielkości porów porowatej membrany. Pod wpływem przyłożonego ciśnienia rozpuszczalnik oraz substancje rozpuszczone o niskiej masie cząsteczkowej lub koloidalne przechodzą przez membranę, natomiast inne cząsteczki o większej masie cząsteczkowej oraz koloidy i drobne zawiesiny są przez nią zatrzymywane. Zatrzymywane są cząsteczki o coraz to mniejszych masach cząsteczkowych, dlatego rośnie oporność hydrauliczna membran i stosuje się coraz to większe ciśnienia transmembranowe. Rozróżnia się membrany porowate, które są stosowane głównie w mikro- i ultrafiltracji, nieporowate - stosowane w procesie odwróconej osmozy oraz membrany ciekłe [17]. Mikro- i ultrafiltracja są jednymi z najczęściej stosowanych technik membranowych przeznaczonych do oczyszczenia, zateżania bądź frakcjonowania związków. Procesy te różnią się wielkością separowanych cząsteczek. Podstawę separacji stanowi wielkość i kształt cząstek, a rozdział następuje na zasadzie sitowej.

W ultrafiltracji (UF) wykorzystuje się membrany porowate o promieniu porów w przedziale od 1nm do 0,05 μm . Technika tą oddzielane są składniki o masie cząsteczkowej powyżej 500 lub alternatywnie cząsteczki o średnicach 2 – 20 nm [128, 160]. W procesie ultrafiltracji stosuje się membrany asymetryczne, w których opór hydrauliczny określony jest praktycznie przez grubość warstwy separującej (naskórkowej), wynoszącej zazwyczaj poniżej 1 μm [131]. Większość membran stosowanych na skalę przemysłową jest preparowana z polimerów metodą inwersji faz oraz z materiałów ceramicznych (membrany kompozytowe).

Niewątpliwie zaletą ultrafiltracji jest niskie ciśnienie wynoszące od 0,1 do 1 MPa oraz niezbyt duża kubatura zestawu oczyszczającego. Wadą stosowania tej metody jest wysoki koszt operacyjny [4] oraz występowanie zjawiska foulingu podczas pracy membran. W wyniku foulingu zachodzi odkładanie się dużych cząstek zawiesin, koloidów i innych związków wielkocząsteczkowych na powierzchni lub w porach membrany, ograniczając jej przepuszczalność oraz żywotność [101, 27].

W nanofiltracji (NF) i odwróconej osmozie (RO) stosuje się membrany nieporowate, które nie zawierają porów makroskopowych, a transport przez nie odbywa się dzięki mechanizmowi rozpuszczanie - dyfuzja. Substancja ulega najpierw rozpuszczeniu w membranie, a następnie dyfunduje przez nią dzięki sile dyfuzji lub ciśnienia hydraulicznego [18].

Nanofiltracja (NF) jest techniką membranową, której siłą napędową jest różnica ciśnień po obu stronach membrany, wykazuje typowe cechy ultrafiltracji (efekt sitowy) oraz odwróconej osmozy (separację substancji o rozmiarach cząsteczek mniejszych od średnicy porów membrany). Membrany charakteryzują się niską retencją jonów jednowartościowych, a wysoką dwu- i więcej wartościowych oraz związków organicznych o masie cząsteczkowej powyżej 300. Ze względu na większą średnicę porów membran, ciśnienie transmembranowe konieczne do wywołania transportu substancji rozpuszczonej jest dla systemu nanofiltracji niższe niż przy odwróconej osmozie, czyli od 0,5 - 2 MPa, co jest niewątpliwie zaletą tej metody [17, 97]. Pozytywne wyniki usuwania jonów Ni(II) ze ścieku pochodzącego z przemysłu galwanicznego uzyskano na membranie z alkoholu poliwinylowego o grubości warstwy separującej (naskórkowej) oznaczonej symbolem NTR 7250. Efekty usuwania ze ścieku zależały od zastosowanego ciśnienia transmembranowego i stężenia początkowego ścieku. Najlepsze efekty usuwania tych jonów ze ścieków uzyskano przy ciśnieniu transmembranowym 0,29MPa [2]. Równocześnie prowadzone badania usuwania jonów Cu(II) i Cd(II) ze ścieków syntetycznych o stężeniu początkowym metali 200 mg/dm³ udowodniły, że w procesie nanofiltracji usunięto 90% miedzi oraz 97% kadmu. W procesie odwróconej osmozy usunięto 98% jonów miedzi oraz 99% jonów kadmu. Oba procesy efektywnie usuwają metale ciężkie ze ścieku, jednakże nanofiltracja wymaga niższych ciśnień niż odwrócona osmoza [97]. Przy eksploatacji membran, oprócz zjawiska foulingu, obserwuje się rozwój bakterii na ich powierzchni. Fouling powierzchniowy likwiduje się przez kąpiele z dodatkiem anionowych środków powierzchniowo czynnych. Bakterie najczęściej są usuwane za pomocą chloru oraz wodnych roztworów formaldehydu. Większość membran stosowanych do nanofiltracji jest odporna na chlor w stężeniu dochodzącym do 20 g Cl/m³. Przy stałym ciśnieniu i zwiększeniu się oporów na membranie następuje szybki spadek jej wydajności. Przy spadku temperatury wody od 20°C do 5°C lepkość dynamiczna wody wzrasta 1,5-krotnie. Powoduje to zmniejszenie wodoprzepuszczalności nanofiltracyjnych aż o 35%.

Odwróconą osmozę (RO) stosuje się do separacji związków małowcząsteczkowych (sole nieorganiczne, małowcząsteczkowe związki organiczne) od rozpuszczalnika. Promień porów membran w procesie odwróconej osmozy jest mniejszy od 2 nm. Konieczne jest stosowanie wyższych ciśnień transmembranowych, czyli 1,5 - 10 MPa, niż w przypadku ultrafiltracji, ponieważ związki małowcząsteczkowe charakteryzują się wyższymi ciśnieniami osmotycznymi, zależnymi od stężenia, niż roztwory związków wielkocząsteczkowych. U podstaw procesu odwróconej osmozy leży zjawisko osmozy naturalnej, polegające na samorzutnym przenikaniu rozpuszczalnika przez membranę półprzepuszczalną. Jeżeli membrana rozdziela roztwór od rozpuszczalnika lub dwa roztwory o różnym stężeniu, następuje przepływ rozpuszczalnika w kierunku roztworu o większym stężeniu. Jeżeli po stronie roztworu wytworzy się ciśnienie hydrostatyczne przewyższające ciśnienie osmotyczne, rozpuszczalnik będzie przenikał

z roztworu bardziej stężonego do rozcieńczonego [78]. W wyborze membrany do procesu odwróconej osmozy decydującą rolę odgrywa powinowactwo rozpuszczalnika do materiału membrany, natomiast znacznie mniejszą rolę wielkość jej porów, gdyż mechanizm separacji ma charakter rozpuszczania i dyfuzji. W procesie odwróconej osmozy stosuje się membrany asymetryczne zbudowane z jednego polimeru o właściwościach hydrofilowych (octan celulozy, poliamidy aromatyczne) oraz membrany kompozytowe. Metodę odwróconej osmozy zastosowano do oczyszczania ścieków zawierających nikiel [17]. Przy użyciu membran z octanu celulozy, z modułami spiralnymi o wydajności filtratu $3,78 \text{ m}^3/\text{d}$ przy $4,2 \text{ MPa}$, uzyskano wysoki współczynnik retencji jonów niklu (ponad 99%), z różnych rodzajów kąpieli do niklowania.

Odwrócona osmoza jest skuteczniejszą metodą w usuwaniu jonów metali ciężkich z roztworów nieorganicznych w porównaniu do ultrafiltracji i nanofiltracji, gdyż efektywność oczyszczania roztworów metali o stężeniach od 21 do $200 \text{ mg}/\text{dm}^3$ wynosi powyżej 97%. W zależności jednak od porowatości membrany, hydrofilności materiału, grubości warstwy separującej [90] proces odwróconej osmozy jest efektywny, gdy optymalny pH roztworów wynosi od 3 do 11, a ciśnienie transmembranowe od $0,45$ do $1,5 \text{ MPa}$. Zaletą procesów odwróconej osmozy i nanofiltracji jest prostota stosowanych rozwiązań aparaturowych. W skład każdej instalacji wchodzi właściwy zestaw z niezbędnym oprzyrządowaniem. Moduł stanowi zwartą jednostkę konstrukcyjną, zapewniającą upakowanie odpowiednio dużej powierzchni rozdzielania.

W procesie odwróconej osmozy i nanofiltracji zachodzi jednak blokowanie membran nie tylko wskutek zjawiska foulingu, ale także w wyniku wytrącania się kryształów soli, zwanego zjawiskiem scalingu [125,88]. Wytracają się głównie węglany oraz siarczan wapnia i baru. W celu ochrony membran ciecz poddawana jest wstępnej obróbce poprzez dodawanie kwasu solnego lub stosuje się silnie kwaśne kationity pracujące w cyklu sodowym w celu zamiany jonów wapnia na jony sodu. Stosuje się także strącanie chemiczne za pomocą wapna oraz dodawanie do nadawy polifosforanów celem stabilizacji soli wapnia. Inne zastrzeżenia w stosunku do odwróconej osmozy związane są ze stosowaniem coraz większych ciśnień, co powoduje wzrost kosztów eksploatacyjnych. Ponadto w procesie otrzymuje się retentat, który jest zatężonym roztworem substancji zawartych w nadawie, zatem jeśli nie ma utylizacji retentatu, zwiększa się ryzyko zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Membrany z octanów celulozy nie są odporne na niskie i wysokie wartości pH oraz na wysoką temperaturę i zanieczyszczenia mikrobiologiczne. Bardziej wytrzymałe na zmiany pH są membrany z poliamidów aromatycznych. Wadą tych membran jest niska odporność na chlor. Pomimo wielu ograniczeń techniki membranowe są coraz szerzej stosowane w technologiach oczyszczania ścieków przemysłowych.

Elektrodializa (ED) jest procesem membranowym, którego istota polega na ukierunkowanym transporcie jonów przez membrany jonoselektywne (posiadające ładunek elektryczny) pod wpływem pola elektrycznego [20]. Elektrodializer

składa się z szeregu komór rozdzielonych membranami jonoselektywnymi, na przemian aniono - kationoselektywnymi, przy czym w komorach skrajnych umieszczone są elektrody. Proces zateżnienia i rozcieńczenia zachodzi w komorach naprzemiennie [125, 26].

Własności jonoselektywne nadaje membranom ich struktura chemiczna. Są to cienkie folie polistyrenu lub innego polimeru z grupami jonogennymi. Membrany kationoselektywne zawierają najczęściej grupy sulfonowe ($-\text{SO}_3\text{H}$), karboksylowe ($-\text{COOH}$), a niekiedy fosforanowe ($-\text{H}_2\text{PO}_3$), natomiast membrany anionoselektywne- grupy aminowe o różnej rzędowości. Metoda elektrodializy jest szczególnie przydatna i często stosowana do oczyszczania wód popłucznych i ścieków z zakładów galwanizerskich [40]. Z powodzeniem zastosowano elektrodializę w instalacji do powlekania metalami takimi jak złoto, platyna, nikiel, miedź, srebro, kadm, cynk oraz stopy cyny i ołowiu. Roztwór soli metalu zateżniono do stężenia równego stężeniu tego składnika w kąpeli galwanicznej, na przykład dla Ni od 1 g/dm^3 do 60 g/dm^3 . W przypadku ścieków galwanizerskich odpowiedni dobór membran jonowymiennych umożliwia odzysk składników kąpeli i ich oczyszczenie. Proces prowadzony z wykorzystaniem membran bipolarnych, czyli stanowiących połączenie membran kationo- i anionoselektywnych w odniesieniu do przeróbki roztworów potrawiennych lub ścieków galwanicznych posiada zalety, z których najważniejsze to możliwość otrzymywania czystych produktów (kwasu, zasady) w postaci stężonego roztworu, a także redukcja stężenia soli w odprowadzonym strumieniu ścieków, związana z odzyskiem wartościowych chemikaliów. Procesy elektrodializy znalazły zastosowanie do usuwania miedzi z zużytych roztworów do trawienia w kwasie siarkowym i chromowym oraz zanieczyszczeń metalicznych z kąpeli do chromowania [87]. Pomimo zalet takich, jak wysoki stopień odzysku metali ciężkich oraz wody w elektrodializie nie można równocześnie usunąć substancji (np. związków organicznych) ze strumienia rozcieńczonego, co jest możliwe w przypadku odwróconej osmozy. Ponadto ujemnym zjawiskiem jest polaryzacja stężeniowa, która powoduje tworzenie się, w bezpośrednim sąsiedztwie membrany, warstwy granicznej roztworu o stężeniu przewyższającym średnie stężenie poddawanego separacji. Wywołuje to niekorzystne obniżenie szybkości procesu oraz zmianę własności separacyjnych membrany.

Adsorpcja jest to zagęszczanie substancji na powierzchni ciała stałego lub w objętości jego mikroporów wskutek działania sił przyciągających [8, 76]. Do usuwania zanieczyszczeń nieorganicznych z zanieczyszczonej wody stosuje się między innymi węgle aktywne. Na podstawie wielkości i kształtu ziaren wyróżnia się węgle aktywne pyliste (PAC), granulowane (GAC) oraz włókniste (ACF). Pyliste węgle aktywne są stosowane w układzie porcjowym i mogą być dawkowane do wody surowej w procesie koagulacji lub przed filtracją. Dawkowane są do wody na „mokro” w postaci suspensji zawierającej do 10% węgla pylistego lub na „sucho”. Pozostałe zaś węgle aktywne są eksploatowane w układach przepływowych jako warstwa w wielowarstwowych złożach filtra-

cyjnych lub jako złoża adsorpcyjne. Skuteczność adsorpcji zanieczyszczeń nieorganicznych zależy głównie od wartości ich potencjału adsorpcji i ilości grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywnego, pojemności adsorpcyjnej, wielkości powierzchni właściwej, wielkości i rozkładu porów, formy występowania metalu oraz odczynu [82]. Przydatność adsorpcji w usuwaniu metali ciężkich jest różnie oceniana przez różnych autorów. Stopień usuwania metali ciężkich zależy od formy ich występowania w wodzie, rodzaju węgla aktywnego oraz wartości pH [104, 80]. Stwierdzono, że węgiel aktywny zastosowany w celu usuwania związków organicznych zmniejsza również stężenie metali ciężkich, które tworzą z usuwanymi związkami organicznymi połączenia metaloorganiczne. Ponieważ w adsorpcji usuwane są trudno rozpuszczalne połączenia metali, dla większości z nich skuteczność procesu zwiększa się wraz ze wzrostem pH. Efekty oczyszczania ścieków, w których występują metale ciężkie, głównie w formie nieorganicznej, zależą przede wszystkim od wartości pH, a w mniejszym stopniu od rodzaju i dawki adsorbentu [72]. Optymalna wartość pH roztworów powinna mieścić się w zakresie od 2 - 7 przy stężeniu jonów metali od 10 do 100 mg/dm³ [77, 78]. Możliwe jest także zwiększenie adsorpcji zanieczyszczeń jonowych w wyniku odpowiedniej modyfikacji węgla aktywnego [53]. Modyfikacja węgla aktywnego polegająca na wzbogacenia węgla w grupy funkcyjne zawierające siarkę, umożliwia skuteczne usuwanie rtęci z roztworów wodnych [87].

Z uwagi na względnie wysokie ceny granulowanego węgla aktywnego oraz wprowadzanie regeneracji chemicznej i mikrobiologicznej pylistych węgla aktywnych adsorpcja metali ciężkich na tych materiałach jest metodą kosztowną. Stosuje się zatem do produkcji węgla aktywnych materiały zastępcze, czyli osady ze ścieków komunalnych, pocelulozowych, przemysłu spożywczego [73], odpadów rolniczych [9, 35, 95, 70, 3, 14, 63], które po modyfikacji chemicznej lub termicznej można stosować do usuwania jonów metali ciężkich.

Metody biotechnologiczne są również metodą eliminacji metali ze ścieków. Do szeroko stosowanych metod biologicznych zalicza się procesy przebiegające na złożu biologicznym oraz wykorzystanie osadu czynnego. Złoże biologiczne tworzą mikroorganizmy zasiedlające błonę biologiczną na materiale, przez który przesączają się ścieki [25]. Wykorzystują one wiele metali ciężkich w ilościach śladowych do procesów metabolicznych. Niezależnie od aktywnej biotransformacji metale mogą wiązać się ze strukturami żywych i martwych komórek na drodze reakcji fizyczno - chemicznych. Osad czynny jest wysoko wyspecjalizowaną biocenozą, na którą składają się zarówno mikroorganizmy (bakterie, grzyby, pierwotniaki), jak i zwierzęta tkankowe (wrotki i nicienie). Mechanizmy usuwania metali ciężkich ze ścieków przez osad czynny to przede wszystkim fizyczne strącanie nierozpuszczalnych form metali w obrębie kłaczków osadu, wiązanie z bakteryjnymi zewnątrzkomórkowymi polimerami, akumulacja w komórkach mikroorganizmów rozpuszczalnych form metali oraz uwalnianie form lotnych metali [169]. Oprócz adsorpcji zachodzi zjawisko strącania lub

krystalizacji na powierzchni komórki. Skuteczne usuwanie metali z roztworów przez mikroorganizmy zależy od procesów takich jak adsorpcja, strącanie, wymian jonowa [24]. Usuwanie metali ciężkich ze ścieków metodą biotechnologiczną jest ograniczone przez duże koszty związane z oddzielaniem biomasy od wody osadowej po procesie sorpcji oraz małą trwałością biomasy, uniemożliwiająca wielokrotne użycie mikroorganizmów w kolejnych cyklach sorpcji i desorpcji. Unieruchomienie organizmów utrudnia przechodzenie ich do ruchomej fazy unoszącej substrat i produkt, pozwala na zwiększenie gęstości populacji mikroorganizmów w reaktorze oraz na efektywniejsze oddzielanie biomasy od roztworu. Wpływa też korzystnie na wytrzymałość i trwałość biomasy, a także na wzrost możliwości jej wykorzystywania w procesach ciągłych. Z uwagi na koszty, stosowanie mikroorganizmów jako biosorbentów może być opłacalne pod warunkiem odzyskiwania metalu z biosorbentu na drodze desorpcji, jak i możliwości wielokrotnego użycia sorbentów w kolejnych cyklach sorpcji i desorpcji. Zestawienie zalet i wad poszczególnych metod przedstawiono w tabeli 2.2.

Tabela 2.2. Wady i zalety metod usuwania metali ciężkich

Metoda	Zalety	Wady
Chemiczne strącanie	niski koszt kapitałowy oraz prosta obsługa	wytwarzanie osadów i dodatkowe koszty ich likwidacji, konieczność doczyszczania
Koagulacja /flotacja	poprawa osadzania osadów, wysoki poziom ich odwodnienia	duże zużycie reagentów chemicznych, powstawanie osadów niestabilnych chemicznie
Flotacja ciśnieniowa	niska energochłonność i koszty, pełne zautomatyzowanie procesu podczyszczania, nieskomplikowana obsługa	wymagane późniejsze, dodatkowe oczyszczanie w celu poprawy usuwania metali ciężkich, znaczne koszty likwidacji osadów
Ultrafiltracja	mniejsza kubatura urządzeń, a tym samym miejsca, niskie ciśnienie transmembranowe (0,1 - 1,0 MPa)	wysokie koszty operacyjne, membrany podatne na „fouling” oraz polaryzację stężeniową
Nanofiltracja	ciśnienie transmembranowe (0,5 - 2,0 MPa)	wysokie koszty operacyjne, membrany podatne na „fouling”, membrany z octanów celulozy są nieodporne na niskie i wysokie wartości pH oraz na wysoką temperaturę i zanieczyszczenia

Tabela 2.2. c.d.

Odwrócona osmoza	wysoki poziom usuwania, minimalne zużycie środków chemicznych, brak odpadów stałych, jedynym odpadem jest koncentrat (zateżony koncentrat), który pozostaje na składowisku	duże zużycie energii z powodu wysokiego ciśnienia (1 - 6,0 MPa), membrany podatne na „scaling”, otrzymywanie zateżonego retentatu, zbyt wysokie temperatury powodują hydrolizę błon, natomiast niskie - zmniejszony przepływ wody
Elektrodializa	zmniejszenie liczby jednostkowych operacji, eliminacja dodatkowych reagentów, ograniczenie strat produktu, minimalizacja odpadów	nieidealna selektywność membrany, konieczność wstępnego oczyszczania roztworów, okresowe serwisowania stosów membran, które instalowane są równolegle, duża intensywność polaryzacji stężeniowej
Adsorpcja	wysoki stopień usuwania, szybka realizacja eksperymentów, regeneracja adsorbentów	wysokie ceny węgla aktywnego
Biosorpcja	wykorzystanie odpadów z przemysłu (granulaty korkowe), wysoka wydajność przy niskich stężeniach metali, regeneracja, odzysk metali ciężkich	wysokie koszty związane z oddzielaniem biomasy od wody osadowej po procesie, mała trwałość biomasy
Wymiana jonowa	brak osadów, odzysk metali, mało czasochłonna (selektywne wiązanie metali), niski koszt naturalnych materiałów, łatwość i wygoda prowadzenia badań terenowych, możliwość specjacji, szybka realizacja eksperymentów, oczyszczanie ścieków bardzo rozcieńczonych do wartości dopuszczalnych stężeń	przed wymianą jonową wymaga się oczyszczenia ścieku ze stałych zawiesin, wysoki koszt instalacji, konieczność regeneracji i powstawanie roztworów poregeneracyjnych

2.4. Wymiana jonowa

2.4.1. Rodzaje i budowa wymienniczy jonowych

Wymiana jonowa jest metodą stosowaną do oczyszczania wód przemysłowych i chłodniczych, ścieków oraz do uzdatniania wody. Stosuje się ją także do obróbki wód popłucznych w celu uzyskania wody przydatnej do ponownego wykorzystania w procesach technologicznych.

Wymiana jonów zachodzi w ilościach równoważnych, jest odwracalna i stechiometryczna. W ten sposób nie zostaje naruszona elektroobojętność ani w roztworze, ani w strukturze ciała stałego [124]. Praktyczne znaczenie w gospodarce wodno - ściekowej mają żywice jonowymienne, czyli wielkocząsteczkowe substancje o strukturze przestrzennie usieciowanej, wykazujące zdolności do wymiany własnych jonów na jony znajdujące się w otaczającym je roztworze. Ziarna jonitów są zbudowane z polimeru organicznego lub rzadziej z polimeru nieorganicznego, z którym związane są grupy funkcyjne, zwane często grupami jonogennymi lub jonowymiennymi. Grupy te, dysocjując, odcepiają ruchome kationy lub aniony, które mogą być wymieniane na inne z roztworem zewnętrznym. Jonity wymieniające z roztworem zewnętrznym kationy zwane są kationitami, natomiast te, które zdolne są do wymieniania anionów, zwane są anionitami. Uwzględniając chemiczne właściwości grup funkcyjnych można ogólnie podzielić je na te, których grupy funkcyjne, jonowymienne są kwasami (są to kationity) oraz te, których grupy funkcyjne są zasadami (są to anionity). Traktując wymiennicze jonowe jako elektrolity wyróżnić można jonity, w których grupy funkcyjne są mocnymi elektrolitami (mocne kwasy i zasady), oraz takie, których grupy funkcyjne są słabymi elektrolitami (słabe kwasy i zasady). Ze względu na pochodzenie jonity dzielą się na naturalne i syntetyczne, ze względu zaś na rodzaj polimeru na jonity organiczne i nieorganiczne.

Przebieg reakcji wymiany jonowej uzależniona jest od istnienia jonów, które powstają w procesie dysocjacji elektrolitycznej, co oznacza, że kationity mogą brać udział w reakcjach wymiany jonowej po zdysocjowaniu ich grup kwasowych, a anionity po zdysocjowaniu ich grup zasadowych [114].

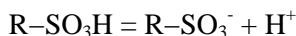
Jonity nieorganiczne naturalne mają niewielkie znaczenie praktyczne z powodu małej pojemności jonowymiennej. Do tej grupy należą tlenki metali (np. Al_2O_3 , Fe_2O_3), wodorotlenki, związki cyrkonu lub tytanu oraz niektóre minerały [8]. Do nich należą zeolity oraz minerały ilaste takie jak: kaolinit [172], montmorillonit [1], wermikulit [150], glaukonit [135]. Minerały ilaste to uwodnione krzemiany glinu, magnezu, żelaza i innych metali (głównie warstwowe i warstwowo - wstęgowe). Podstawowym elementem ich struktury jest pakiet, który składa się zazwyczaj z 2 lub 3 warstw krzemotlenowych i metalotlenowodorotlenowych. Zeolity obejmują grupę glinokrzemianów metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych o strukturze krystalicznej, zawierającej wolne przestrzenie (kanaliki i komory), które warunkują specyficzne ich cechy, czyli właściwości

sorpcyjne i katalityczne, zdolność jonowymienną oraz sita molekularne [29]. Pod względem strukturalnym wyróżnia się trzynaście szeregów zeolitów [32]. Wysoki stopień usuwania jonów metali ciężkich wykazuje klinoptilolit, który jest zeolitem najbardziej rozpowszechnionym w przyrodzie. Pozytywne wyniki usuwania jonów metali ciężkich ze ścieków miejskich uzyskano po zastosowaniu naturalnego klinoptilolitu ukraińskiego z kopalni Sokirnitskoe oraz modyfikowanego za pomocą 3% HCl. Ilość dawki zeolitu, czas kontaktu i uziarnienie mają wpływ na efektywność usunięcia jonów metali ze ścieków. Wstępna aktywacja zeolitu znacznie zwiększa stopień usunięcia jonów kadmu i ołowiu natomiast w przypadku chromu i miedzi, obserwuje się nieznaczny stopień usunięcia metali [164]. Klinoptilolit usuwa zbliżone ilości Cr(III) tj. 90%, o stężeniu roztworu 100 mg/dm³, w porównaniu do handlowych żywic takich jak IRN77 i SKN 1 [124, 5]. Zastosowanie klinoptilolitu do usuwania metali ciężkich nabrało dużego znaczenia, o czym świadczą liczne publikacje [68, 65, 116, 45].

Przykładem syntetycznego jonitu nieorganicznego jest związek cyny i fosforu uzyskiwany w reakcji $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i NaH_2PO_4 w obecności NaOH.

Jonity organiczne półsyntetyczne są jonitami naturalnymi organicznymi poddawany obróbce chemicznej, takiej jak fosforylowanie, utlenianie, sulfonowanie, np. węgiel bitumiczny traktowany stężonym kwasem H_2SO_4 . Za pomocą reakcji chemicznych na jonitach organicznych naturalnych takich jak celuloza, lignina, torf i węgiel otrzymuje się substancje o właściwościach głównie wymiennie - adsorpcyjnych (jonito - sorbenty), stosowane do rozdzielania i wyodrębniania substancji biologicznie czynnych.

Jonity organiczne syntetyczne zwane potocznie żywicami jonitowymi stanowią największą grupę wymiennaczy jonowych [111, 112, 165, 141]. Z handlowo dostępnych kationitów praktyczne znaczenie w gospodarce wodno - ściekowej mają tylko kationity sulfonowe oraz karboksylowe. Kationity sulfonowe mają sulfonową grupę jonogenną, która będąc silnym kwasem dysocjuje wg równania, niezależnie od środowiska:



Natomiast kationity karboksylowe mają karboksylową grupę jonogenną, która będąc słabym kwasem dysocjuje tylko przy $\text{pH} > 7$, zgodnie z zapisem reakcji:



Grupy jonogenne kationitu karboksylowego są słabym kwasem i dlatego dysocjują dopiero przy wyższych wartościach pH, czyli grupa karboksylowa wykazuje wysokie powinowactwo do jonów wodorowych. Oznacza to, że jony wodorowe będą z łatwością wypierały inne jony z fazy jonitu. Wysokie powinowactwo grupy karboksylowej do jonów wodorowych powoduje, że sorpcja kationów na jonicie karboksylowym jest zależna od pH roztworu poddawanego

obróbce. Odczyn roztworu powinien być dostatecznie wysoki, aby słaby kwas, jakim jest R-COOH, uległ dysocjacji, albowiem dopiero po dysocjacji $R-COOH = R-COO^- + H^+$ może zachodzić wymiana jonowa [114,113].

Zadowalające efekty usuwania metali ciężkich uzyskano na kationicie syntetycznym, silnie kwaśnej żywicy Amberlit IR-120 zawierającej sulfonową grupę funkcyjną oraz jonicie chelatującym Dowex 2-X4 posiadającym grupę aktywną trimetylobenzyloaminową. Gwarantują one prawie 100% wymianę jonów Zn(II), Cr(III) przy stężeniu początkowym jonów Cr(III) - 2, 99 mg/dm³ oraz Zn(II) - 5,43 mg/dm³ [129]. Pozytywne efekty uzyskano także na żywicach syntetycznych silnie kwaśnych typu Amberlit 1200H z grupą funkcyjną $-RSO_3^-$ oraz Amberlit 1500H [123].

Jonity specjalne (selektywne) są to jonity, które wykazują selektywne zdolności do wymiany jonowej. Praktyczne znaczenie mają jonity chelatujące, które selektywnie sorbuje jony metali przejściowych tj. zdolne do tworzenia kompleksów i jednocześnie łatwo dają się regenerować za pomocą roztworów kwasów mineralnych [114, 8]. Jonity chelatujące znajdują zastosowanie do selektywnego usuwania jonów metali ze ścieków, w szczególności umożliwiają one selektywną sorpcję jonów metali przejściowych ze ścieków zawierających duże ilości jonów sodowych. Przeprowadzając ich regenerację za pomocą roztworu kwasu mineralnego otrzymuje się koncentraty odpowiednich soli, które można zwracać do ponownego użycia. Na rynku polskim osiągalny jest Wofatit MC 50, Amberlit A-24.

2.4.2. Właściwości wymienniczy jonowych

Do podstawowych cech fizycznych jonitów zalicza się: barwę, kształt, wielkość ziaren, gęstość nasypową, odporność mechaniczną i termiczną oraz stopień pęcznienia. O chemicznych właściwościach wymienniczy jonowych decyduje rodzaj i liczba grup aktywnych wprowadzonych do żywicy. Do tych cech należą stopień usieciowania, stopień pęcznienia oraz zdolność jonowymienna i selektywność.

Selektywność, czyli wybiórcza wymiana danego przeciwjonu w obecności innych przeciwjonów, jest istotną cechą jonitu. Polega ona na tym, że stosunek ilościowy dwóch rodzajów wymienianych jonów po osiągnięciu stanu równowagi jest inny w wymienniczu niż w roztworze [72]. Selektywność zależy od rodzaju i budowy jonitu, oraz od wielkości ładunku, promienia jonów i stopnia uwodnienia jonitów. Dzięki selektywności jonitu można usuwać wybrany jon z wody mimo stężeniowej przewagi innych jonów. Selektywność jonitu zależy przede wszystkim od wartościowości przeciwjonów, odległości mikroporów jonitów i średnicy zhydratyzowanych przeciwjonów. Zależy od usieciowania żywicy oraz temperatury, efektów elektrostatycznych oddziaływań, stężenia roztworu, zjawiska powstawania w roztworze kompleksów przeciwjonów z jonami obecnymi w roztworze, a także możliwości powstawania asocjatów prze-

ciwjonów z grupami jonowymiennymi jonitu [102]. Selektowność jonitu określa wartość współczynnika selektowności K_s lub separacji. Jest on identyczny ze stałą równowagi dla jonów jednowartościowych, różni się natomiast w przypadku opisywania stanu równowagi dla jonów wielowartościowych, ponieważ przy jego definiowaniu nie uwzględnia się wykładników potęgowych.

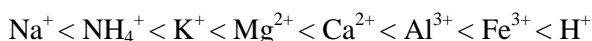
$$K_{s(A/C)} = \frac{[R_2 - C] \cdot [C]}{[R - A] \cdot [C]}$$

gdzie:

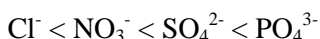
$K_{s(A/C)}$ – współczynnik selektowności lub separacji,
 $[R_2 - C]$, $[R - A]$ – stężenia jonów A i C w fazie jonitu wyrażone w val/dm³, val/g,
 $[A]$, $[C]$ – stężenia jonów A i C w fazie roztworu wyrażone w val/dm³.

Jeżeli wartościowość wymieniających się jonów jest jednakowa, to wartości współczynników są równe. Jeżeli natomiast wartościowość wymienianego przeciwnu jest większa niż jonu ruchliwego, to współczynnik separacji jest większy niż współczynnik selektowności [72].

Powinowactwo określonych jonów do jonitów najprościej można przedstawić w postaci szeregów. Dla wymiennicy glinokrzemianowych kationy występujące w wodzie tworzą następujący szereg powinowactwa do jonitu [102]:

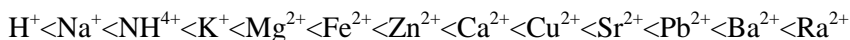


Aniony natomiast:



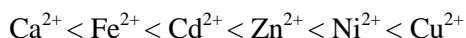
Dla typowych żywic jonowymiennych (oprócz jonitów wysokoselektownych) szeregi selektowności są następujące:

- dla silnie kwaśnych kationitów:



- dla słabo kwaśnych kationitów zawierających karboksylowe grupy funkcyjne szereg selektowności jest taki sam jak podany wyżej, wyjątek stanowi kation wodorowy, który w tym przypadku jest najsilniej związanym jonem.

Powinowactwo metali dwuwartościowych do jonitów chelatujących można przedstawić w następujący sposób:



Zdolność wymienna jonitu zwana też pojemnością wymienną określa ilość jonów, która może być wymieniona przez jednostkową ilość jonitu. Wartość

pojemności wymiennej używana jest do charakterystyki materiałów jonowymiennych - jako ich stała cecha oraz do obliczeń przy projektowaniu operacji jonowymiennych, odnosząca się do konkretnych warunków.

Wyróżnia się zdolność wymienną całkowitą, która jest stała dla danego jonitu i określa łączną ilość grup jonowymiennych wyrażoną w gramorównoważnikach na 1 cm³ spęczniałego jonitu (mval/m³) lub 1 g jonitu suchego (mval/g), albo też w gramorównoważnikach na 1 dm³ spęczniałego jonitu (mval/dm³) lub 1 kg jonitu suchego (val/kg). Liczba grup jonowymiennych w jednostce masy lub objętości zależy od budowy chemicznej makrocząsteczki.

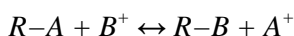
Zdolność wymienna robocza (użytkowa) ma znaczenie praktyczne, gdyż stanowi tę część maksymalnej pojemności wymiennej, która zostanie wykorzystana w konkretnych warunkach kolumnowych. Wyraża liczbę gramorównoważników przeciwjonów, które są wymieniane przez jednostkową ilość jonitu, aż do chwili przebiccia złoża jonowymiennego. Jej wartość zależy od składu roztworu kontaktującego się z jonitem, prędkości przepływu i geometrii kolumny [114].

Ze względu na fakt, że wymiana jonowa nie jest prowadzona do całkowitego wyczerpania kolumny, pojemność wymienna robocza przyjmuje zawsze wartości mniejsze od pojemności wymiennej całkowitej.

2.4.3. Mechanizm wymiany jonowej w układzie statycznym i dynamicznym

Reakcja wymiany jonowej zależna jest od powinowactwa do jonów biorących udział w procesie. Przebiega ona zawsze w kierunku sorpcji jonów o wyższym powinowactwie do jonitu aż do ustalenia stanu równowagi. Stan równowagi wymiany jonowej można opisać za pomocą prawa działania mas.

Kationową reakcję wymiany jonowej można przedstawić równaniem:

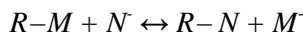


gdzie:

R - oznacza kationową grupę jonogenną,

A^+ , B^+ - ruchliwe kationy ulegające wymianie jonowej.

Dla anionitów reakcje wymiany jonowej można przedstawić równaniem:



gdzie:

R - oznacza anionową grupę jonogenną,

N , M - jednowartościowe aniony [114].

Proces wymiany jonowej zachodzi między fazą stałą, a fazą ciekłą. Proces ten jest odwracalny, a wymiana zachodzi w ilościach równoważnych, stechiometrycznych.

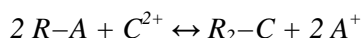
Zgodnie z prawem działania mas stan równowagi wymiany jonowej wyrazić można wyrażeniem:

$$K_{A/B} = \frac{[R-B] \cdot [A^+]}{[R-A] \cdot [B^+]}$$

gdzie:

$K_{A/B}$ - stała równowagi reakcji wymiany jonowej,
 $[R-A]$, $[R-B]$ - stężenia jonów A i B w fazie jonitu wyrażone w val/dm³, val/g
 $[A]$, $[B]$ - stężenia jonów A i B w fazie roztworu wyrażone w val/dm³.

Jeżeli jony posiadają różne wartościowości to równanie stałej równowagi ma następującą postać:



Stała równowagi określona jest równaniem:

$$K_{A/C} = \frac{[R_2-C] \cdot [A^+]^2}{[R-A]^2 \cdot [C^{2+}]}$$

gdzie:

$K_{A/C}$ - stała równowagi reakcji wymiany jonowej,
 $[R_2-C]$, $[R-A]$ - stężenia jonów A i C w fazie jonitu wyrażone w val/dm³, val/g
 $[A]$, $[C]$ - stężenia jonów A i C w fazie roztworu wyrażone w val/dm³.

Aby uprościć równania określające stan równowagi stężenia wyrazić można za pomocą ułamków równoważnikowych. Wówczas ułamek równoważnikowy dla fazy roztworu określa równanie:

$$X_i = \frac{C_i}{\sum_i C_i}$$

gdzie:

X_i - ułamek równoważnikowy jonu „i”,
 C_i - stężenie jonu „i” wyrażone w val/dm³ roztworu,

$\sum C_i$ - suma stężeń wszystkich jonów zawartych w roztworze wyrażona w val/dm³ roztworu.

Ułamek równoważnikowy dla fazy jonitu definiuje się następująco:

$$Y_i = \frac{q_i}{\sum_i q_i}$$

gdzie:

Y_i - ułamek równoważnikowy jonów „i” w fazie jonitu,

q_i - stężenie jonów „i” w fazie jonitu wyrażone w val/dm³ roztworu lub val/g jonitu,

$\sum q_i$ - suma stężeń wszystkich jonów zawartych w fazie jonitu wyrażona w val/dm³ lub val/g.

Z istoty równania równoważnikowego wynika, że prawdziwe są zawsze następujące relacje:

$$\sum_i x_i = 1$$

$$\sum_i y_i = 1$$

Powracając do powyższych równań należy zauważyć, że:

$$X_A = \frac{[A^+]}{[A^+] + [B^+]}$$

$$X_B = \frac{[B^+]}{[A^+] + [B^+]}$$

$$Y_A = \frac{[R-A]}{[R-A] + [R-B]}$$

$$Y_B = \frac{[R-B]}{[R-A] + [R-B]}$$

Po wykorzystaniu powyższych relacji w równaniu stałej równowagi reakcji wymiany jonowej otrzymuje się:

$$K_{A/B} = \frac{[X_B] \cdot [1 - X_B]}{[Y_B] \cdot [1 - B_B]}$$

$$\text{lub } K_{A/B} = \frac{[1 - X_A] \cdot [X_A]}{[1 - Y_A] \cdot [Y_A]}$$

gdzie:

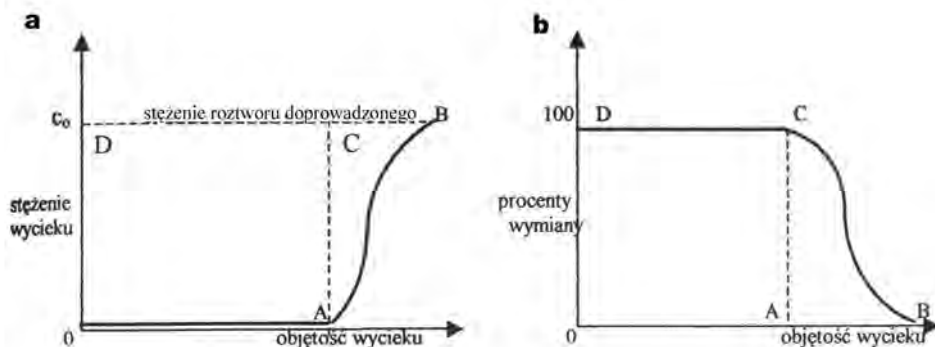
$K_{A/B}$ - stała równowagi reakcji wymiany jonowej,

X_A - ułamek równoważnikowy jonu A w roztworze,

X_B - ułamek równoważnikowy jonów B w fazie jonitu.

Równania otrzymane pozwalają na określenie stałej równowagi reakcji wymiany jonowej lub współczynnika selektywności za pomocą znanego stężenia tylko jednego z dwóch jonów [114].

W warunkach dynamicznych wymiana jonowa zachodzi przy przepływie roztworu przez złożę jonitowe. W kolumnach wypełnionych warstwą złoża i zasilanych na jednym końcu roztworem po rozpoczęciu procesu wymiany jonowej następuje stopniowe gromadzenie się składnika usuwanego w kolejnych warstwach złoża. Proces wymiany jonowej zachodzi z pewną ograniczoną szybkością, zatem spadek stężenia składnika w roztworze zachodzi na pewnej wysokości złoża nazywanej strefą pracy lub strefą wymiany masy. Wymiana jonowa odbywa się w strefie pracy, a w strefie jonitu wyczerpanego jonit pozostaje w równowadze z nieoczyszczonym roztworem. Podobnie jonit zawarty w strefie jonitu zregenerowanego pozostaje w równowadze z wyciekem kolumny [114]. W czasie przepływu roztworu przez złożę strefa pracy przesuwa się wzdłuż kolumny zgodnie z kierunkiem przepływu mieszaniny, aż w końcu na wylocie kolumny wypełnionej złożem w mieszaninie ciekłej pojawia się składnik sorbowany [93]. W początkowym okresie wymiana przebiega niemal całkowicie, w roztworze odprowadzanym znajdują się niewielkie ilości usuwanych jonów (Rys.2.1). Do obliczania najważniejszych i najczęściej stosowanych wielkości dynamicznych, charakterystycznych dla danego układu kolumnowego stosuje się krzywe przebiecia, które jednocześnie są odwzorowaniem strefy pracy w funkcji objętości wycieku [96, 114, 115]. Na podstawie krzywych przebiecia oblicza się maksymalną i roboczą pojemność wymienną, wyznacza się objętość przebiecia i wyczerpania właściwości jonowymiennych złoża.



Rysunek 2.1. Krzywa wymiany: a) stężenie wycieku w zależności od objętości wycieku, b) procent wymiany w zależności od objętości wycieku [166]

Punkt A na powyższych wykresach określa moment przebicia kolumny, objawiającym się szybkim wzrostem stężenia usuwanych jonów. Całkowite wyczerpanie kolumny charakteryzuje punkt B, po którego przekroczeniu proces wymiany już nie zachodzi, gdyż stężenie wycieku osiągnęło stężenie roztworu doprowadzanego. Powierzchnia pola OABCD odpowiada liczbowo pojemności wymiennej całkowitej, natomiast pojemności wymiennej roboczej odpowiada pole OACD [166].

Maksymalna pojemność wymienna A_c jest miarą ilości jonów, jaka może ulec wymianie na kolumnie wypełnionej złożem w konkretnych warunkach prowadzenia procesu. Odpowiada ona całkowitemu usunięciu strefy pracy z kolumny, kiedy to jonit zawarty w złożu pozostaje w równowadze z roztworem podawanym na kolumnę. Oblicza się ją z następującej zależności:

$$A_c = \frac{(V_0 + 0,5 \cdot \Delta V) \cdot C}{S \cdot L}$$

gdzie:

V_0 - objętość wycieku do punktu przebicia, [cm^3],

ΔV - objętość wycieku odpowiadająca wymyciu z kolumny strefy pracy, [cm^3],

C - stężenie początkowe roztworu, [mval/cm^3],

S - pole powierzchni przekroju złoża, [cm^2],

L - wysokość złoża w kolumnie, [cm].

Robocza pojemność wymienna A_d złoża jest miarą ilości jonów, jaka może ulec wymianie na złożu w momencie jego przebicia i określa ją poniższa zależność:

$$A_d = \frac{V_0 \cdot C}{S \cdot L}$$

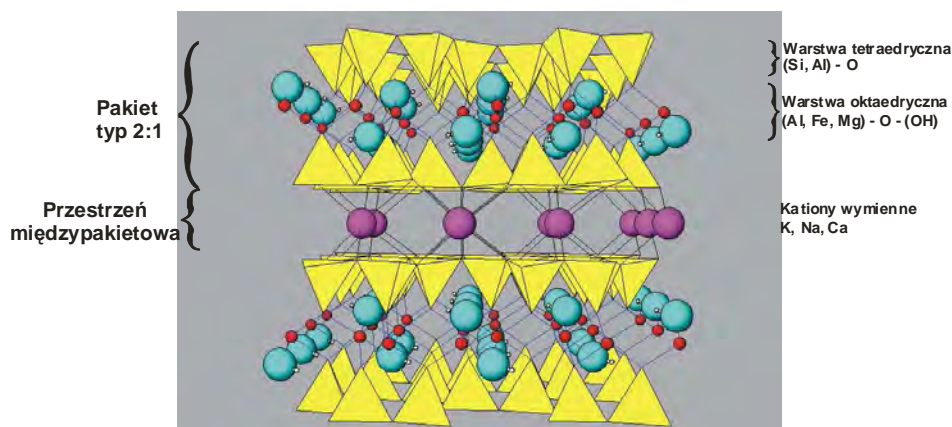
Pojemność wymienna do punktu przebicia charakteryzuje taki stan wyczerpania jonitu, w którym strefa pracy pozostaje prawie całkowicie w złożu. Objętość przebicia V_p złoża określa się w momencie, gdy w wycieku ilość usuwanych jonów jest równa ilości dopuszczalnej [10], natomiast objętość nasycenia V_n złoża wyznacza się, gdy stężenie metali ciężkich w wycieku osiąga wartość stężenia wyjściowego roztworu [28]. W celu określenia objętości wycieku bardzo często używa się tak zwanych objętości złożowych, gdzie za jednostkę objętości przyjmuje się objętość złoża w kolumnie jonitowej [114].

2.5. Charakterystyka glaukonitu

Glaukonit jako samodzielny minerał został rozpoznany przez mineralogów w 1928 roku i opisany przez Kefersztajna, który nazwał go glaukonitem od greckiego słowa „*glaukos*”, co oznacza niebieskozielony. Nazwa glaukonit stosowana jest w podwójnym znaczeniu:

1) mineralogicznym do określania minerału z grupy łuszczyków, bogatego w żelazo, należącego do dioktaedrycznych krzemianów warstwowych 2:1, co oznacza, że w jego budowie wewnętrznej dwie warstwy krzemotlenowe - tetraedryczne przedzielone są warstwą metalotlenowodorotlenową, czyli oktaedryczną tworzącą pakiet 2:1 połączony kationami jonowymiennymi K^+ , Na^+ lub Ca^+ (Rys. 2.2)

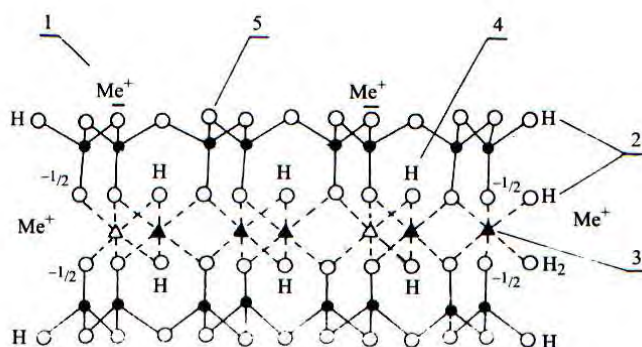
2) geologicznym do określania morfologicznego ziaren koloru zielonego występujących w skałach osadowych.



Rysunek 2.2. Struktura i rozmieszczenie kationów w glaukonicie [58]

Glaukonit jest glinokrzemianem warstwowym z grupy mik kruchych i odznacza się zdolnością do zamiany ruchliwych jonów przyłączonych do centrów aktywnych na jony znajdujące się w otaczającym go roztworze. Przyczyną istnienia pozycji jonowymiennych są nieskompensowane ładunki ujemne powstające na skutek podstawień jonów w strukturze minerału, zarówno w warstwie tetraedrycznej (Si^{4+} podstawiany jest przez Al^{3+}), jak i w oktaedrycznej (Al^{3+} podstawiany przez Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+}). Zdolność wymiany kationów jest uwarunkowana obecnością nadmiarowego ładunku ujemnego sieci krystalicznej, który równoważony jest przez jony alkaliczne Me^{2+} lub ziem alkalicznych Me^{2+} i są to kationy wymienne (K^+ , Ca^+ oraz Na^+). Dodatkową przyczyną zdolności wymiany kationów jest obecność niewysyconych ładunków ujemnych, zlokalizowanych przy atomach tlenu i grupach OH w miejscach nieciągłości krystalicznej, przede wszystkim na krawędziach kryształitów. Zerwane wiązania są przyczyną właściwości jonowymiennych. Tego rodzaju centra aktywne mogą występować zarówno w warstwach tetraedrycznych oraz oktaedrycznych i przedstawiono je na rysunku 2.3.

W pierwszym przypadku ujemny ładunek jest zwykle kompensowany przez protony z wytworzeniem grup silanolowych Si-OH , w których jon H^+ jest łatwo wymieniany przez inne kationy. Podstawienie Si^{4+} przez Al^{3+} w warstwie tetraedrycznej powoduje zwiększenie właściwości kwasowych grup silanolowych, a zarazem wzmacnia właściwości kationowymiennie. Nadmiarowe ładunki ujemne, zlokalizowane na grupach hydroksylowych lub atomach tlenu na krawędziach warstw oktaedrycznych mogą być również kompensowane przez protony lub inne kationy wymienne. Zdolność wymiany jonowej jest w tym przypadku uzależniona od rodzaju kationu koordynującego grupę OH, a w szczególności od jego działania polaryzującego na atom tlenu [69].



Rysunek 2.3. Centra aktywne krzemianów warstwowych: 1 – kationy wymienne, 2 – powierzchniowe grupy OH, 3 – koordynacyjnie niewysycone jony Al^{3+} , Fe^{3+} i Mg^{2+} , 4 – wewnątrzpakietowe grupy OH warstwy oktaedrycznej, 5 – atomy tlenu warstw tetraedrycznych [69]

Grupy OH koordynowane przez jony Al^{3+} lub Fe^{3+} , które wykazują stosunkowo wysoki potencjał jonowy i działają silnie polaryzująco na powłoki elektronowe tlenów, odznaczają się większą łatwością wymiany jonowej niż grupy OH koordynowane przez Mg^{2+} . Niewysyczone ładunki ujemne mogą występować nie tylko na krawędziach krystalitów, lecz także w miejscach niektórych defektów sieciowych.

Glaukonit występuje w skałach osadowych wszystkich epok geologicznych, poczynając od przełomu prekambriu i kambriu po czasy współczesne. Szczególnie często spotykany jest w osadach wieku kredowego i trzeciorzędowego. Era mezozoiczna, która odznaczała się klimatem ciepłym ze słabą dyferencjacją klimatyczną pod względem szerokości geograficznej, była okresem sprzyjającym do intensywnego tworzenia się glaukonitu na obrzeżach morskich. Zielone ziarna glaukonitu są pospolite także we współczesnych osadach oceanicznych w sąsiedztwie kontynentów i wysp na szelfie, skłonie kontynentalnym i wyniosłościach oceanicznych.

Barwa glaukonitu jest zwykle zielona, a jej odcień może się zmieniać od ciemnozielonego także czarnego do bladozielonego. Glaukonity barwy białej i jasnozielonej są produktami początkowego stadium glaukonityzacji, natomiast glaukonity o barwie ciemnozielonej są dojrzałe i dobrze wykrystalizowane. Barwa rdzawo - brązowa glaukonitu jest wynikiem utlenienia minerału na skutek wietrzenia. Różne odcienie barwy zielonej glaukonit zawdzięcza głównie stosunkowi Fe^{3+} do Fe^{2+} , a także stosunkowi żelaza do glinu. Im glaukonit jest bardziej glinowy, a mniej żelazisty, tym bledsze jest jego zabarwienie. Ponadto na jego barwę wpływa woda zaadsorbowana w przestrzeni międzypakietowej. Minerale podgrzany do temperatury $180^{\circ}C$ wskutek utraty wody adsorpcyjnej zmienia barwę na rdzawobrunatną.

Morfologia ziaren glaukonitu odnosi się do ich wyglądu zewnętrznego. Obejmuje ona zarówno kształt ziaren jak i charakterystykę ich powierzchni tj. gładkość, ornamentację i spękania. Morfologia ziaren glaukonitu zależy od genezy, procesów diagenetycznych oraz epigenetycznych. Triplehorn (1966) wyróżnił następujące formy morfologiczne ziaren glaukonitu niezależnie od ich genezy :

- jajowate lub kuliste,
- płytkowe lub dyskooidalne,
- brodawkowe lub płatkowe,
- elipsoidalne,
- robakokształtne,
- mieszane.

Struktura wewnętrzna glaukonitu wykazuje zmienność i zależność od diagenety, ulega ona uporządkowaniu wraz z upływem czasu geologicznego. Z tego punktu widzenia wyróżniono cztery odmiany glaukonitu:

- glaukonit I o strukturze uporządkowanej typu illitowego, o refleksach 10,0Å i 3,33Å i dużej zawartości K₂O;
- glaukonit II o strukturze nieuporządkowanej i refleksie 4,8Å;
- glaukonit III o strukturze mieszanej illitowo - montmorillonitowej, którego charakteryzuje maksimum w zakresie niskich kątów w dyfrakcji rentgenowskiej i niska zawartość K₂O;
- glaukonit IV będący mieszaniną minerałów ilastych: smektytu, illitu kaolinitu [19].

W badaniach rentgenowskich główną uwagę zwraca się na określenie ilości pakietów pęczniejących, praw ich przewartwiania oraz określenia politypii - 1M, 2Md, 2M₁.

Polityp 1M oznacza, iż glaukonit posiada strukturę uporządkowaną, zawiera mniej niż 10% pakietów pęczniejących oraz posiada wysoką zawartość K₂O. Charakterystyczne refleksy rentgenowskie odmiany polimorficznej 1M, takie jak: 4,35Å, 4,12Å, 3,65Å, 3,33Å, 3,09Å, 2,68Å są ostre i symetryczne.

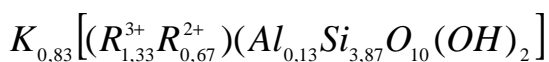
Polityp 2Md ma strukturę nieuporządkowaną, zawiera od 10 do 20% pęczniejących pakietów smektytowych oraz niższą zawartość K₂O niż glaukonit uporządkowany. Charakterystyczne refleksy: 3,87Å, 3,60Å, 3,11Å, 2,88Å, 2,68Å są asymetryczne i poszerzone u podstawy.

Polityp 2M₁ zawiera od 20 do 60% pakietów pęczniejących i najniższą zawartość potasu, a struktura jego jest ekstremalnie nieuporządkowana. Charakterystyczne refleksy to 4,29Å, 4,09Å, 3,88Å, 3,72Å, 3,49Å, 3,20Å, 2,98Å, 2,86Å, 2,79Å [74, 98].

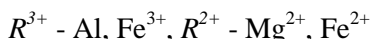
Skład chemiczny glaukonitu jest zmienny i zależy w głównej mierze od jego wieku powstania [51], niejednorodności mineralnej oraz obecności i ilości pakietów pęczniejących [167].

Podstawowymi składnikami chemicznymi glaukonitu są: SiO₂ (47,5 - 50% wag.), Al₂O₃ (50 - 85% wag.), Fe₂O₃ (22 - 23,5 % wag), FeO (1,0 - 3,2%) i MgO (2,6 - 4,6 % wag.), K₂O (7,5 - 8,0% wag.), Na₂O i CaO (0,36% wag.) oraz H₂O (4,22% wag.).

Zgeneralizowany wzór krystalochemiczny glaukonitu prezentujący liczbę atomów na połowę komórki elementarnej przedstawia się następująco [105]:



gdzie:



Ze względu na powszechność podstawień izo- i heterowalentnych, zarówno w warstwie tetraedrycznej jak i w oktaedrycznej pakiet jako całość, czyli dwie warstwy tetraedryczne i jedna warstwa oktaedryczna ma wypadkowy ładunek ujemny, który kompensowany jest przez występujące między pakietami kationy jonowymienne, głównie K^+ , Ca^{2+} , Na^+ .

2.6. Praktyczne wykorzystanie glaukonitu

O możliwościach zastosowań glaukonitu decyduje jego specyficzna morfologia, struktura wewnętrzna i skład chemiczny, które kształtują jego własności powierzchniowe, jonowymienne i katalityczne.

W przeszłości skały z dużą zawartością glaukonitu ze względu na „ciepłe” zabarwienie stosowano w rzeźbiarstwie, w kamieniarstwie oraz do produkcji mas formierskich w przemyśle odlewniczym. Przed drugą wojną światową glaukonity używano do zmiękczenia wody, a na jego bazie produkowano „*Neopermutyt*”, czyli zeolit glaukonitowy [75]. Obecność barwiących tlenków żelaza w glaukonicie czyni go odpowiednim do produkcji szkła i szklistych powłok o szerokiej gamie kolorów, do produkcji pigmentów ceramicznych, kolorowej i szklistej ceramiki, kamiennych dekoracji [71, 110, 159]. Minerale ten jako potencjalne źródło potasu stosowano jako wolno działający nawóz ze znaczną zawartością magnezu, żelaza i biomikroelementów [142, 171, 57].

Na aktywowanym glaukonicie trzeciorzędowym Lubelszczyzny uzyskano wysoki stopień usuwania metali ciężkich [48] oraz wybielenia oleju rzepakowego z β - karotenów, co pozwoliło zaklasyfikować otrzymany na jego bazie sorbent do wysokiej klasy ziem fullerskich, potocznie zwanych ziemiemi odbarwiającymi [47]. Pozytywne wyniki badań wybielenia olejów uzyskano także na aktywowanym glaukonicie z Tunezji [145]. Pomimo powszechnie znanych wystąpień glaukonitu w osadach różnego wieku geologicznego nie znalazł on tak szerokiego zastosowania w technologiach oczyszczania wody i ścieków z zanieczyszczeń metalami ciężkimi jak inne minerały ilaste, czyli zeolity [12, 118, 45, 65], kaolinit [7, 172] czy wermikulit [46].

Prace dotyczące usuwania metali przez glaukonit zostały rozpoczęte stosunkowo niedawno, bo dopiero w 1979 roku na Uniwersytecie Delaware w USA. Podjęto tam badania nad oczyszczaniem wód i gruntów z Army Creek Landfill z północnej części Delaware zanieczyszczonych metalami ciężkimi pochodzącymi z odcieków ze składowisk. W procesie oczyszczania wykorzystano glaukonityty zawierające 80% glaukonitu, 10 - 15% kwarcu oraz 5 - 10% węglanowych fragmentów muszli bezkręgowców, które okazały się skutecznym oraz niedrogim materiałem filtracyjnym. W wyniku przeprowadzonych badań wykazano, że zastosowanie filtra kwarcowo - glaukonitowego pozwoliło na zmniejszenie stężenia jonów arsenu, kadmu, kobaltu, miedzi, ołowiu, manganu, rtęci, żelaza, cynku oraz nieprzyjemny zapach i mętność odcieku. Przy natężeniu przepływu roztworu przez kolumnę 0,016 dm³/h filtr usuwał m.in.: 14% jonów

miedzi, 20% cynku, 33% ołowiu, 96% kadmu i 37% kobaltu. Zmniejszenie prędkości przepływu do 100 ml/min spowodowało wyższy stopień usuwania jonów metali ciężkich. Ilość zasorbowanych jonów w tym przypadku wynosiła dla miedzi i ołowiu 100%, dla cynku 68%, a dla kadmu 83%. Świadczy to o dużej skuteczności glaukonitu jako systemu filtracyjnego przy zmniejszonym tempie przepływu [143, 144].

Kolejna praca omawiająca właściwości sorpcyjne glaukonitów względem metali ciężkich przedstawiona została przez Hao (1987). Poddał on badaniom w warunkach statycznych glaukonit pochodzący z Annie Arundel County w stanie Maryland w USA. Wykazał on, iż szereg selektywności glaukonitu przedstawia się następująco: $Pb(II) > Zn(II) > Cd(II)$.

Zbliżony szereg sorpcyjny dla litewskiego glaukonitu wieku kredowego z Jonava przedstawił zespół Smitha (1996). Pojemność wymienna glaukonitu dla tych samych warunków prowadzenia procesu rośnie wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego metali, a szereg selektywności przedstawia się następująco: $Pb(II) > Cd(II) > Zn(II)$. Przy ilości glaukonitu 2 g/dm^3 i stężeniu początkowym jonów metali 5 mg/dm^3 oraz pH roztworu równym 4 pojemność wymienna glaukonitu względem jonów cynku wyniosła $1,37 \text{ mg/g}$, jonów kadmu $4,10 \text{ mg/g}$, a ołowiu $10,5 \text{ mg/g}$ glaukonitu. Jednocześnie wykazano, iż wymiana jonowa wzrasta w przedziale pH od 4 do 7, a przy $\text{pH} = 8,5$ następuje wytrącanie się wodorotlenków poszczególnych metali.

Próby wykorzystania glaukonitu do usuwania metali ciężkich z wód kopalnianych przeprowadzono w 1998 roku na Uniwersytecie Technicznym Tallinn w Estonii. Celem tych badań była możliwość produkcji podwójnego koagulantu Fe–Al na bazie glaukonitu. Glaukonityte występują w złożu fosforytów w Estonii, których zasoby wynoszą ponad 4 miliony ton. Koagulanty otrzymano w reaktorze porcelanowym o pojemności 275 cm^3 z mechanicznym mieszadłem, poprzez traktowanie glaukonitu w ilości 20 - 50 g kwasem siarkowym o stężeniach w granicach od 30 do 70%, zakresie temperatur 105 - 130°C i czasie mieszania od 5 do 180 minut. Taka aktywacja pozwoliła na otrzymanie tlenku glinu i siarczanu żelaza jako głównych składników aktywnych w procesie oczyszczania wody. Po zmieszaniu w ten sposób uzyskanego stałego koagulantu żelazowo-glinowego z zanieczyszczoną wodą, zawartość metali ciężkich i substancji toksycznych w wodzie nie przekroczyła maksymalnego dopuszczalnego poziomu [79].

Wyniki badań nad usuwaniem metali ciężkich przez glaukonit [143,144] wykorzystwała i kontynuowała grupa naukowców z Devon w Wielkiej Brytanii [137, 138]. Zespół ten stwierdził jednoznacznie, iż skuteczność usuwania metali ciężkich z roztworów jest wysoka przy odczynie obojętnym roztworu i ilości glaukonitu 2,5%. W takich warunkach przy stężeniu wyjściowym metali około 50 ppm z roztworów wodnych usunięto 99% jonów miedzi oraz 90% jonów cynku i kadmu. Przy zmniejszeniu ilości glaukonitu do 0,5% uzyskano równie wysoki stopień usunięcia jonów miedzi osiągający 95%, zaś ilość usuniętych

jonów cynku z roztworu zmniejszyła się do 26%, a kadmu do 29%. Istotnym czynnikiem wpływającym na wielkość usuwania metali z roztworów okazało się pH roztworu. W zakresie pH od 5,0 do 6,5 usunięto z roztworu jony miedzi w ilości 58 - 65%, cynku 20 - 21%, a kadmu w ilości 25 - 26%. Zmiana na pH równe 7 spowodowała wzrost ilości usuwanych jonów miedzi dodatkowo o 9%, jonów cynku o 31%, a jonów kadmu o 38%.

Glaukonit wykorzystano również do oczyszczania ścieków pochodzących z produkcji obwodów drukowanych przez ten sam zespół naukowców z Devon w Wielkiej Brytanii [138]. Usuwanie miedzi ze ścieków przeprowadzono dla mieszanek, w których ilość glaukonitu stanowiła 1% i 3% (ciężar w stanie mokrym/objętość). W badaniach tych 1 g glaukonitu mieszano z 100 ml ścieku za pomocą mieszadła magnetycznego przez okres 5 minut. Po upływie tego czasu porcje materiału przefiltrowano przez filtr 0,2 μm do pojemników szklanych, a następnie analizowano ich stężenia. Mieszanka, w której ilość glaukonitu wynosiła 3%, efektywność usuwania jonów miedzi z roztworu osiągnęła wartość 75%, po 5 minutach trwania procesu wymiany jonowej i pH roztworu wynoszącego 8,9. Przy ilości glaukonitu 1% i po czasie 5 minut oraz pH równym 9,4 usunięto 60% jonów miedzi znajdującej się w ścieku.

Glaukonit wykorzystywano także do usuwania metali ciężkich z wód kopalnianych [139]. W Southampton Water w Wielkiej Brytanii do usuwania metali ciężkich oprócz glaukonitu wykorzystano również zawiesinę ilastą dostarczoną przez WBB Clay z Newton Abbot z południowej części hrabstwa Devon w Wielkiej Brytanii. Nie określono jednak procentowej ilości usunięcia jonów miedzi i kadmu ze ścieku, ponieważ mieściły się one poza granicą wykrywalności. Spośród analizowanych metali oznaczono także jony cynku i manganu. Przy stężeniu zawiesiny zawierającej glaukonit w ilości 0,5% i po czasie 21 minut trwania procesu usunięto 41% cynku. W przypadku zawiesiny ilastej dostarczonej przez firmę WBB Clay ilość usuniętego cynku ze ścieków wahała się w granicach 9 - 18%, natomiast w obu przypadkach nie usunięto manganu.

Właściwości jonowymienne glaukonitu w stosunku do metali ciężkich zostały wykorzystane do oczyszczania ścieków pochodzących z nieczynnej kopalni siarczków miedzi w Laver, ze ścieków pralniczych z Gammelstad oraz z odcieków pochodzących ze składowisk z Dävamyran w północnej części Szwecji [126]. Dla porównania badanie prowadzono w układzie statycznym na bazie dwóch gatunków torfu „Sphagnum” i „Carex”, torfu granulowanego, popiołów lotnych, zeolitu klinoptilolitu oraz glaukonitu. Ze ścieku pogórniczego na glaukonicie usunięto 39% jonów kadmu, 90% jonów miedzi i 98% jonów cynku. Wartości te są wyższe niż w przypadku usuwania jonów metali ciężkich przez klinoptilolit, popioły lotne, czy torf „Sphagnum”. Podczas usuwania jonów metali ciężkich z odcieków pochodzących ze składowisk glaukonit w porównaniu do pozostałych sorbentów usuwał największą ilość jonów ołowiu, bo aż 88%. Pozostałe jony metali ciężkich glaukonit usuwał w ilościach mniejszych (miedź 6%, kadm 20%, cynk 56%). Taką samą ilość jonów ołowiu materiał glaukonit-

towy usuwał ze ścieków pralniczych, zaś stopień oczyszczenia z jonów miedzi i kadmu wynosił odpowiednio: 23% i 29% oraz 35% jonów niklu, 49% jonów chromu i 58% jonów cynku.

W metodzie dynamicznej do usuwania metali ciężkich ze ścieków pogórnicych zastosowano złoża mieszane, składające się z torfu „Sphagnum” (złoże 1), mieszanki torfu „Sphagnum” i glaukonitu (złoże 2), jak również torfu „Carex” i klinoptilolitu (złoże 3). Ilość usuniętych jonów kadmu ze ścieku na bazie torfu „Sphagnum” i glaukonitu wynosiła 88% oraz 91% niklu, 92% miedzi i 94% cynku i była wyższa od ilości usuwanych metali przez torf „Sphagnum” i mieszankę torfu „Carex” i klinoptilolitu.

Glaukonit stosowano również do usuwania manganu i żelaza ze ścieków dopływających do przydomowych oczyszczalni w gospodarstwach domowych. Grupa naukowców z Uniwersytetu w Dakocie, w USA wykorzystywała glaukonit jako materiał filtracyjny o nazwie „greensand” [130].

Ważną aplikacją środowiskową glaukonitu ze względu na rozwój energetyki jądrowej był fakt wykorzystania jego właściwości sorpcyjnych i jonowymiennych do usuwania jonów pierwiastków promieniotwórczych, zwłaszcza ^{137}Cs , ^{40}K i ^{90}Sr z odpadów radioaktywnych. Badania nad usuwaniem tego typu zanieczyszczeń dały pozytywne wyniki na glaukonicie z Bułgarii [147], z Ivanovo - Motyl z Białorusi [100], jak również na glaukonicie z Massachusetts [16].

3. Materiał badawczy

Materiał badawczy stanowi glaukonit - minerał ilasty powszechnie występujący w utworach trzeciorzędowych Lubelszczyzny. Spotykany jest on głównie w trzeciorzędowych osadach piasków kwarcowych i mułków związanych z sedymentacją górnego paleogenu: eocenu i oligocenu. Osady te zalegają transgresyjnie na marglach i opokach mastrychtu górnego. Znane są z wystąpień powierzchniowych w okolicach Puław i Lubartowa, oraz z licznych otworów wiertniczych i odśnieżeń eksploatacyjnych.

Kluczowe stanowisko tych osadów znajduje się w okolicach Siemienia koło Parczewa [149]. Występuje tu kilkumetrowa seria mułków, iłów i piasków gliniastych z glaukonitem i warstwą glaukonitowego piaskowca fosforytonośnego w spągu. W piaskach glaukonitowo - kwarcowych dominuje glaukonit, którego zawartość średnia wynosi 66%. Występujące w tych osadach skamieniałości pozwoliły datować je na górny eocen [158]. Na sąsiadującym z Siemieniem arkuszu mapy geologicznej Ostrów Lubelski występują gliny i mułki glaukonitowe z fosforytami i słabo zachowanymi skamieniałościami górnioeoceniowymi [85]. Podobne ropy stwierdzono także na arkuszu Orzechów Nowy [21]. W spągowej części profilu występują lokalnie czarne ropy z fosforytami, które na podstawie podobieństwa litofacjalnego zalicza się do górnego eocenu [157]. Wyżej leżące mułki i piaski kwarcowe z glaukonitem, który nadaje im charakterystyczną zieloną barwę, mają szerokie rozprzestrzenienie i maksymalną miąższość dochodzącą do 30 m [89]. Na znacznym obszarze przykryte są one utworami plejstoceniowymi lub/i piaskami kwarcowymi, które według ostatnich ustaleń należy traktować jako osady lądowe miocenu [52].

Na powierzchni terenu osady glaukonitowe odsłaniają się w rejonie Kozłówek, Skrobowa, Nowodworu i Majdanu Kozłowieckiego. Ich wychodnie zlokalizowano także wzdłuż doliny Wieprza [89].

Zawartość glaukonitu w osadach trzeciorzędowych jest zmienna. W miejscowości Drzewce (Płaskowyż Nałęczowski) na głębokości 45 m występują gliniaste piaski z zawartością 3,6% glaukonitu, natomiast w Nasiłowie na głębokości 0,55 m zalegają gezy silnie wapniste zawierające piasek z glaukonitem w ilości 5 - 6%. W Piotrkówku (Wzniesienie Giełczewskie) na głębokości 72 m odnotowano obecność piasków trzeciorzędowych, iłów i gez krzemionkowo - marglistych z glaukonitem w ilości 20 - 25%. W miejscowości Czulczyce (Pagóry Chełmskie) występują złoża piasków formierskich, w których przeciętna zawartość glaukonitu wynosi 2 - 3%, ale miejscami jest wyższa i dochodzi do 45%. W Stawskiej Górze zanotowano obecność glaukonitytów na głębokości 2,5 m zawierających 60-70% glaukonitu. Na tle spoiwa węglanowo - krzemionkowego spajającego glaukonityt, widoczne są skorupki otwornic oraz igły gąbek.

W celu udokumentowania zasobów glaukonitów i związanych z nimi piasków kwarcowo - glaukonitowych, wykonano otwór wiertniczy w spażu wyrobiska eksploatacyjnego kopalni piasków budowlanych Nowodwór I (Fot. 3.1).

Otwór ten odwiercony do 10 m nie osiągnął spażu osadów glaukonitowych. W przekroju otrzymanego profilu występują piaski kwarcowo - glaukonitowe, bezwęglanowe, o zawartości frakcji pylasto - ilastej 0,8 do 14,4%. Frakcja ta ma barwę zieloną, o różnym stopniu nasycenia, w zależności od zawartości glaukonitu. Frakcja piaskowa składa się z ziaren kwarcu, którym towarzyszy 1,1 - 2,3% ziaren autigenicznego, ciemnozielonego glaukonitu o maksymalnej wielkości ziaren do 1,2 mm. W profilu nie stwierdzono obecności makroskamieniałości oraz notowanych w tych osadach bursztynów. Brak węgla wapnia może wskazywać na oligoceński wiek tych piasków, gdyż analogiczne osady eoceńskie są z reguły margliste [157, 89].



Fot. 3.1. Kopalnia piasku kwarcowo - glaukonitowego Nowodwór I

W wyniku przemycia na mokro osadów z Nowodworu I przez sito o średnicy 0,063 mm otrzymano mieszaninę mineralną kwarcu i glaukonitu, którego zawartość wynosiła 5% wagowych. Z mieszaniny tej wydzielono magnetycznie glaukonit, a następnie przesiano go przez zestaw sit 0,063; 0,125; 0,25; 0,5; 0,8;

1,0; 1,6 mm. Najwyższe zawartości wagowe glaukonitu stwierdzono we frakcji ziarnowej 0,125 - 0,5 mm, którą wybrano do dalszych badań.

Wydzielony glaukonit poddano badaniom mineralogicznym, chemicznym i fizykochemicznym oraz ocenie efektywności usuwania jonów metali ciężkich w warunkach statycznych i dynamicznych. Jednocześnie wykonano mieszanki kwarcowo - glaukonitowe, które zawierały:

5% wag. glaukonitu i 95% wag. kwarcu - złożo G5,

10% wag. glaukonitu i 90% wag. kwarcu - złożo G10,

50% wag. glaukonitu i 50% wag. kwarcu - złożo G50,

100% wag. glaukonitu - złożo G100.

W warunkach dynamicznych do badań właściwości jonowymiennych zastosowano w/w złoża kwarcowo - glaukonitowe frakcji ziarnowej 0,125 - 0,5 mm zarówno kwarcu jak i glaukonitu.

4. Metodyka badań laboratoryjnych

4.1. Badanie cech fizycznych

Badania właściwości fizycznych glaukonitu i mieszanek kwarcowo - glaukonitowych wykonano na podstawie analizy granulometrycznej, gęstości właściwej, gęstości nasypowej oraz współczynnika filtracji w oparciu o normy:

- analiza granulometryczna - na podstawie Normy PN - EN 933 - 1. Badania geometrycznych właściwości kruszyw. Oznaczanie składu ziarnowego. Metoda przesiewania.
- gęstość właściwa - według Normy PN - 75/B - 04481. Grunty budowlane. Badania próbek gruntu. Metoda piknometryczna.
- gęstość nasypowa - na podstawie Normy PN - 80 - C - 04532. Oznaczanie gęstości nasypowej.
- współczynnik filtracji - oznaczono metodą laboratoryjną za pomocą rurki Kamińskiego [168].

4.2. Badanie właściwości fizykochemicznych glaukonitu

Badania właściwości fizykochemicznych glaukonitu wykonano na podstawie pojemności wymiennej kationów, powierzchni właściwej oraz wielkości i rozkładu porów.

Pojemność wymiany kationów CEC (*Cation Exchange Capacity*)

Pojemność wymiany kationów glaukonitu oznaczono na podstawie ilości jonów Ba^{2+} w próbce nimi nasyconej i zdesorbowanych 1M $MgCl_2$. Metoda ta jest rekomendowana przez międzynarodową organizację AIPEA (*Association Internationale pour l'Etude des Argiles*) zajmującą się minerałami ilastymi [54, 36].

Powierzchnia właściwa BET, wielkość i rozkład porów

Powierzchnię właściwą, pomiar wielkości i rozkład porów w zależności od promienia oznaczono na podstawie przebiegu izotermy adsorpcji/desorpcji par azotu w temperaturze - 194,85°C. Wymienione parametry tekstury glaukonitu oznaczono po wcześniejszym odgazowaniu próbki w warunkach ściśle kontrolowanej temperatury (25°C przez okres 24h) i obniżonego ciśnienia (10 - 3 hPa).

Powierzchnię właściwą oznaczono w oparciu o teorię wielowarstwowej adsorpcji *Braunauera-Emmetta-Tellera*, tzw. BET przy p/p_0 pomiędzy 0,06 i 0,3 (p , p_0 - ciśnienie równowagowe i ciśnienie pary nasyconej azotu). Objętość porów V_p została określona z objętości zaadsorbowanego azotu przy ciśnieniu $p/p_0 = 0,98$.

Średnice porów D_p obliczono wg. wzoru $D_p = 4V_p/S_{BET}$. Rozkład objętości porów R_p wyliczono korzystając z ogólnego równania izotermy opartego na połączeniu zmodyfikowanego równania Kelvina i statystycznej grubości adsor-

bowanego filmu. Badania tekstury glaukonitu przeprowadzono przy użyciu sorptomatu ASAP 2405 firmy Micromeritics.

4.3. Badania mineralogiczno - strukturalne glaukonitu

Badania mineralogiczno - strukturalne glaukonitu wykonano na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej, mikroskopii optycznej i skaningowej, atomowej spektroskopii emisyjnej oraz spektrometrii mas z jonizacją w indukcyjnie sprzężonej płazmie.

Rentgenowska analiza fazowa (XRD)

Skład mineralny glaukonitu analizowano przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej metodą proszkową stosując dyfraktometr rentgenowski Philips X'pert APD z goniometrem PW 3020 i lampą Cu oraz monochromatorem grafitowym. Analizę wykonano w zakresie kątowym $5 - 65 2\theta$. Do obróbki danych dyfrakcyjnych użyto oprogramowania Philips X'Pert oraz programu ClayLab ver. 1.0. Identyfikację faz mineralnych oparto na bazie danych PCPDFWIN ver. 1.30 sformalizowanej przez JCPDS - ICDD. Na podstawie intensywności wybranych refleksów XRD (ponad tło analityczne) określono względną zawartość ilościową danej fazy.

Mikroskopia optyczna (OM) i mikroskopia skaningowa (SEM)

W badaniach mikroskopowych posłużono się polaryzacyjnym mikroskopem do światła przechodzącego JENAPOL. Zastosowano obiektywy o powiększeniu 5, 10, 20 i 40X. Współczynniki załamania światła oznaczono refraktometrycznie metodą cieczy immersyjnych wybierając do tego celu małe, dobrze wykształcone kryształy.

Formę i morfologię głównych składników mineralnych oraz badania składu chemicznego w mikroobszarze wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) - FEG Quanta 200 wyposażonego w system analizy składu chemicznego oparty na dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego - EDS firmy EDAX. W celu przygotowania próbek do badań SEM naklejano je w formie proszku na holder węglowy przy pomocy kleju węglowego. Następnie preparaty napyłane były warstwą węgla o grubości ok. 50 nm w napyłarce. Przedstawiona preparatyka jest niezbędna dla osiągnięcia przewodnictwa powierzchni próbek.

Atomowa spektroskopia emisyjna (ICP) oraz spektrometria mas z jonizacją w indukcyjnie sprzężonej płazmie (ICP/MS)

Charakterystykę chemiczną glaukonitu wykonano metodą atomowej spektroskopii emisyjnej (ICP) na spektrometrze JARRELL ASH Enviro. Analizowano SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , Ba, Sr, Sc, Zr, V i Y z 0,2 g próbki przez stapianie z metaboranem litu, a następnie rozpuszczanie w 15% HNO_3 . Pozostałe pierwiastki analizowano przy pomocy metody spektrometrii masowej indukowanej plazmy na spektrometrze ICP/MS Parkin Elmer

Elan 6000. W tym celu 0,2 g próbki stopiono z mieszaniną tetraboranu litu i tetraboranu litu w piecu indukcyjnym, a stop rozpuszczono w 5% HNO₃

4.4. Metodyka badań w układzie statycznym

Efektywność usuwania jonów metali ciężkich przez glaukonit określono w warunkach statycznych w szerokim zakresie zmian badanych czynników takich jak: wpływ stężenia metali ciężkich, wpływ pH roztworów metali ciężkich, wpływ jonów konkurencyjnych oraz wpływ czasu kontaktu glaukonitu z roztworami zawierającymi metale ciężkie.

Badania wpływu stężenia początkowego roztworów na efektywność usuwania metali ciężkich Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) przez glaukonit

W wyniku wcześniejszych obliczeń wyznaczono ilość metali ciężkich jaką może maksymalnie zasorbować glaukonit, a następnie dodawano ją do różnych objętości roztworu (0,1, 0,2, 0,5, 1 dm³) otrzymując zmienne stężenia wyjściowe. Do roztworów azotanu ołowiu Pb(NO₃)₂, azotanu cynku Zn(NO₃)₂·6H₂O, azotanu kadmu Cd(NO₃)₂·4H₂O i azotanu miedzi Cu(NO₃)₂·3H₂O dodawano 1,0 ± 0,01 g glaukonitu i poszczególne zawiesiny wytrząsano w temperaturze 25°C z prędkością 150 rpm przez 24 h. Po upływie tego czasu zawiesiny odwirowano z prędkością 10000 rpm przez 10 minut. W roztworze po reakcji oznaczono stężenie metali (C_{eq}) i pH roztworów. Dotyczy to również pozostałych doświadczeń w dalszej części monografii. Wartość pH roztworu wyjściowego wynosiła 4,0 i modyfikowano ją we wszystkich eksperymentach przy pomocy 0,1 M HCl i 0,1 M NaOH.

Reakcje wymiany jonowej zachodzą w ilościach równoważnikowych, dlatego też pojemność wymienną przedstawiono w jednostkach [mval/g] pomimo, że jest to niezgodne z układem SI. Pojęcie równoważnika chemicznego jest pojęciem historycznym, ale bardzo przydatnym w chemii [38]. Ponadto w charakterystyce jonitów, ich zdolności wymienne, zarówno całkowite jak i robocze nadal podaje się w „valach” [56].

Badania wpływu czasu kontaktu roztworów z glaukonitem na efektywność usuwania metali ciężkich Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II)

Do naczyń polipropylenowych o objętości 0,5 dm³ wlewano kolejno po 0,45 dm³ roztworów wodnych metali o pH = 4,0. Stężenie początkowe (C) roztworu Cd(II) wynosiło 51,1 mg/dm³, Cu(II) - 50,4 mg/dm³, Zn(II) - 51,3 mg/dm³, Pb(II) - 48,7 mg/dm³. Następnie w każdym naczyniu umieszczono po 4,5 ± 0,01 g glaukonitu i wytrząsano w temperaturze 25°C z prędkością 150 rpm. Po 5, 10, 20, 40, 80, 180, 360, 720, 1440 i 2880 minutach pobierano po 3 cm³ próbki roztworu i odwirowywano z prędkością 10000 rpm przez 10 minut.

Badania wpływu jonów konkurencyjnych na efektywność usuwania metali ciężkich Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) przez glaukonit

W próbkach polipropylenowych o objętości 8 cm³ umieszczono 50 ± 1 mg glaukonitu i zalano go 5 cm³ roztworu, o zmiennym stężeniu NaClO₄ (0,000 –

0,001 - 0,01 - 0,05 M) i pH wyjściowym wynoszącym 2,0, 4,0 oraz 6,0. Dodatkowo roztwór zawierał jony metali ciężkich o stężeniu początkowym (C) wynoszącym 51,2 mgCd/dm³, Cu(II) - 51,6 mg/dm³, Zn(II) - 50,1 mg/dm³, Pb(II) - 51,4 mg/dm³. Zawiesinę wytrząsano w temperaturze 25°C z prędkością 150 rpm przez 24 h, a następnie odwirowano z prędkością 10000 rpm.

Badania wpływu pH roztworów na efektywność usuwania metali ciężkich Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) przez glaukonit

Do naczyń polipropylenowych o objętości 100 cm³ wlewano kolejno po 40 cm³ roztworów wodnych o pH w zakresie od 2 do 12. Odczyn roztworów wyjściowych modyfikowano przy pomocy 0,1 M HCl i 0,1 M NaOH. Następnie w każdym z naczyń umieszczono po 500 ± 2 mg glaukonitu. Całość zamieszano i ponownie ustabilizowano pH roztworu do wartości z zakresu 2 - 12. Do każdej mieszaniny dodano po 10 cm³ roztworów zawierających Cd(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) o takim samym pH, jak pH roztworu wody z glaukonitem, do którego dodawano metal. Stężenie początkowe (C) każdego roztworu metalu wynosiło odpowiednio: 51,3, 51,9 50,3 51,6 mg/dm³. Po dodaniu roztworu metalu ponownie ustawiono pH do wartości od 2 do 12. Zawiesinę wytrząsano w temperaturze 25°C z prędkością 150 rpm przez 24 h, a następnie odwirowano z prędkością 10000 rpm przez 10 minut.

Krzywą hydrolizy sporządzono w identycznych warunkach, jak powyżej, z tą tylko różnicą, że do pojemników nie dodawano próbki glaukonitu. We wszystkich eksperymentach metale ciężkie usuwano z roztworów tych samych soli, jak w eksperymencie kolumnowym.

Stężenie początkowe i końcowe metali w roztworach po procesie wymiany jonowej oznaczono metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej (AAS) na spektrometrze Philips PU - 9100x. Oznaczenia wykonano w warunkach standardowych (atomizacja płomieniowa w atmosferze acetylenu i powietrza).

Jako wzorce wykorzystano mianowane roztwory azotanów metali w roztworze 0,5 M HNO₃ firmy Merck (wzorcowe roztwory kadmu, ołowiu, miedzi i cynku stosowane w metodach AAS i ICP).

Badania wpływu czasu kontaktu wody wodociągowej z glaukonitem na efektywność usuwania Pb(II)

W cylindrze szklanym o objętości 3 dm³ umieszczono 0,269 glaukonitu, który zalano 2,5 dm³ ścieku przygotowanego na bazie wody wodociągowej i azotanu ołowiu Pb(NO₃)₂. Masę glaukonitu wyznaczono na podstawie obliczeń, czyli stosunku stężenia jonów ołowiu w wodzie wodociągowej do całkowitej pojemności wymiennej CEC - 0,17 mval/g. Otrzymaną masę jonitu w cm³ pomnożono przez gęstość nasypową minerału i otrzymano masę glaukonitu potrzebną do usunięcia jonów Pb(II) o stężeniu 1 mg/dm³. Próbkę w cylindrze wytrząsano w temperaturze 25°C z prędkością 150 rpm. Po 5, 30, 60, 240, 480, 840 i 2880 minutach pobierano po 0,05 dm³ próbki roztworu każda celem oznaczenia zawartości ołowiu po procesie (C_{eq}).

Badania wpływu czasu kontaktu popłuczyn kąpielowych z glaukonitem na efektywność usuwania Zn(II) w obecności jonów konkurencyjnych

Do glaukonitu o masie 8,11 g umieszczonego w szklanej zlewce o objętości 1 dm³ dodano 0,5 dm³ popłuczyn kąpielowych pochodzącymi z Wytwórni Sprzętu Komunikacyjnego „PZL Świdnik” o stężenie cynku 23,5 mg. Masę glaukonitu wyznaczono na podstawie obliczeń, czyli stosunku stężenia jonów cynku w ściekach (47 mg/dm³) do całkowitej pojemności wymiennej CEC - 0,17 mval/g. Otrzymaną objętość jonitu w cm³ pomnożono przez gęstość nasypową minerału i otrzymano masę minerału potrzebną do usunięcia jonów Zn(II) o stężeniu 47 mg/dm³. Zlewkę następnie przeniesiono na wytrząsarkę i wytrząsano w temperaturze 25°C z prędkością 500 rpm. Po 30, 120, 240, 480, 720, 1440, 2880, 3360, 3600, 3840, 4220 minutach pobierano po 0,025 dm³ zawiesiny odwirowano z prędkością 10000 rpm przez 10 minut. W roztworze, po procesie oznaczono stężenie cynku (C_{eq}). Równocześnie przeprowadzono eksperyment oczyszczania popłuczyn kąpielowych na frakcji pylastej glaukonitu (0,063 μm), którą uzyskano po sproszkowaniu w młynku agatowym.

Stężenie początkowe i końcowe metalu w roztworach oznaczono metodą ICP - MS na spektrometrze ICP - OES (JOBINYWON U - 238).

Ilość metali usuniętych z roztworu obliczono z różnicy stężeń jonów metali w roztworze przed procesem wymiany jonowej (stężenie początkowe) i po procesie wymiany [135, 117] według wzoru:

$$Q = \frac{[(C - C_{eq}) \cdot V]}{W}$$

gdzie:

- Q - ilość jonów metalu usunięta przez jednostkę masy jonitu, [mval/g],
- C - stężenie początkowe roztworu metalu, [mval/dm³],
- C_{eq} - stężenie roztworu metalu po procesie wymiany jonowej, [mval/dm³],
- V - objętość roztworu, [dm³],
- W - masa minerału, [g].

Oznaczanie efektywności sedymentacji złoża glaukonitowego w leju Imhoffa

Oznaczanie zawiesin łatwo opadających określono na podstawie objętości zawiesin, które opadną podczas 30 minutowego pozostania próbki w leju Imhoffa. Badane złoże glaukonitowe o objętości 1 dm³ umieszczono w pionowo ustawionym leju i po upływie 5, 10, 15 i 30 minut od chwili napełnienia odczytywano objętości osiadłych zawiesin. Za wynik oznaczenia przyjęto objętość zawiesin po półgodzinnym przebywaniu badanej próbki w złożu.

4.5. Metodyka badań w układzie dynamicznym

Efektywność usuwania jonów metali ciężkich przez glaukonit G100 oraz złoża G5, G10 i G50 określono poprzez usuwanie jonów Cd(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) z roztworów monokationowych oraz z roztworów polikationowych przepływających z różną prędkością liniową przez mieszanki G10 i G50.

Usuwanie jonów metali ciężkich z roztworów monokationowych w warunkach dynamicznych

Eksperyment usuwania jonów metali ciężkich z roztworów monokationowych w warunkach dynamicznych wykonano na glaukonicie G100 oraz trzech mieszankach kwarcowo - glaukonitowych G5, G10 i G50. Stężenie początkowe roztworów monokationowych przygotowane na bazie soli azotanowych $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ wynosiło odpowiednio: 46 mg/dm^3 , 51 mg/dm^3 , 52 mg/dm^3 oraz 49 mg/dm^3 zaś wartości pH przygotowanych roztworów: 6,25, 5,15, 5,65 i 5,05. Prędkości liniowe przepływu roztworów przez złoża G5, G10, G50 i G100 były odpowiednio równe: 2,15 m/h, 1,88 m/h, 1,20 m/h oraz 0,8 m/h.

Około 12 g każdej z mieszanek umieszczono w szklanych kolumnach o średnicy 1 cm i wysokości 50 cm. Na dnie (powyżej zaworu) każdej kolumny umieszczono około 1,5 cm warstwy waty szklanej. Próbkę złożeń po wysypaniu od góry utworzyły warstwę o miąższości około 8 cm. Po określeniu prędkości liniowej przepływu do kolumny wprowadzono roztwór metalu tak, aby wysokość słupa cieczy wynosiła 25 cm od górnej powierzchni warstwy złoża. Stały poziom roztworu metalu w kolumnie był utrzymywany za pomocą pompki perystatycznej z prędkością dostosowaną do prędkości liniowej przepływu poszczególnych mieszanek. Po zebraniu każdej porcji wycieku mierzono czas jej przepływu, stężenie metali.

Usuwanie jonów metali ciężkich z roztworów polikationowych w warunkach dynamicznych przy zmiennej prędkości przepływu

Eksperyment usuwania jonów metali ciężkich z roztworów polikationowych w warunkach dynamicznych wykonano dla mieszanek kwarcowo - glaukonitowych G10 oraz G50 i zmiennej wartości prędkości liniowej przepływu roztworu modelowego zawierającego metale ciężkie.

Roztwór polikationowy przygotowany na bazie soli azotanowych poszczególnych metali ciężkich zawierał następujące ich stężenia: Pb(II) - $20,18 \text{ mg/dm}^3$, Cd(II) - $11,05 \text{ mg/dm}^3$, Zn(II) - $6,98 \text{ mg/dm}^3$, i Cu(II) - $6,63 \text{ mg/dm}^3$. Około 12 g każdej z badanych mieszanek kwarcowo - glaukonitowych umieszczono w szklanych kolumnach o średnicy 1 cm i wysokości 50 cm. Na dnie (powyżej zaworu) każdej kolumny umieszczono około 1,5 cm warstwy waty szklanej w celu podtrzymania złoża. Po otwarciu zaworu, do kolumny ze złożem wlewano kolejno wodę redestylowaną, aż do utworzenia słupa o wysokości 10, 20 lub 30 cm i określono przybliżoną jej prędkość przepływu. Następnie do kolumn wprowadzono kolejno roztwór metalu, tak, aby wysokość słupa cieczy

wynosiła 10, 20 lub 30 cm i utrzymywano stale za pomocą pompki perystaltycznej. Otwarcie zaworu kolumny umożliwiło przepływ roztworu przez złożo. Po zebraniu każdej porcji wycieku mierzono czas jej wypływu, stężenie metali.

Stężenie początkowe i końcowe metali oznaczono metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej (AAS) na spektrometrze Philips P - 9100X.

Usuwanie jonów Zn(II) z popłuczyn kąpielowych w warunkach dynamicznych

Eksperyment usuwania jonów cynku z popłuczyn kąpielowych pochodzących z Wytwórni Sprzętu Komunikacyjnego „PZL Świdnik” wykonano na glaukonicie G100 w warunkach dynamicznych. Popłuczyny kąpielowe zawierały jony Zn(II) - 47,85 mg/dm³, K(I) - 123 mg/dm³, Na(I) - 10,31 mg/dm³, B(I) - 3,48 mg/dm³, V(II) - 3,47 mg/dm³, Ca(II) - 1 mg/dm³, Al(III) - 0,26 mg/dm³, Mg(II) - 0,2 mg/dm³. Do kolumny wprowadzono popłuczyny kąpielowe tak, aby wysokość słupa cieczy wynosiła 25 cm od górnej warstwy złoża. Ścieki dozowano z prędkością dostosowaną do prędkości liniowej przepływu przez złożo o miąższości około 8 cm.

Stężenie początkowe i końcowe pierwiastków w popłuczynach oznaczono metodą ICP - MS na spektrometrze ICP - OES (JOBINYWON U - 238).

4.6. Metodyka utylizacji zużytego złoża glaukonitowego

Do sporządzenia mieszanki surowcowej z glaukonitem pobrano glinę ze złoża „Budy Mszczonowskie”, które jest eksploatowane przez Przedsiębiorstwo Kruszyw Lekkich „Keramzyt” w Mszczonowie. Następnie przygotowano mieszanki surowcowe o masie 150 g na bazie gliny (oznaczone M), gliny i glaukonitu (oznaczone M_{Gl}) oraz gliny i glaukonitu zanieczyszczonego cynkiem (oznaczone M_{GlZn}). Mieszanki surowcowe M_{GlZn} zawierały glinę oraz zmienną ilość zużytego glaukonitu, która wynosiła 10, 15, 20, 25% wagowych. Odpowiednie proporcje suchych mas mieszanek surowcowych zarobiono wodą destylowaną do uzyskania stanu plastycznego. Przy użyciu praski uformowano kształtki o średnicy 10 mm i wysokości 10 mm, które wysuszono do stanu powietrznie suchego, a następnie suszono przez 2 godziny w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 105 °C.

Poza składem mieszanki surowcowej na właściwości spieku mają wpływ warunki wypalania. Ze względu na warunki wypalania kruszyw keramzytowych w Przedsiębiorstwie Kruszyw Lekkich „KERAMZYT” w atmosferze utleniającej, w temperaturze 1170°C oraz niejednorodność rozkładu temperatury wypalania kruszywa w każdym miejscu pieca, wybrano do badań temperatury wypalania 1140°C i 1200°C. Średnia ich wartość jest właściwą temperaturą wypalania kruszyw w Przedsiębiorstwo Kruszyw Lekkich "KERAMZYT" w Mszczonowie.

4.7. Metodyka wmywania pierwiastków z kruszyw keramzytowych

Stoień wmywania pierwiastków z kruszyw keramzytowych o zmiennej zawartości glaukonitu zarówno naturalnego jak i zużytego po oczyszczeniu poręczyn kąpielowych określono metodą ML. Metoda ta określa maksymalną ilość wylugowania pierwiastków z matrycy. Jest prosta w wykonaniu i wykazuje bardzo wysoką powtarzalność wyników [122]. Do 5 gramów rozdrobnionej próbki o frakcji poniżej 125 μm dodano 500 ml wody destylowanej zakwaszonej do $\text{pH} = 4$ przy użyciu 1 n HNO_3 . Tak przygotowaną próbkę wytrząsano przez 5 godzin, a odczyn roztworu podczas procesu wytrząsania utrzymywano stały poprzez stosowanie 1 n HNO_3 . Po wmywaniu zawiesiny odwirowano, a następnie klarowne roztwory zdekantowano i oznaczono w nich stężenie cynku i pozostałych pierwiastków metodą ICP - MS na spektrometrze ICP - OES (JOBINYWON U - 238). Stężenia roztworów po ługowaniu są miarą stabilności immobilizacji pierwiastków w próbkach.

5. Dyskusja otrzymanych wyników badań

W wymianie jonowej duże znaczenie ma odpowiedni dobór materiału, dlatego też szczególnie istotne są cechy fizyczne tego materiału. Ważne jest również, aby materiały mieszane, stanowiące złożę jonowymienne, nie różniły się między sobą uziarnieniem, gęstością właściwą, nasypową i objętościową, współczynnikiem filtracji oraz porowatością. W tym celu dokonano charakterystyki cech fizycznych badanego materiału.

5.1. Analiza właściwości fizycznych

5.1.1. Analiza granulometryczna

Analiza granulometryczna glaukonitu o właściwościach magnetycznych, piasku kwarcowego i mieszanki kwarcowo - glaukonitowej z zawartością 5% minerału wskazuje na niewielkie różnice wielkości ziaren danych materiałów filtracyjnych. Zarówno piasek kwarcowy jak i mieszaninę naturalną piasku kwarcowego z glaukonitem wg klasyfikacji gruntów nieskalistych można zaliczyć do gruntów gruboziarnistych, natomiast glaukonit do materiałów średnioziarnistych.

Mieszaninę piasku kwarcowego i glaukonitu stanowią ziarna o średnicy 0,125 - 0,25 mm w ilości do 10%. Natomiast zawartość ziaren o średnicy 0,25 - 0,5 mm dochodzi do 24%. Ilościowo dominują ziarna o średnicy 0,5 - 0,8 mm, których zawartość dochodzi do 45%.

Wydzielony magnetycznie z piasku kwarcowego glaukonit o frakcji od 0,125 - 0,25 mm stanowi około 23% wszystkich ziaren, natomiast ziarna o średnicy 0,25 - 0,5 mm stanowią około 36% masy próbki. W piasku kwarcowym, powstającym po wydzieleniu frakcji magnetycznej (w głównej mierze związanej z glaukonitem) największą klasę ziarnową stanowią ziarna o średnicy 0,5 - 0,8 mm (45%). Ziarna o wielkości od 0,125 do 0,25 mm i od 0,25 do 0,5 mm stanowią odpowiednio 10% i 24%. Wyznaczone współczynniki uziarnienia WR (d_{60}/d_{10}) dla piasku, glaukonitu i mieszanki kwarcowo - glaukonitowej zawierającej 5% minerału glaukonitu wynoszą poniżej 5, co oznacza, że są to grunty równoziarniste.

Do badań wybrano ziarna glaukonitu o średnicy 0,125 - 0,5 mm, gdyż stanowiły one 60% całej masy glaukonitu. Te same frakcje ziarnowe użyto dla kwarcu.

5.1.2. Współczynnik filtracji, gęstość nasypowa, gęstość właściwa

Obliczone wielkości współczynnika filtracji dla piasku kwarcowego, mieszanek kwarcowo - glaukonitowych oraz glaukonitu przedstawiono w tabeli 5.1. Najniższy współczynnik filtracji $2,6 \cdot 10^{-3}$ cm/s wykazuje glaukonit. Wartość współczynnika filtracji dla piasku kwarcowego jest najwyższa i w miarę wzrostu ilości glaukonitu w mieszankach kwarcowo - glaukonitowych wartość współczynnika maleje. Otrzymane wartości liczbowe współczynników filtracji odpowiadają orientacyjnym wartościom dla piasków gruboziarnistych oraz piasków średnioziarnistych.

Tabela 5.1. Współczynnik filtracji i gęstość nasypowa badanych materiałów

Materiał	Współczynnik filtracji [cm/s]	Gęstość nasypowa [g/cm ³]
Piasek kwarcowy	$2,81 \cdot 10^{-2}$	1,48
Kwarc + glaukonit G5	$2,70 \cdot 10^{-2}$	1,46
Kwarc + glaukonit G10	$2,69 \cdot 10^{-2}$	1,45
Kwarc + glaukonit G50	$2,64 \cdot 10^{-2}$	1,43
Glaukonit G100	$2,60 \cdot 10^{-3}$	1,38

Wszystkie badane mieszanki kwarcowo - glaukonitowe i glaukonit charakteryzują się zbliżoną gęstością nasypową mieszczącą się w granicach od 1,38 g/cm³ dla glaukonitu do 1,48 g/cm³ dla piasku kwarcowego z glaukonitem. W miarę zwiększania ilości piasku kwarcowego w mieszankach ich gęstość nasypowa wzrasta. Gęstość właściwa glaukonitu wynosi 2,74 g/cm³, natomiast kwarcu - 2,65 g/cm³.

Tabela 5.2. Gęstość nasypowa badanych materiałów

Materiał	Gęstość nasypowa [g/cm ³]
Piasek kwarcowy	1,48
Kwarc + glaukonit G5	1,46
Kwarc + glaukonit G10	1,45
Kwarc + glaukonit G50	1,43
Glaukonit G100	1,38

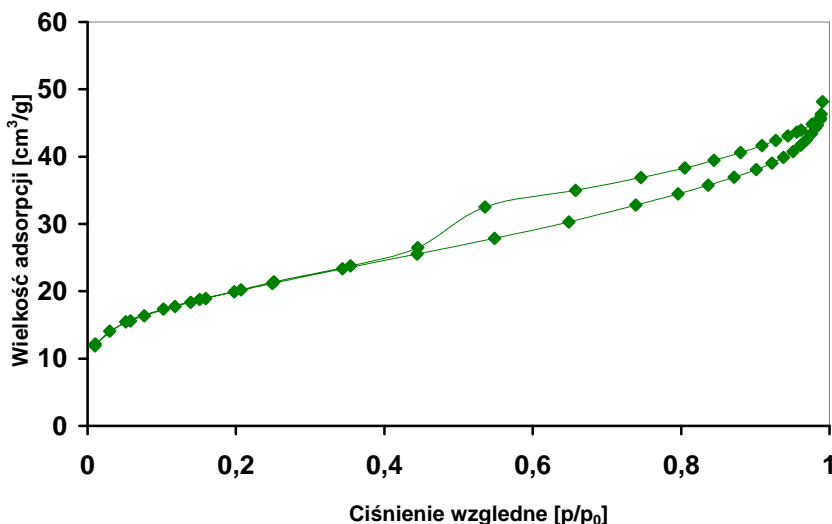
5.2. Analiza właściwości fizykochemicznych glaukonitu

Pojemność wymienna glaukonitu oznaczona metodą chlorku baru (BaCl_2) wynosi 0,17 mval/g minerału. Z przeglądu piśmiennictwa wynika, że pojemność wymiany kationów glaukonitu jest zbliżona lub nieco niższa od niektórych minerałów ilastych (Tabela 5.3)

Tabela 5.3. Porównanie wartości CEC glaukonitu z innymi minerałami ilastymi

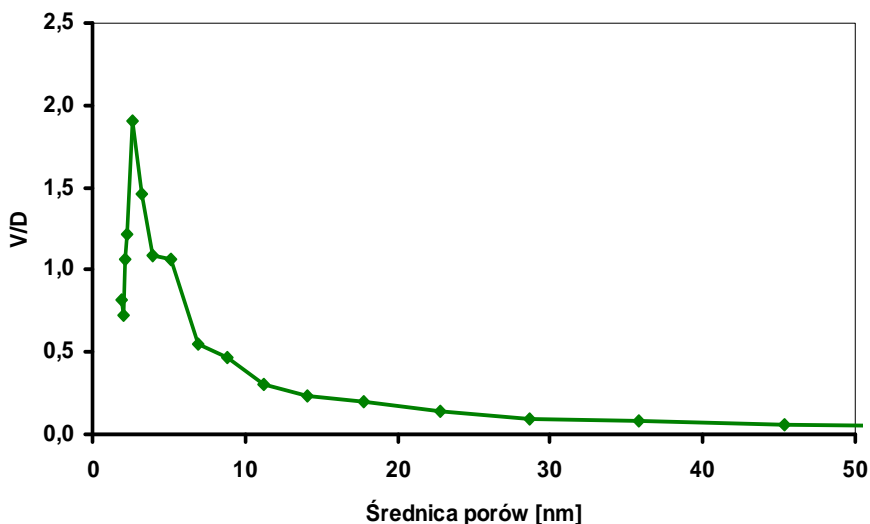
Minerał	CEC [mval/g]	Źródło
Pałygorskit	0,155	[50]
Sepiolit	0,52	[50]
Kaolinit	0,037	[33]
Smektyt	0,75	[33]
Glaukonit	0,17	Badania własne

Powierzchnia właściwa glaukonitu wynosi $58 \text{ m}^2/\text{g}$. Izoterma pojemności sorpcyjnej azotu dla glaukonitu reprezentuje typ II wg klasyfikacji IUPAC z pętlą histerezy typu H3 (Rys. 5.1). Taki przebieg izotermy jest charakterystyczny dla struktur mikro- i mezoporowatych, a pętla histerezy odpowiada porom o przekroju prostopadłościanu o niejednorodnym rozmiarze, tworzonych przez agregaty płytkowe lub blaszkowe cząstek ilastych.



Rysunek 5.1. Izoterma adsorpcji azotu na badanym glaukonicie

Wielkość i rozkład porów w zależności od ich promienia przedstawiono na rysunku 5.2. Powierzchnia mikroporów glaukonitu wynosi $9 \text{ m}^2/\text{g}$, a ich objętość $0,003 \text{ cm}^3/\text{g}$. Powierzchnia właściwa mezoporów jest zdecydowanie większa i wynosi $46 \text{ m}^2/\text{g}$, a objętość mezoporów $0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$. W badanym glaukonicie dominują pory o średnicy 3 nm - charakterystyczne dla materiałów mezoporowatych.



Rysunek 5.2. Struktura porów badanego glaukonitu (V - objętość porów, D - średnica porów)

Rozmiar hydratyzowanych jonów metali ciężkich wynosi odpowiednio: Pb^{2+} - 0,401 nm, Cu^{2+} - 0,419 nm, Cd^{2+} - 0,426 nm i Zn^{2+} - 0,430 nm [132, 108], co wskazuje na wielowarstwową adsorpcję zarówno w mezoporach i mikroporach glaukonitu.

5.3. Analiza mineralogiczno - strukturalna glaukonitu

Glaukonit jako minerał ilasty posiada szereg specyficznych właściwości powierzchniowych (właściwości sorpcyjne, jonowymienne), dzięki którym może wychwytywać z roztworów wodnych zawarte w nich zanieczyszczenia występujące w formie jonów metali ciężkich. Aktywność powierzchniowa glaukonitu ściśle związana jest z jego charakterem mineralogicznym i krystalochemicznym.

5.3.1. Mikroskopia optyczna (OM) i mikroskopia skaningowa (SEM)

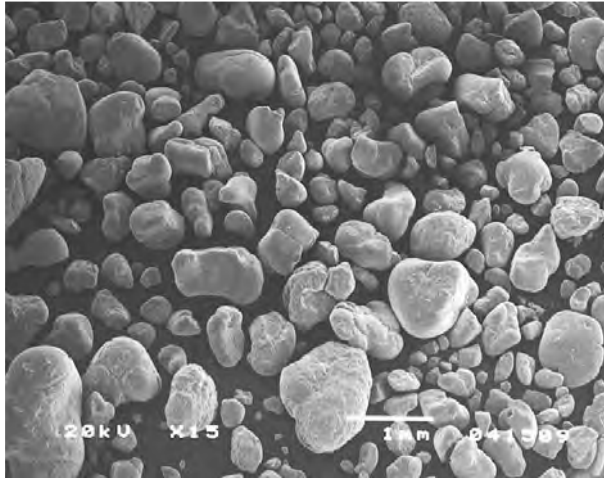
Do analizy morfologii ziaren glaukonitu, barwy, struktury ziaren, wielkości i kształtu przestrzeni porowej oraz ich wypełnień wykorzystano mikroskopię

optyczną i mikroskopię skaningową. Barwa glaukonitu z okolic Nowodworu jest słabo zróżnicowana. Reprezentuje on odmianę intensywnie zieloną, co znajduje odzwierciedlenie w jego składzie chemicznym, a zwłaszcza w stosunku zawartości Fe^{2+} do Fe^{3+} jak i $\text{Fe}_{(\text{cał.})}$ do Al^{3+} (Fot. 5.1). Badany glaukonit reprezentuje praktycznie wszystkie odmiany morfologiczne ziaren (Fot. 5.2).

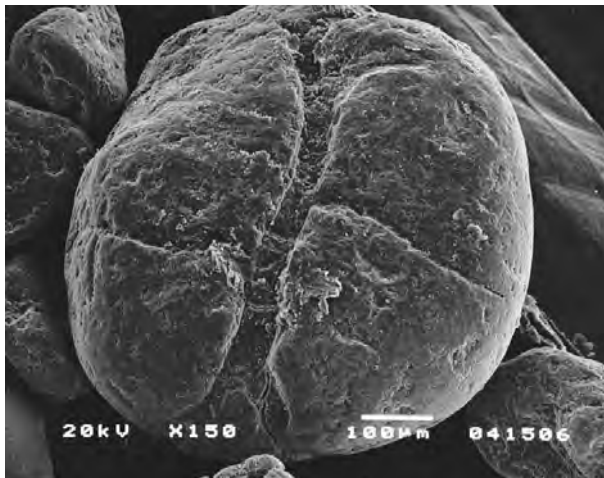


Fot. 5.1. Obraz mikroskopowy ziaren glaukonitu z Nowodworu. Pow. 300X

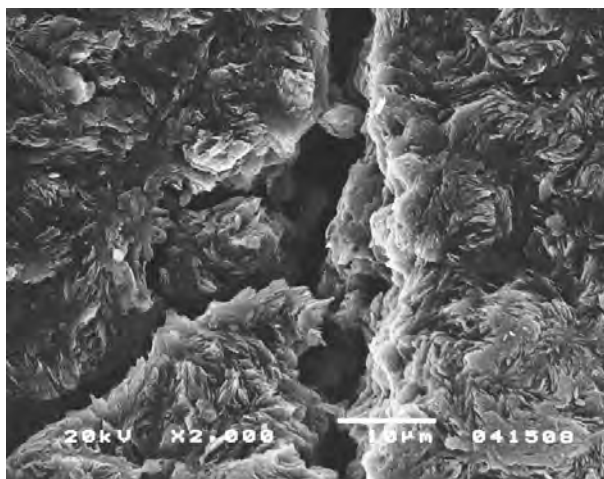
Znacząca większość ziaren glaukonitu posiada gładkie, często spękane powierzchnie, niekiedy wypełnione minerałem wtórnym reprezentowanym przez tlenki żelaza. Szczegółowa analiza morfologii ziaren glaukonitu wykonana przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego uwidacznia jego drobnokryształiczny charakter (Fot. 5.3). Przy powiększeniach powyżej 1500X, w spękanych ziarnach widać nieregularnie rozmieszczone płytowe agregaty glaukonitu (Fot. 5.4), niekiedy przechodząc wręcz w polewy.



Fot. 5.2. Morfologiczne odmiany agregatów glaukonitowych SEM, pow. 15X

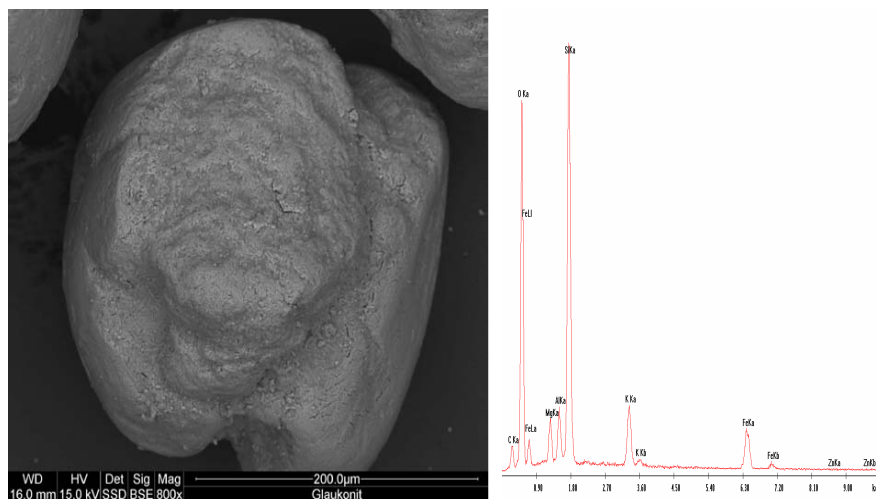


Fot. 5.3. Agregat glaukonitu o kulistym kształcie. SEM, pow. 150X

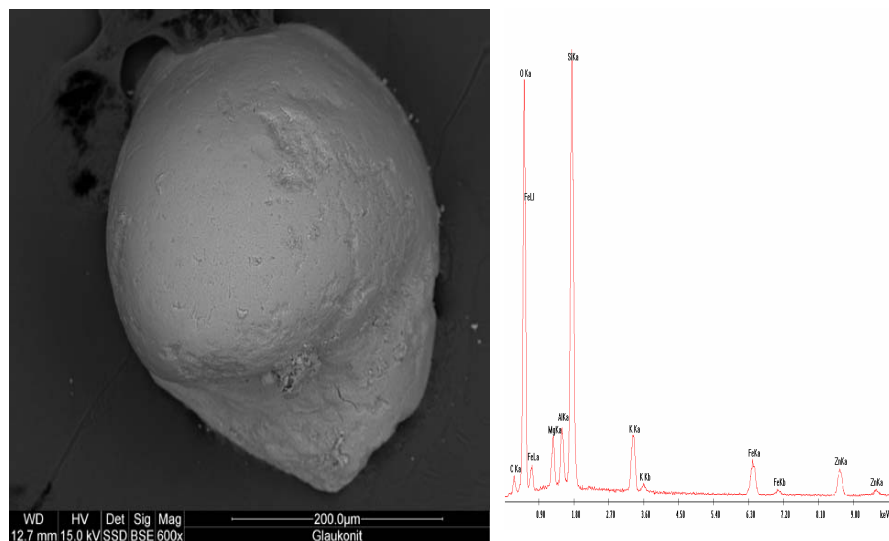


Fot. 5.4. Łusczkowe ziarna glaukonitu. SEM, pow. 2000X

Proces oczyszczania popłuczyn kąpielowych nie powoduje zmian w morfologii ziaren glaukonitu (Fot. 5.5), jedynie na widmach składu chemicznego w mikroobszarze wyraźnie zaznacza się obecność jonów cynku (Fot. 5.6).



Fot. 5.5. Ziarno glaukonitu i jego skład chemiczny w mikroobszarze (SEM-EDS)



Fot. 5.6. Ziarno glaukonitu po procesie oczyszczenia popłuczyn kąpielowych i jego skład chemiczny w mikroobszarze (SEM-EDS)

5.3.2. Rentgenowska analiza fazowa (XRD)

Rentgenowską analizę fazową (XRD) wykorzystano w celu charakterystyki strukturalnej glaukonitu poprzez identyfikację faz występujących w preparacie proszkowym, określenie ich ilości oraz pomiar odległości międzypłaszczyznowych sieci krystalograficznej.

Glaukonit wykazuje zmienną strukturę wewnętrzną dlatego też ma 4 odmiany, które wynikają z ich uporządkowania, obecności K_2O oraz minerałów ilastych takich jak smektyt, illit, kaolinit (glaukonit IV będący mieszaniną minerałów ilastych).

W badaniach rentgenowskich główną uwagę zwraca się na określenie ilości pakietów pęczniących, praw ich przewarstwienia oraz określenia politypii - $1M$, $2Md$, $2M_1$.

Na dyfraktogramach rentgenowskich preparatów nieorientowanych glaukonitu z Nowodworu I wyraźnie widoczne są główne linie dyfrakcyjne charakterystyczne dla tego minerału. Zestawienia charakterystycznych odległości międzypłaszczyznowych badanego glaukonitu dokonano w porównaniu z wzorcową kartoteką ASTM (*American Society for Testing and Materials*) nr 9 - 439

W celu charakterystyki strukturalnej badanego glaukonitu wykonano preparaty proszkowe orientowane w stanie powietrzno suchym i nasycone parami glikolu etylenowego. Ilość pakietów pęczniących w strukturze badanego glaukonitu oznaczono zgodnie z procedurą zaproponowaną przez Środonia i Gawła (1988), wyznaczając wskaźnik intensywności I_r refleksów 001 i 003

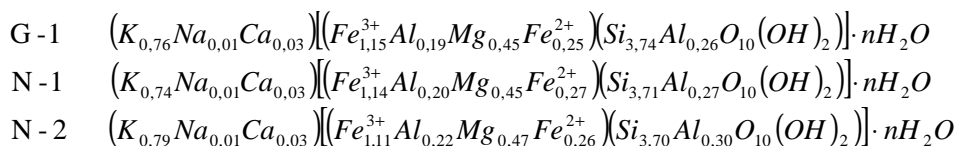
w stanie powietrzno suchym i po glikolowaniu, a następnie wykorzystano odpowiednie diagramy uzyskane z symulacji komputerowych (NewMood).

Cechy dyfrakcji rentgenowskiej badanych glaukonitów (dobrze zaznaczone refleksy diagnostyczne, ostry i symetryczny kształt refleksów podstawowych, wskaźnik intensywności I_r) wykazały, że reprezentują one odmiany o bardzo dobrze uporządkowanej strukturze z typem uporządkowania pakietów ISII, dużej zawartości potasu i pakietów pęczniejących w przedziale od 5 - 15%, co pozwala zaliczyć badany glaukonit do politypu 1M.

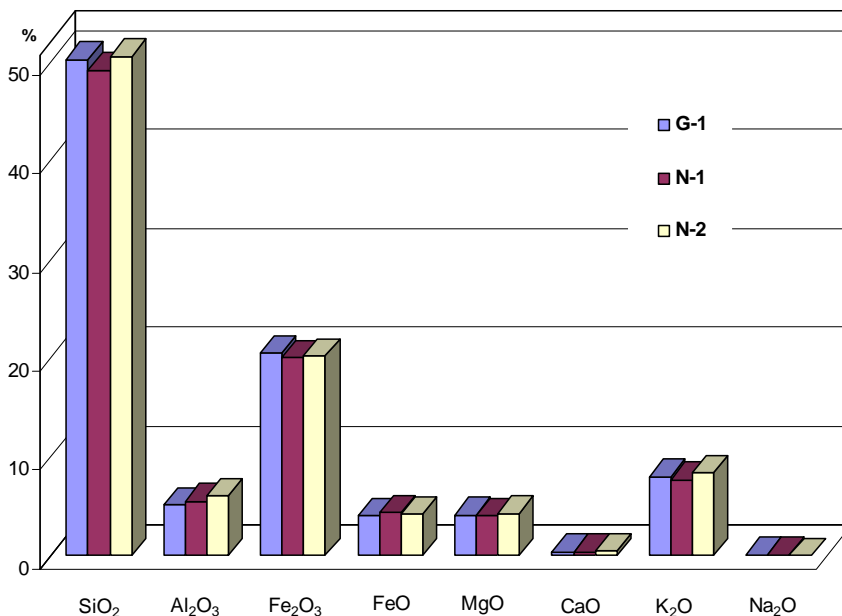
5.3.3. *Analiza chemiczna i krystalochemiczna glaukonitu (ICP, ICP-MS)*

Analizy chemiczne badanego glaukonitu pochodzącego z miejscowości Nowodwór (próbki N - 1 oraz N - 2) przedstawiono na rysunku 5.3. Dla porównania składów chemicznych glaukonitów dodano skład chemiczny glaukonitu z Gawłówki (próbka G - 1) i przedstawiono na rysunku 5.3. Wynika z nich, że glaukonity pod względem chemicznym są bardzo zbliżone do siebie. Ich głównymi składnikami są: SiO_2 (49,16-50,52%); Fe_2O_3 (20,01-20,50%), K_2O (8,40-7,66%), Al_2O_3 (5,11-6,04%) i MgO (4,04-4,27%). Na uwagę zasługuje fakt niskiej zawartości CaO (0,36-0,42%) i Na_2O (0,02-0,08%), co potwierdza małą ilość pakietów pęczniejących w strukturze badanego glaukonitu (XRD).

Wzór krystalochemiczny badanych glaukonitów obliczone na podstawie wzoru Newmana [105] przedstawiono poniżej:



Z powyższych wzorów wynika, że ładunek pakietu na połowę komórki elementarnej wynosi odpowiednio: 0,81, 0,83 i 0,86. Ładunek ten w głównej mierze kompensowany jest przez potas, który jest podstawowym kationem przestrzeni międzypakietowej. Wysoka zawartość potasu wskazuje, iż w strukturze glaukonitu dominują pakiety illitowe, co potwierdza uporządkowaną strukturę glaukonitu tworzącą politypu 1M.



Rysunek 5.3. Histogram składu chemicznego próbek glaukonitu wydzielonych z piasków kwarcowo - glaukonitowych Nowodwór N-1, N-2 i Gawłówka G-1 [% wag.]

Udział pierwiastków podrzędnych i śladowych w glaukonicie z Nowodworu N-1 przedstawiono w tabeli 5.4, z której wynika, że w największych ilościach występują: chrom - 206 mg/dm³, rubid - 250 mg/dm³, wanad - 148 mg/dm³, cynk - 79 mg/dm³ oraz cyrkon - 55 mg/dm³. Itr występują w najmniejszej ilości czyli < 5 µg/dm³.

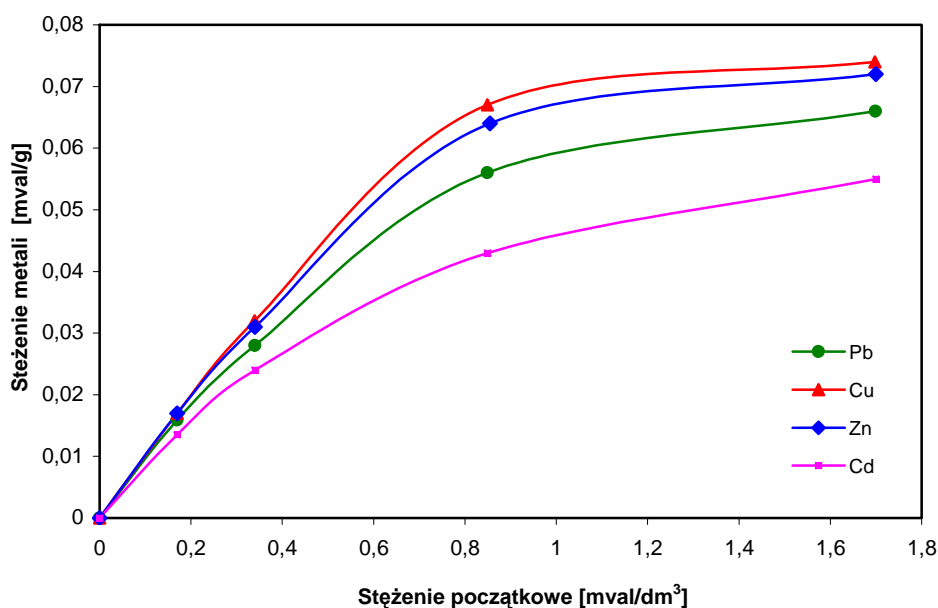
Tabela 5.4. Pierwiastki podrzędne i śladowe glaukonitu wydzielonego z piasków Nowodwór N-1 (udział pierwiastków w mg/dm³, jedynie Ir - µg/dm³)

Au	Ag	As	Ba	Be	Bi	Br	Cd	Co	Cr
< 5	1,5	17	24	7	2	< 1	0,9	19	206
Sb	Sc	Se	Sr	Ta	Th	U	V	W	Y
1,9	7,9	< 3	23	< 1	1,8	< 0,5	148	< 3	4
Cs	Cu	Hf	Hg	Ir	Mo	Ni	Pb	Rb	S
4	17	1,5	< 1	< 5	< 5	55	19	250	0,005
Zn	Zr	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
79	55	1,7	6	< 5	0,5	< 0,1	< 0,5	0,4	0,07

5.4. Efektywność usuwania metali ciężkich Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) z roztworów wodnych na glaukonicie w warunkach statycznych

5.4.1. Wpływ stężenia początkowego roztworów na efektywność usuwania metali ciężkich Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) przez glaukonit

Zależność stężenia metali ciężkich w fazie sorbentu od stężenia początkowego roztworów metali zaprezentowano na rysunku 5.4.



Rysunek 5.4. Zależność stężenia metali ciężkich w fazie glaukonitu od stężeń roztworów ($m = 1,0 \pm 0,01$ g, $t_{\text{wytr.}} = 24$ h, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 4$)

Wzrost stężeń początkowych roztworów metali ciężkich od $0,17$ mval/dm³ do $1,7$ mval/dm³ powoduje wzrost ilości metalu wychwytywanego z roztworu przez glaukonit. Najwyższą pojemność wymienną glaukonit wykazuje względem jonów miedzi. Stężenie jonów Cu(II) w fazie glaukonitu wynoszące $0,073$ mvalCu(II)/g minerału zanotowano przy najwyższym stężeniu początkowym roztworu miedzi wynoszącym $1,69$ mval/dm³, natomiast przy najniższym stęże-

niu początkowym roztworu stężenie jonów miedzi w fazie minerału osiąga wartość 0,013 mval/g minerału.

Przy usuwaniu jonów cynku i miedzi stwierdzono podobne relacje w całym zakresie zmian stężeń wyjściowych roztworów. Przy najniższym stężeniu początkowym roztworu 0,17 mval/dm³ stężenie cynku w fazie minerału wynosi 0,017 mval/g, a stopniowe zwiększanie stężeń roztworów powoduje, że ilość cynku w fazie minerału rośnie do wartości 0,073 mval/g minerału. Pojemność wymienna glaukonitu względem obu metali ciężkich utrzymuje się na zbliżonym poziomie. Przyczyną małego zróżnicowania pojemności wymiennych glaukonitu względem obu metali jest prawdopodobnie zbliżona masa molowa oraz promienie jonowe. Ich potencjały jonizacyjne są podobne, jednak jony miedzi są sorbowane w większej ilości niż jony cynku. Różnice można wytłumaczyć efektem polaryzacji. Jony Cu²⁺ posiadają w orbitalu 3d niesparowany elektron i dlatego wykazują większą polaryzację czynną, a tym samym większe powinowactwo do miejsc naładowanych ujemnie.

Nieco niższą pojemność wymienną glaukonit wykazuje wobec ołowiu. Przy najniższym stężeniu początkowym ołowiu 0,17 mval/dm³, stężenie Pb(II) w fazie sorbentu wynosi 0,0159 mval/g, natomiast wzrost stężenia powoduje, że ilość ołowiu wzrasta do wartości 0,066 mval/g minerału. Najniższą pojemność wymienną glaukonitu zanotowano względem jonów kadmu. Wzrost stężenia jonów kadmu do 1,69 mval/dm³ w roztworze powoduje wzrost ilości jonów w fazie glaukonitu do wartości 0,055 mval/g minerału. Z powyższych danych wynika, że powinowactwo jonów metali ciężkich do glaukonitu przedstawia się w kolejności: Cu(II) > Zn(II) > Pb > Cd(II).

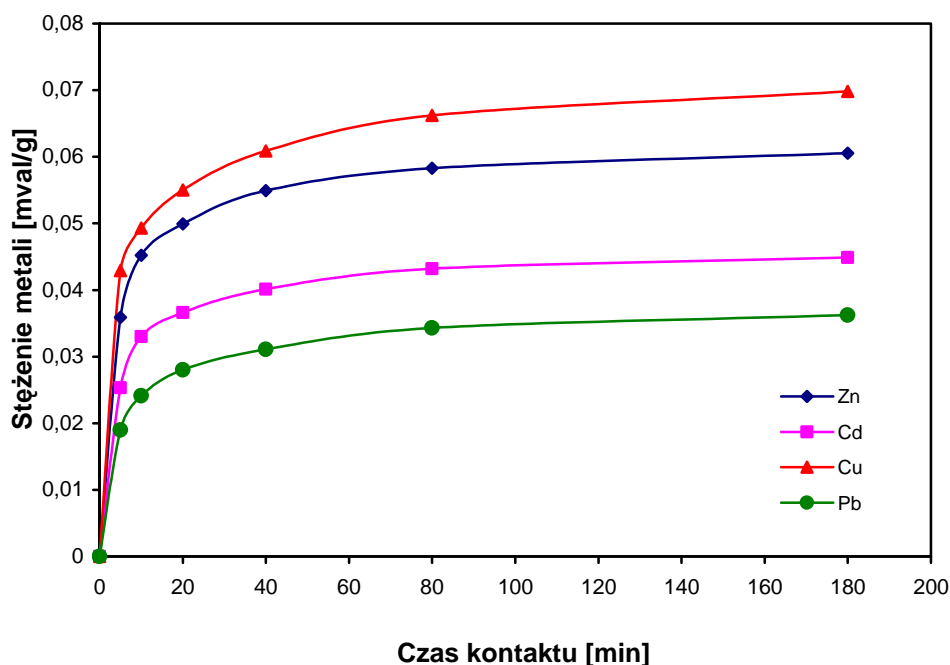
5.4.2. Wpływ czasu kontaktu roztworów z glaukonitem na efektywność usuwania metali ciężkich Cu(II), Pb(II), Zn(II) Cd(II) przez glaukonit

Zmiany pojemności wymiennej glaukonitu w zależności od zmieniającego się czasu kontaktu zaprezentowano na rysunku 5.5. Wskazuje on, że wraz ze wzrostem czasu wytrąsania zwiększa się ilość usuwanych jonów metali ciężkich, ale do pewnego momentu równowagi jonowej. Początkowo proces przebiega szybko, ponieważ wymiana obejmuje prawdopodobnie te jony w sieci krystalicznej, które są na pozycjach wymiennych i są łatwo dostępne dla jonów metali ciężkich. Stan równowagi wymiany jonowej, czyli czas potrzebny na transport jonów metali ciężkich do miejsc aktywnych i zastąpienie jonów w strukturze glaukonitu zostaje osiągnięty po 80 minutach. Dalszy czas kontaktu glaukonitu z roztworami metali ciężkich powoduje, że pojemność wymienna utrzymuje się na tym samym poziomie, co związane jest z wysyceniem kompleksu wymiennego glaukonitu.

Zasadnicze zmiany zawartości metali ciężkich w roztworze zachodzą w początkowej fazie procesu wymiany jonowej, czyli po 5 minutach kontaktu

glaukonitu z roztworem metalu. Stężenie jonów miedzi w fazie glaukonitu wynosi 0,0429 mval/g minerału, jonów cynku - 0,0359 mval/g, jonów kadmu - 0,0253 mval/g natomiast jonów ołowiu - 0,019 mval/g sorbentu. Efektywność usuwania jonów cynku, miedzi i kadmu po 5 minutach reakcji wymiany jonowej utrzymuje się na poziomie 72,0 - 76,9%, początkowej ilości w roztworze, natomiast jonów ołowiu 59,2%.

Po czasie 80 minut trwania procesu wymiany jonowej usunięto 58,3% początkowej ilości miedzi natomiast jonów Zn(II) 62,8% początkowej ich ilości.



Rysunek 5.5. Zależność stężenia metali w fazie glaukonitu od czasu kontaktu ($m = 4,5 \pm 001$ g, $V = 0,45$ dm³, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 4$)

Stan równowagi jonowej między jonami kadmu, a jonami wymiennymi glaukonitu osiągnięto po 80 minutach, a efektywność usuwania w tym momencie wynosi 52,4% początkowej ilości, w wyniku czego stężenie jonów kadmu w fazie minerału osiąga wartość 0,0432 mval/g glaukonitu. Najniższą pojemność wymienną minerał wykazuje względem jonów ołowiu w całym zakresie zmian czasu. Stężenie jonów ołowiu w fazie glaukonitu wynosi 0,0343 mval/g minerału (19,4% początkowej ilości).

Analiza krzywych kinetycznych dla każdego metalu pozwala zauważyć, że największą pojemność wymienną glaukonit wykazuje odpowiednio względem jonów miedzi, następnie cynku, kadmu i ołowiu.

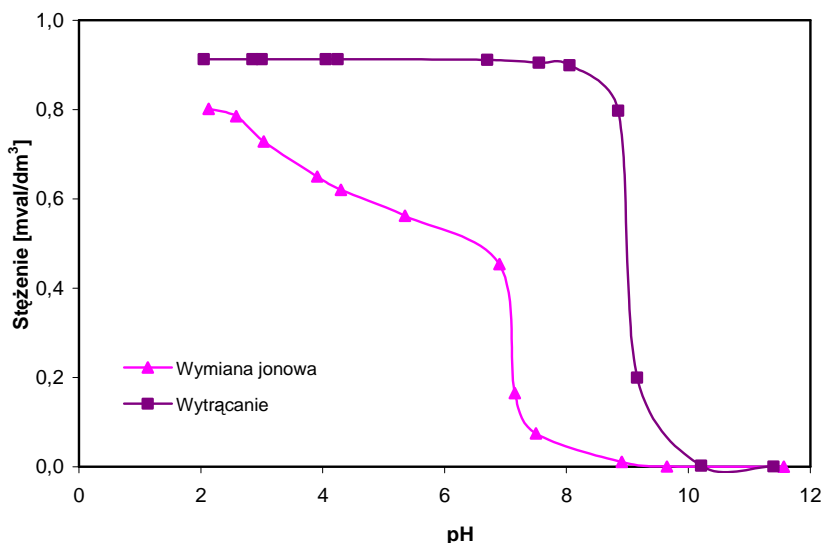
5.4.3. *Wpływ pH roztworów na efektywność usuwania metali ciężkich Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) przez glaukonit*

Wykresy zmienności stężeń metali ciężkich w fazie glaukonitu w zależności od zmieniającego się pH roztworów po procesie wymiany jonowej przedstawiono na tle ich krzywych hydrolizy na rysunkach 5.6 – 5.9. Krzywa hydrolizy prezentuje ilość metalu wytrąconego z roztworu, bez obecności glaukonitu, podczas zmiany jego pH w zakresie od 2 do 11 i oznacza ilość metalu usuniętego z roztworu. Wyskalowana jest ona, dla porównania ze stężeniami metali ciężkich w roztworze po wymianie jonowej na dm^3 roztworu. Dodatkowo obliczono wartość pH wytrącania się wodorotlenków miedzi, cynku, kadmu i ołowiu z iloczynu rozpuszczalności (I_r) tych wodorotlenków:

$$I_r = [Me^{2+}] \cdot [OH]^{-2}$$

Przy zmianie pH roztworu podczas reakcji między jonami metali, a jonitem procesy wymiany jonowej współwystępują wraz z wytrącaniem się wodorotlenków. Porównanie wyników wymiany jonowej metali z ilością wytrąconego wodorotlenku pozwoli ocenić, jaki udział w procesie usuwania z roztworu Cd(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) przez glaukonit ma wymiana jonowa, a jaka zmiana pH i związane z nią wytrącanie się wodorotlenków tych metali. Im mniejsza jest różnica między ilością metalu usuniętego z roztworu w obecności minerału, a ilością, która uległa wytrąceniu, tym większy jest udział tego ostatniego procesu w usuwaniu metalu z roztworu.

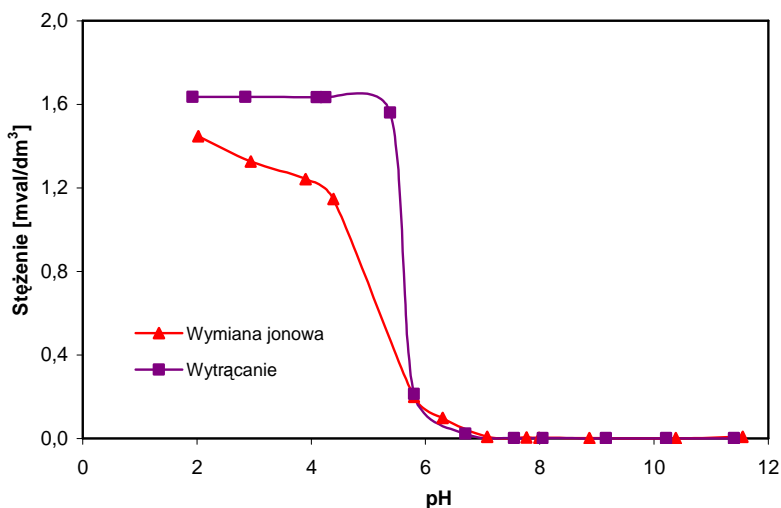
Wytrącanie się wodorotlenku kadmu zachodzi przy pH 7,3 - 10,2 (Rys. 5.6). Obecność glaukonitu powodowała, że w zakresie pH od 2,1 do 6,9 stężenie kadmu w roztworze po wymianie jonowej malało stopniowo od 0,8 mval/dm³ do 0,45 mval/dm³. Dalszy wzrost pH do wartości 7,3 spowodował wzrost udziału wymiany jonowej i obniżenie stężenia kadmu w roztworze do 0,07 mval/dm³. Z porównania wielkości pojemności wymiennej i stopnia wytrącania wynika, że przy pH poniżej 7,3 jedynym mechanizmem usuwania metalu z roztworu była wymiana jonowa, natomiast powyżej - wytrącanie się Zn(OH)₂. Dalszy wzrost pH do 11,6 spowodował całkowite usunięcie z roztworu pozostałej ilości jonów kadmu. Maksymalna ilość kadmu usuniętego z roztworu o pH = 9,65 i stężeniu początkowym 0,9128 mval/dm³ wynosi 0,091 mval/g minerału.



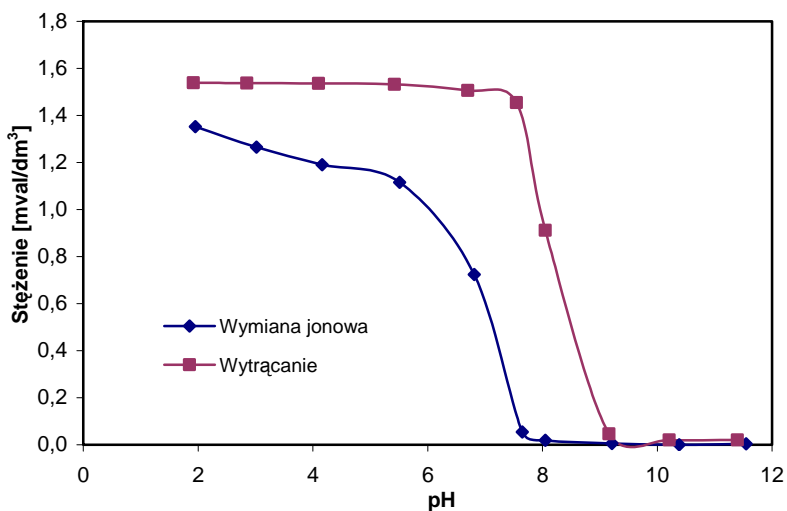
Rysunek 5.6. Zależność stężenia jonów Cd(II) w roztworze od pH z uwzględnieniem wytrącania się wodorotlenku Cd(II), ($m = 500 \pm 2$ mg, $V = 50$ cm³, $C = 51,3$ mg/dm³)

W przypadku usuwania jonów miedzi, odróżnienie procesu wytrącania od wymiany jonowej jest możliwe jedynie w zakresie pH roztworu od 2,0 do około 5,8 (Rys.5.7). W przedziale tym miedź ulega przede wszystkim wymianie jonowej, a stężenie w roztworze wynosi 1,445 mval/dm³ przy pH = 2,0 oraz 0,2136 mval/dm³ przy pH 5,4. Miedź wytrąca się w tych warunkach, jako Cu(OH)₂, przy pH = 5,8. Dalszy, nieznaczny nawet wzrost pH powoduje gwałtowny wzrost ilości usuniętego metalu głównie na skutek wytrącania się go w postaci wodorotlenku. Obecność glaukonitu w roztworze zawierającym jony miedzi zmienia stężenia tego pierwiastka. Przy pH powyżej 7 na skutek wymiany jonowej i wytrącania się wodorotlenku, maksymalna ilość usuniętego metalu z roztworu o stężeniu początkowym 1,6346 mval/dm³ wynosi 0,1631 mval/g minerału.

Cynk przy pH od 1,9 do 6,8 ulega przede wszystkim wymianie jonowej, a jego stężenie w roztworze zmienia się od 1,3523 mval/dm³ do 0,7239 mval/dm³ (Rys. 5.8). Przy dalszym wzroście pH do 8,0, stężenie cynku w roztworze zmniejsza się do 0,0193 mval/dm³, a przy pH powyżej 8,0 - do prawie 0,0046 mval/dm³. Istotne ilości wodorotlenku cynku zaczynają się wytrącać przy pH 7, a dzięki dalszemu stopniowemu wzrostowi pH do wartości 10,2 ilość wytrąconego wodorotlenku zwiększa się.



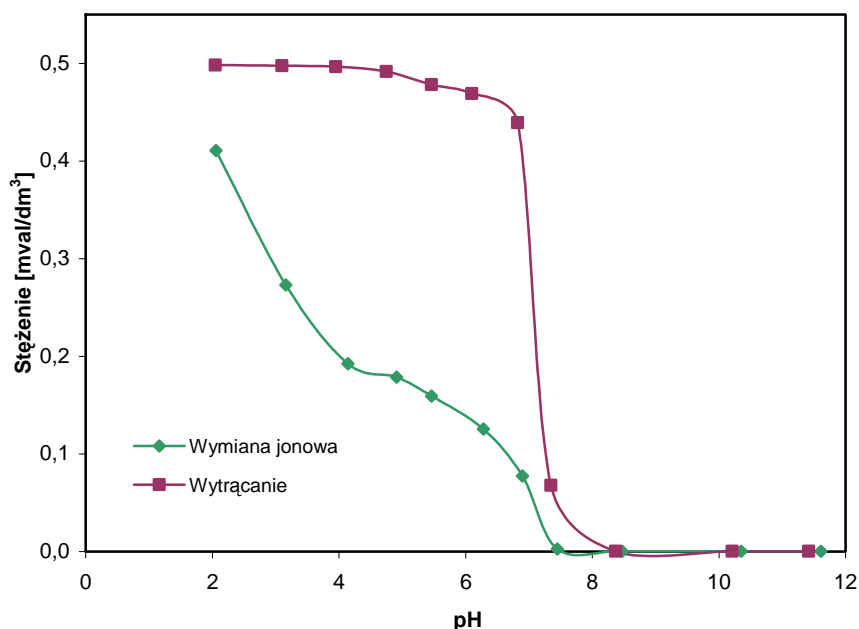
Rysunek 5.7. Zależność stężenia jonów Cu(II) w roztworze od pH z uwzględnieniem wytrącania się wodorotlenku Cu(II), ($m = 500 \pm 2$ mg, $V = 50$ cm³, $C = 51,9$ mg/dm³)



Rysunek 5.8. Zależność stężenia jonów Zn(II) w roztworze od pH z uwzględnieniem wytrącania się wodorotlenku Zn(II), ($m = 500 \pm 2$ mg, $V = 50$ cm³, $C = 50,3$ mg/dm³)

Jak widać z wykresu 5.8. w przedziale pH od 6,8 do 9,2 cynk jest usuwany z roztworu zarówno na drodze wytrącania, jak i wymiany jonowej. Maksymalna ilość cynku usuniętego z roztworu o pH = 9,2 i stężeniu początkowym 1,5382 mval/dm³, zarówno na drodze wymiany jonowej i wytrącania się wodorotlenku cynku wynosi 0,1533 mval/g minerału.

Procesy wymiany jonowej ołowiu dominują przy pH w przedziale 2,0 - 7,0 (Rys. 5.9). W zakresie tym stężenie ołowiu w roztworze zmniejsza się odpowiednio od 0,4106 mval/dm³ do 0,0814 mval/dm³. Istotne ilości wodorotlenku ołowiu zaczynają się wytrącać po przekroczeniu pH = 7,35. Maksymalna ilość ołowiu usuniętego z roztworu o pH = 8,47 i stężeniu początkowym 0,4981 mval/dm³, zarówno na drodze wymiany jonowej i wytrącania wynosi 0,0498 mval/g minerału.



Rysunek 5.9. Zależność stężenia jonów Pb(II) w roztworze od pH z uwzględnieniem wytrącania się wodorotlenku Pb(II) ($m = 500 \pm 2$ mg, $V = 50$ cm³, $C = 50,3$ mg/dm³)

Przedziały pH, gdzie jedynym mechanizmem unieruchamiania metali ciężkich Cd(II), Cu(II), Zn(II) i Pb(II) była wymiana jonowa są to odpowiednio: 2,1 - 7,3; 2,0 - 5,8; 2,0 - 6,8 i 2,0 - 7,0. Przedziały te pokrywają się z obliczonymi na podstawie iloczynów rozpuszczalności wartościami pH wytrącania się wodorotlenków, które dla Cd(II), Cu(II), Zn(II) i Pb(II) wynoszą odpowiednio: 7,3; 5,7; 6,9; oraz 7,5. Przebieg krzywych wymiany jonowej metali jest mniej więcej

podobny do siebie z wyjątkiem miedzi, która usuwana jest z roztworu w nieco większych ilościach, niż pozostałe metale. Wzrost pH do około 5,7 - 9, w zależności od pierwiastka, powoduje wzrost ilości wytrąconego metalu. Powyżej tego zakresu pH jedynym mechanizmem usuwania metali z roztworu pozostaje wytrącanie się ich wodorotlenków, niezależnie od obecności glaukonitu lub jego braku. Wytrącone związki mogą stanowić obciążniki w układzie przyspieszając aglomerację drobnych cząstek. Stosuje się je w układach technologicznych jako tzw. sztuczne zmętnianie poprzez dodawanie materiałów mineralnych (np. glin-ka bentonitowa) w celu przyspieszenia aglomeracji cząstek.

5.4.4. Wpływ jonów konkurencyjnych na efektywność usuwania metali ciężkich Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) przez glaukonit

Wyniki badań usuwania jonów metali ciężkich Cu(II), Pb(II), Zn(II) i Cd(II) na glaukonicie w zależności od stężenia metali ciężkich w fazie glaukonitu na tle pH roztworu po procesie wymiany jonowej na rysunkach 5.10 - 5.13. Przy ilościowej ocenie wpływu konkurencyjności jonów Na^+ na pojemność wymienną glaukonitu względem metali ciężkich posłużono się wielkością procentowego „spadku pojemności wymiennej”. Oznacza on obniżenie, pogorszenie efektów usuwania metali wyrażony w procentach, przy poszczególnych stężeniach elektrolitu NaClO_4 w stosunku do usuniętej ilości metalu bez obecności NaClO_4 .

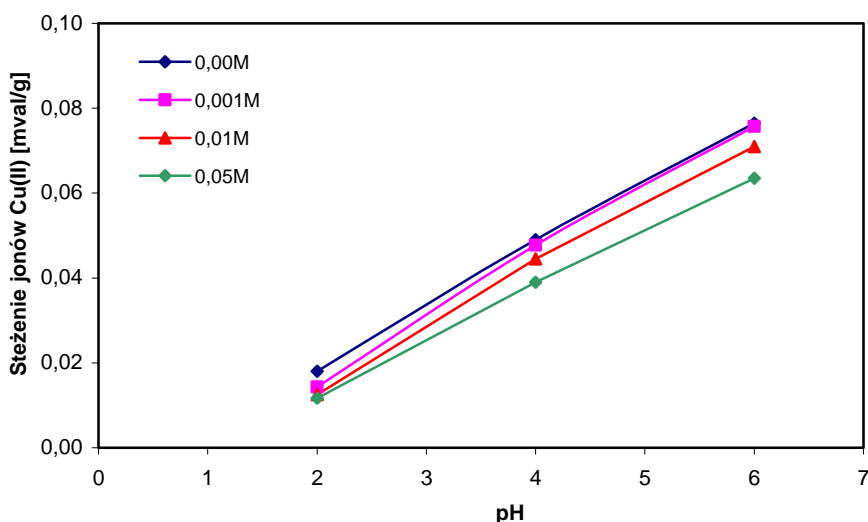
Analizowane kationy metali, jak wykazały dotychczasowe eksperymenty, związane są z glaukonitem przede wszystkim na drodze wymiany jonowej, która dominuje w roztworach słabo alkalicznych i kwaśnych. Jedną z przyczyn powodujących zachodzenie reakcji jonowymiennych jest istnienie nie zrównoważonych ujemnych ładunków elektrycznych na powierzchni minerału. Naładowana cząstka, gdy znajdzie się w środowisku wodnym, dąży do przyciągania takiej ilości przeciwnonów, która może zrównoważyć ładunek powierzchniowy cząstki. Przy pH powyżej 5,7 metale wytrącają się w postaci wodorotlenków. Zwiększanie się stężenia jonów metali alkalicznych w roztworze obniża pojemność wymienną glaukonitu. W aspekcie praktycznym zmieniające się stężenie elektrolitu pozwoli na ocenę pojemności wymiennej glaukonitu względem metali ciężkich w obecności jonów innych pierwiastków, a w tym przypadku są to jony konkurencyjne Na^+ oraz jony H^+ przy najniższych wartościach stężenia jonów wodorowych.

Każdy eksperyment usuwania metali ciężkich z roztworów na glaukonicie prowadzono dla pH = 2, pH = 4 oraz pH = 6. We wszystkich analizowanych układach obserwuje się wzrost stężeń jonów metali ciężkich w fazie minerału wraz ze wzrostem pH. Wzrost stężenia elektrolitu NaClO_4 od 0,001 do 0,05 M powoduje w roztworze o pH = 2, pH = 4, pH = 6 spadek stężeń metali ciężkich w fazie sorbentu. Wyraźne różnice w ilości usuniętych metali zaznaczają się na ogół przy wzroście stężenia do 0,05 M NaClO_4 i to niezależnie od pH. Stwierdzono przy tym, że wpływ stężenia jonów konkurencyjnych na obniżenie po-

jemności wymiennej zaznacza się przede wszystkim przy pH równym 2 i maleje wraz ze wzrostem pH.

Najniższa wartość pojemności wymiennej wraz ze spadkiem pH spowodowana jest nie przez zmianę całkowitej ilości ładunków ujemnych, lecz przez tworzenie miejsc naładowanych dodatnio wskutek adsorpcji protonów na krawędziach warstw oktaedrycznych glaukonitu, co sprawia iż cząstki stają się dwubiegunowe ze względu na równoczesne występowanie ładunków zarówno dodatnich, jak i ujemnych. Przy zmniejszonym pH powstaje bowiem większa liczba ładunków dodatnich, ilość ładunków ujemnych (wskutek podstawień izomorficznych) pozostaje niezmienną. Tak więc cały sumaryczny ładunek powierzchniowy, który decyduje o pojemności wymiennej wykazuje stopniowe zmniejszenie ze wzrostem kwasowości. Wzrostowi pH towarzyszy spadek aktywności jonów wodorowych, a tym samym mniejsza ich konkurencyjność w stosunku do sorbowanego metalu.

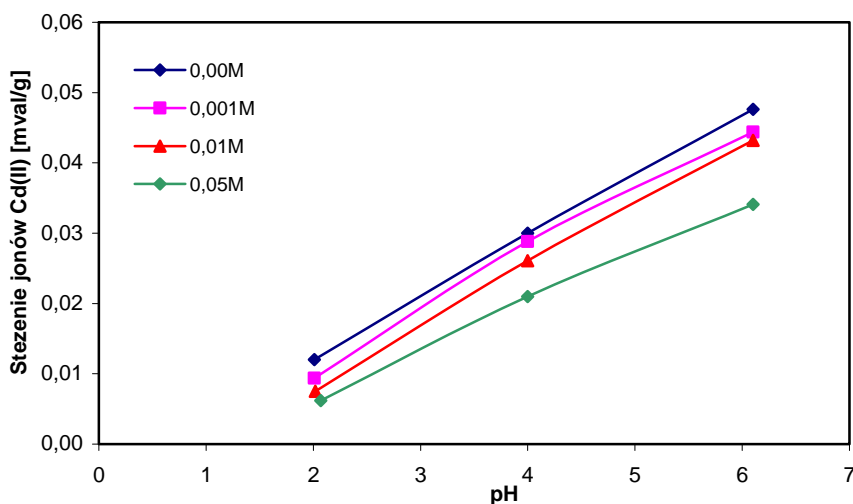
Przy pH równym 2,0 zmiana pojemności wymiennej glaukonitu względem jonów miedzi, przy wzroście stężenia jonów konkurencyjnych do 0,05 M, waha się od 0,018 mval/g (bez udziału elektrolitu) do 0,011 mval/g, co przekłada się na wielkość spadku pojemności wymiennej równej 35% przy maksymalnym stężeniu jonowym roztworu. Zwiększenie się pH do 4 nie spowodowało istotnych zmian wielkości pojemności wymiennej, jeżeli stężenia jonów konkurencyjnych wzrosły do wartości 0,01 M, gdyż pojemność wymienna utrzymuje się średnio na poziomie 0,046 mval/g (spadek efektywności pojemności wymiennej równa 12%). Przy stężeniu NaClO_4 równym 0,05 M zanotowano wyraźny spadek pojemności wymiennej glaukonitu względem miedzi z wartości 0,049 mval/g (0,00 M) do 0,039 mval/g (0,05 M). Spadek pojemności wymiennej w tym przypadku wynosi średnio 42%. Podobna zależność występuje przy pH równym 6. Przy wzroście stężenia elektrolitu NaClO_4 do 0,01 M obserwuje się spadek pojemności wymiennej o 0,0055 mval/g - od wartości 0,0765 mval/g do 0,071 mval/g (7% - owo spadek), natomiast wzrostowi stężenia jonowego do 0,05 M towarzyszy zmniejszenie się wartości pojemności wymiennej do 0,0635 mval/g - spadek pojemności wymiennej wynosi 18% (Rys. 5.10). Przy pH równym 5,7 zachodzi wraz z wymianą jonową współstrącanie się wodorotlenku miedzi - wartość pH wyznaczona na podstawie iloczynu rozpuszczalności $\text{Cu}(\text{OH})_2$, który wynosi $2,2 \cdot 10^{-20}$.



Rysunek 5.10. Zależność stężenia jonów Cu(II) w fazie glaukonitu od pH przy zmiennym stężeniu jonów konkurencyjnych ($m = 50 \pm 1$ mg, $\text{pH} = 2,4,6$, $V = 5$ cm³, $C = 51,6$ mg/dm³)

W przypadku usuwania jonów Cd(II) w jednakowym stopniu obserwuje się trend stopniowego spadku pojemności wymiennej glaukonitu przy wzrastającym stężeniu jonów konkurencyjnych, w całym analizowanym zakresie pH roztworu (Rys. 5.11). Przy pH równym 2,0 wzrosłoby stężenie jonów w roztworze towarzyszy liniowy spadek pojemności wymiennej z wartości 0,0116 mval/g do 0,0062 mval/g, co przyczynia się do spadku pojemności wymiennej aż do 47%. Przy pH = 4,0 wzrost stężenia jonów konkurencyjnych do 0,01 M spowodował spadek pojemności wymiennej glaukonitu względem jonów kadmu o 0,006 mval/g w zakresie od wartości 0,0321 mval/g do 0,0261 mval/g (spadek pojemności wymiennej - 19%), a przy stężeniu 0,05 M pojemność wymienna wyniosła 0,0196 mval/g (spadek wynosi 39%). Podobną dynamikę obniżenia wielkości pojemności wymiennej stwierdzono przy pH 6,0. Przy wzroście stężenia elektrolitu NaClO₄ do 0,01 M zaobserwowano nieznaczny spadek wielkości pojemności wymiennej, z wartości 0,0476 mval/g do 0,0432 mval/g (spadek pojemności wymiennej - 9%), natomiast przy stężeniu jonów 0,05 M pojemność wymienna glaukonitu względem kadmu wyniosła 0,0341 mval/g (28% - spadek).

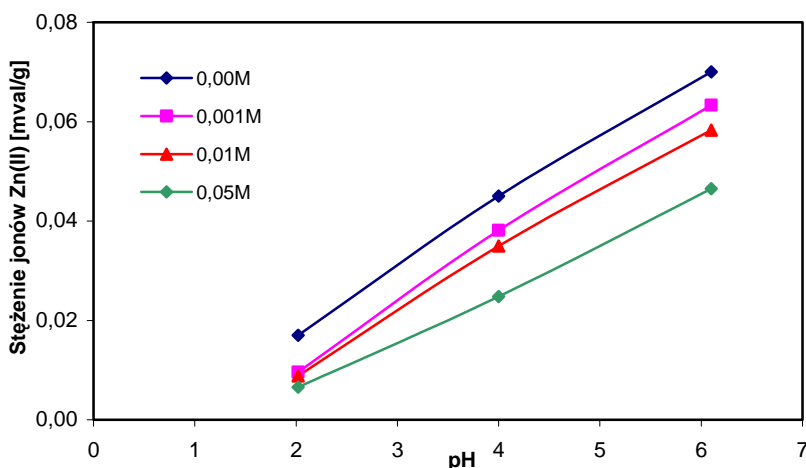
W przypadku usuwania jonów kadmu z roztworów o pH = 2, pH = 4 oraz pH = 6 zachodzi jedynie wymiana jonowa bez udziału współstrącenia wodorotlenku kadmu.



Rysunek 5.11. Zależność stężenia jonów Cd(II) w fazie glaukonitu od pH przy zmiennym stężeniu jonów konkurencyjnych ($m = 50 \pm 1$ mg, $\text{pH} = 2,4,6$, $V = 5$ cm³, $C = 51,2$ mg/dm³)

Pośród wszystkich analizowanych pierwiastków w przypadku cynku stwierdzono największy wpływ stężenia jonów konkurencyjnych na pojemność wymienną, zwiększający się wraz ze spadkiem pH (Rys. 5.12). Z roztworów cynku o $\text{pH} = 2$, $\text{pH} = 4$ i $\text{pH} = 6$ zachodzi jedynie wymiana jonowa bez udziału współstrącania wodorotlenku cynku.

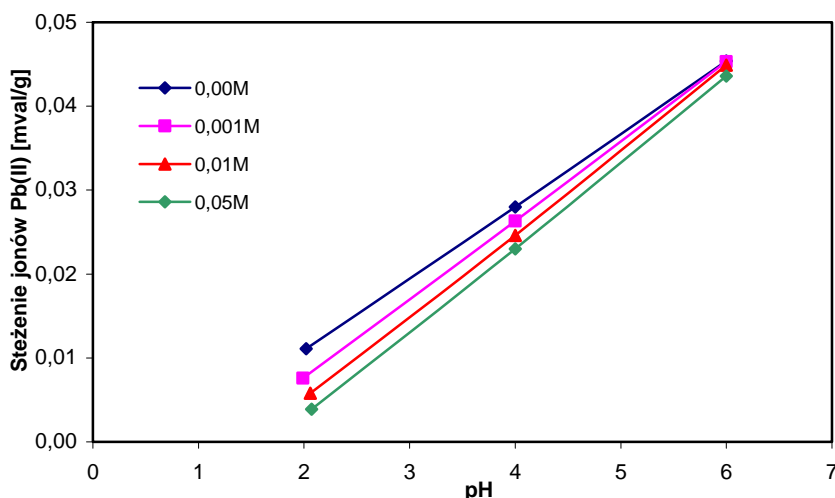
Przy pH równym 2,0 zanotowano spadek pojemności wymiennej o 0,01 mval/g - od wartości 0,017 mval/g przy stężeniu NaClO_4 0,00 M do 0,0066 mval/g przy stężeniu 0,05 M, co oznacza spadek pojemności wymiennej do 61%. Przy pH równym 4,0 obserwuje się podobnie, jak dla pozostałych pierwiastków niezbyt duży spadek pojemności wymiennej glaukonitu względem cynku (od wartości 0,0461 mval/g do 0,0369 mval/g) przy wzroście stężenia elektrolitu NaClO_4 do wartości 0,01 M i wyraźne zmniejszenie się pojemności wymiennej (do 0,0248 mval/g) przy stężeniu 0,05 M. Przekłada się to na całkowity spadek pojemności wymiennej średnio na poziomie 46%. W warunkach pH równym 6,0 następuje niemal liniowy spadek pojemności wymiennej glaukonitu względem jonów cynku wraz ze wzrostem stężenia jonów konkurencyjnych. Przy stężeniu NaClO_4 równym 0,00 M stężenie jonów cynku w fazie glaukonitu wynosi 0,0679 mval/g, a przy stężeniu 0,05 M - 0,0465 mval/g. Oznacza to spadek pojemności wymiennej o 6% przy stężeniu 0,001 M do 32% przy stężeniu NaClO_4 równym 0,05 M.



Rysunek 5.12. Zależność stężenia jonów Zn(II) w fazie glaukonitu od pH przy zmiennym stężeniu jonów konkurencyjnych ($m = 50 \pm 1$ mg, $\text{pH} = 2,4,6$, $V = 5$ cm³, $C = 50,1$ mg/dm³)

Wpływ stężenia jonów konkurencyjnych Na⁺ oraz jonów H⁺ na pojemność wymienną glaukonitu względem jonów ołowiu zauważalny jest przede wszystkim przy pH = 2,0 a przy pH = 4,0 ilość usuniętego metalu z roztworu zmienia się dopiero przy stężeniu NaClO₄ równym 0,05 M (Rys. 5.13). Przy pH 2,0 wzrostowi stężenia jonów konkurencyjnych towarzyszy spadek pojemności wymiennej glaukonitu względem jonów ołowiu o 0,0072 mval/g, od wartości 0,011 przy stężeniu 0,00 M do 0,0039 mval/g przy stężeniu 0,05 M, co oznacza spadek pojemności wymiennej aż o 65%. Przy pH równym 4,0 wzrostowi stężenia elektrolitu do 0,01 M towarzyszy obniżenie pojemności wymiennej odpowiednio od wartości 0,0271 mval/g do 0,0246 mval/g (spadek pojemności wymiennej - 10%). Przy pH 6,0 nie stwierdzono istotnych zmian stężeń jonów ołowiu w fazie glaukonitu przy wzroście stężenia elektrolitu do 0,001 M, która kształtuje się na poziomie 0,0453 - 0,0454 mval/g. Przy stężeniu elektrolitu 0,05 M pojemność wymienna maleje do wartości 0,0436 mval/g, co oznacza spadek o 4%.

Podczas usuwania jonów ołowiu z roztworów o pH = 2, pH = 4 oraz pH = 6 zachodzi jedynie wymiana jonowa bez udziału współstrącenia wodorotlenku ołowiu.

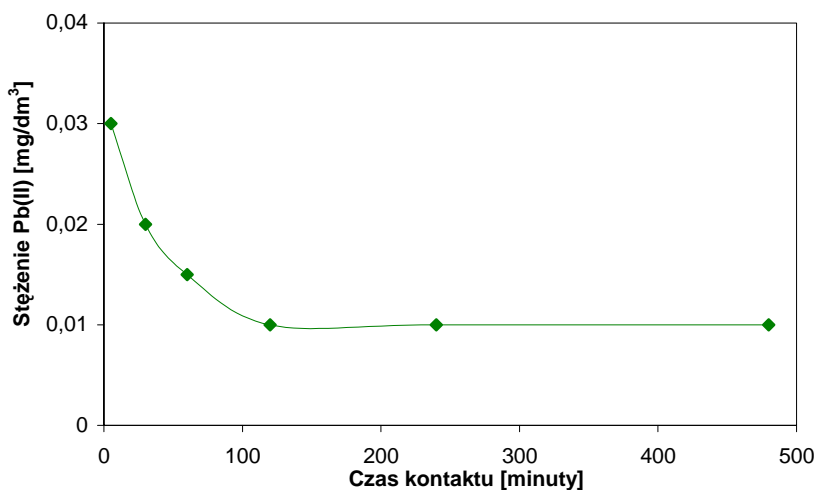


Rysunek 5.13. Zależność stężenia jonów Pb(II) w fazie glaukonitu od pH przy zmiennym stężeniu jonów konkurencyjnych ($m = 50 \pm 1$ mg, $\text{pH} = 2,4,6$, $V = 5$ cm³, $C = 51,4$ mg/dm³)

5.4.5. Wpływ czasu kontaktu na efektywność usuwania Pb^{2+} z wody wodociągowej przez glaukonit

Kinetykę wymiany jonowej na glaukonicie badano przy pH wywołanym przez naturalny odczyn minerału i obojętny odczyn dodawanej wody wodociągowej zawierającej jony ołowiu o stężeniu 1,0 mg/dm³. Dopuszczalna zawartość ołowiu w wodzie do picia wynosi 0,025 mg/dm³ [44]. Wyniki przeprowadzonych badań laboratoryjnych nad wpływem czasu kontaktu glaukonitu z uzdatnianą wodą na zawartość ołowiu przedstawiono na rysunku 5.14.

Z zamieszczonych danych wynika, że wraz ze wzrostem czasu kontaktu minerału z wodą wodociągową spada stężenie ołowiu w roztworze po wymianie jonowej. W początkowej fazie procesu, czyli po 5 minutach stężenie ołowiu obniża się do wartości 0,01 mg/dm³, a po około 2 godzinach stężenie w roztworach po wymianie jonowej utrzymuje się na stałym poziomie.



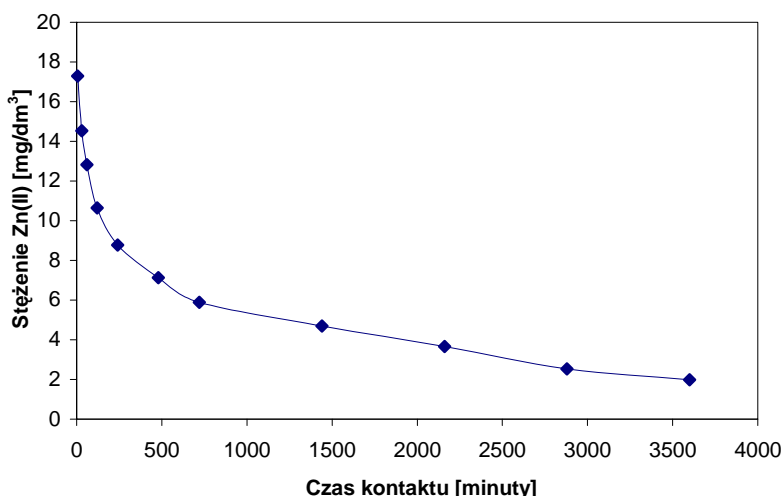
Rysunek 5.14. Wpływ czasu kontaktu wody wodociągowej z glaukonitem ($m = 261 \pm 0,01$ mg, $V = 2,5$ dm³, pH = 7, $C = 1$ mg/dm³)

Pięciominutowy czas kontaktu wody z glaukonitem daje zadowalające efekty, gdyż stężenie jonów Pb(II) w uzdatnianej wodzie osiąga wartość dopuszczalną. Dalsze wydłużanie czasu kontaktu wydaje się nieuzasadnione, gdyż następuje wysycenie kompleksu wymiennego glaukonitu.

5.4.6. Wpływu czasu kontaktu naturalnego i sproszkowanego glaukonitu na efektywność usuwania Zn(II) z popłuczyn kąpielowych

Dla oceny możliwości praktycznego wykorzystania glaukonitu w technologiach oczyszczania ścieków przemysłowych przeprowadzono w warunkach statycznych proces usuwania cynku z popłuczyn kąpielowych. Ścieki pochodziły z linii technologicznej cynkowania części w bębnach z Wytwórni Sprzętu Komunikacyjnego „PZL Świdnik” a stężenie jonów Zn(II) wynosiło 47,85 mg/dm³.

Kinetykę wymiany jonowej na glaukonicie naturalnym i sproszkowanym do frakcji pylastej badano przy pH wywołanym przez naturalny odczyn minerału i kwaśny odczyn dodawanych popłuczyn kąpielowych. Wyniki przeprowadzonych badań laboratoryjnych nad wpływem czasu kontaktu naturalnego glaukonitu z popłuczynami kąpielowymi na zawartość cynku przedstawiono na rys.5.15.

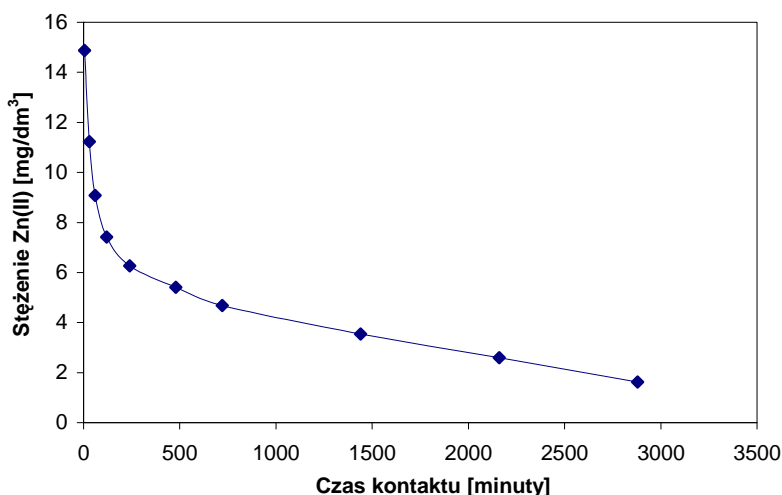


Rysunek 5.15. Wpływ czasu kontaktu naturalnego glaukonitu z popłuczynami kąpielowymi ($m = 8,11 \pm 0,01$ g, $V = 0,5$ dm³, $C = 47,85$ mg/dm³)

Z zamieszczonych danych wynika, że w początkowej fazie procesu, czyli po 5 minutach, stężenie cynku obniża się do wartości 17,29 mg/dm³ i spada stopniowo. Po czasie kontaktu 3660 minut (60 godzin) stężenie cynku w popłuczynach osiąga wartość 1,98 mg/dm³, czyli wartość stężenia dopuszczalnego (2 mg/dm³) w ściekach odprowadzanych do wód i do gruntu (Dz.U. nr 137, poz. 984). Zbyt długi czas kontaktu minerału z oczyszczanymi popłuczynami kąpielowymi wynika prawdopodobnie z obecności jonów K(I), Na(I), B(I), V(II), Ca(II), Mg(II), które także konkurują o miejsca aktywne glaukonitu, utrudniając tym samym dostęp jonom cynku do tych miejsc.

Wyniki przeprowadzonych badań laboratoryjnych nad wpływem czasu kontaktu sproszkowanego glaukonitu (do wymiarów kilku μm) z popłuczynami kąpielowymi na zawartość cynku przedstawiono na rys.5.16

W początkowej fazie procesu, czyli po 5 minutach stężenie cynku obniża się do wartości 14,87 mg/dm³ i spada stopniowo. Po czasie kontaktu 2880 minut (48 godzin) stężenie cynku w oczyszczonych popłuczynach osiąga wartość 1,63 mg/dm³, czyli wartość stężenia dopuszczalnego (2 mg/dm³) w ściekach odprowadzanych do wód i do gruntu.



Rysunek 5.16. Wpływ czasu kontaktu sproszkowanego glaukonitu z popłuczynami kąpielowymi ($m = 8,11 \pm 0,01$ g, $V = 0,5$ dm³, $C = 47,85$ mg/dm³)

Sproszkowanie glaukonitu spowodowało skrócenie czasu usuwania Zn(II) z popłuczyn kąpielowych. Rozdrobnienie, degradacja struktury, zmniejszenie ładunku pakietu wywołanego podstawieniami glinu za krzem ułatwiają usuwanie potasu z przestrzeni międzypakietowej [148]. Początkowo proces reakcji wymiany jonów zachodzi na powierzchni ziaren glaukonitu, szczególnie na obrzeżach postrzępionych i rozwarstwionych przez rozdrabnianie łusek, a następnie bardzo powoli przenika do wnętrza ziarna.

5.4.7. Oznaczanie efektywności sedymentacji złoża glaukonitowego w leju Imhoffa

Proces osadzania przedstawia się graficznie na wykresie w układzie współrzędnych, gdzie na osi X oznacza się czas obserwacji, a na Y procent objętości zawiesin w danym czasie odniesiony do objętości zawiesin po półgodzinnym odstawaniu. W przypadku glaukonitu sedymentacja w leju Imhoffa następuje natychmiastowo (ok. 10 sekund), co oznacza, że zawiesinę zużytego glaukonitu można skierować do studzienki z częścią osadową, natomiast wodę nadosadową w celu odseparowania frakcji pylastej na membrany, które stosuje się w ultrafiltracji.

5.5. Efektywność usuwania metali ciężkich Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) z roztworów monokationowych na glaukonicie w warunkach dynamicznych

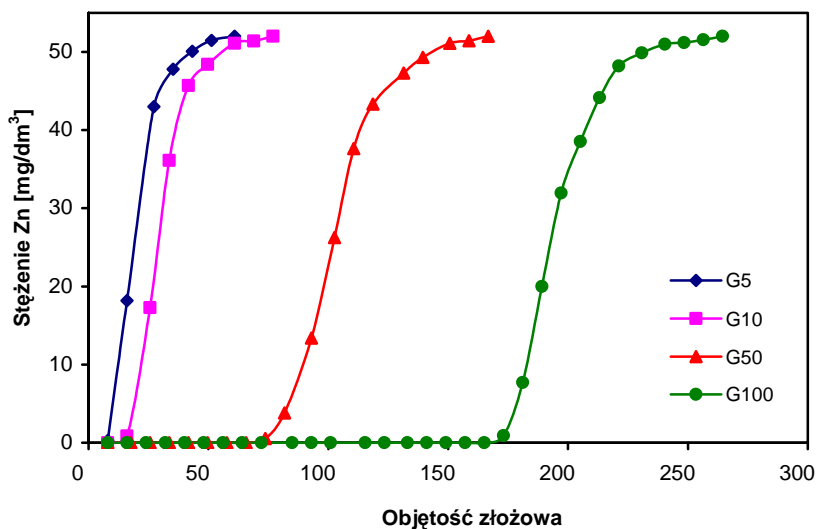
W celu oceny przebiegu i skuteczności procesów wymiany jonów metali ciężkich przez poszczególne mieszanki kwarcowo - glaukonitowe i glaukonit przeprowadzono badania w warunkach dynamicznych.

W pierwszym etapie badań laboratoryjnych usuwano jony metali ciężkich Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II) z roztworów wodnych monokationowych. W drugiej części badań usuwano jony metali ciężkich z roztworów polikationowych na złożach G10 i G50 przepływających z różną prędkością liniową przepływu. Na podstawie eksperymentalnie otrzymanych wyników badań wykreślono krzywe przebiecia (izoplany) danego metalu, które przedstawiają zależność stężenia metalu wycieku od liczby objętości złożowych. Punkt przebiecia wyznaczono w momencie, gdy stężenie określonego metalu ciężkiego w wycieku było równe wartości zalecanej i dopuszczalnej przy odprowadzaniu do wód i do gruntów [43]. Zgodnie z zalecanymi wartościami stężeń dopuszczalnych dla Zn(II) przyjęto stężenie 2 mg/dm^3 , Pb(II), Cd(II) oraz Cu(II) - $0,1 \text{ mg/dm}^3$.

Wyznaczone prędkości liniowe przepływu roztworów monokationowych i polikationowych przez złoża G5, G10, G50 i G100 różnią się między sobą. Wiąże się to z faktem, że minerały o mniejszej twardości wykazują większą skłonność do aglomeracji ziaren [13]. Glaukonit w skali twardości posiada twardość 2, natomiast kwarc, który jest również składnikiem mieszanek ma twardość 7 w skali Mohs'a. Im większa zawartość piasku kwarcowego w mieszankach tym prędkości liniowe przepływu roztworów są większe.

5.5.1. Efektywność usuwania jonów Zn(II)

Krzywe przebiecia jonami cynku złoż kwarcowo - glaukonitowych G5, G10 i G50 oraz glaukonitu - złoż G100 przedstawiono na rysunku 5.17, a podstawowe parametry charakteryzujące proces wymiany jonowej zestawiono w tabeli 5.5.



Rysunek 5.17. Krzywe przebiega złoża G5, G10, G50, G100 jonami Zn(II) ($C = 52 \text{ mg/dm}^3$, $V_{\text{kat.}} = 6,24 \text{ cm}^3$)

Tabela 5.5. Parametry procesu wymiany jonów Zn(II) na złożach G5, G10, G50 i G100

Parametr	G5 (2,15m/h)	G10 (1,88m/h)	G50 (1,20m/h)	G100 (0,80m/h)
Czas przebiecia τ_p , [min]	25	51	313	1045
Czas nasycenia się pojemności wymiennej złoża τ_k , [min]	171	234	671	1565
Objętość złożowa do punktu przebiecia V_p	8,77	16,69	77,27	174,4
Objętość złożowa nasycenia się pojemności wymiennej V_n	60,90	76,92	166,60	264,4
Robocza pojemność wymienna A_d , [mval/cm ³]	0,013	0,027	0,122	0,277
Maksymalna pojemność wymienna A_c , [mval/cm ³]	0,061	0,087	0,255	0,487

Przebiecie złoża G5 jonami cynku następuje po 8,77 objętościach złożowych, a czas pracy do punktu przebiecia trwa 25 minut. Pojemność jonowymienna złoża w momencie przebiecia wynosi 0,013 mval/cm³ złoża. Po osiągnięciu tego punktu następuje przyrost wartości stężenia jonów cynku w wycieku, a krzywa wyczerpania dąży do osiągnięcia stężenia początkowego roztworu wejściowego.

Wyczerpanie właściwości jonowymiennych złoża następuje po 60,9 objętościach złożowych, a całkowita ilość usuniętych jonów cynku wynosi 0,061 mval/cm³ złoża.

Ilość cynku usuniętego na złożu G10 w momencie przebiccia złoża wynosi 0,027 mval/cm³, co wystarczyło do oczyszczenia 16,69 objętości złożowych roztworu modelowego w czasie 51 minut. Wysycenie mieszanki G10 jonami cynku następuje w czasie 234 minut i przefiltrowaniu 76,92 objętości złożowych, co pozwala na całkowite usunięcie jonów cynku w ilości 0,087 mval/cm³ tej mieszanki.

W przypadku złoża G50 w punkcie przebiccia oczyszczono 77,27 objętości złożowych roztworu, a czas przebiccia wynosi 313 minut. Ilość cynku zatrzymana przez mieszankę w momencie przebiccia wynosi 0,122 mval/cm³. Wyczerpanie właściwości jonowymiennych następuje po 671 minutach trwania procesu usuwania jonów cynku i 166,6 objętościach złożowych. Całkowita ilość usuniętego cynku wynosi 0,255 mval/cm³ mieszanki. Wyraźnie poprawiają się parametry procesu jonowymiany dla złoża G100. Przebiccie złoża następuje po 174,4 objętościach złożowych, a czas trwania procesu wymiany jonów do tego momentu wynosi 1045 minut. Ilość usuniętych jonów cynku sięga 0,277 mval/cm³ złoża. Po osiągnięciu punktu przebiccia następuje stopniowy wzrost stężenia jonów cynku w wycieku i wysycanie kompleksu jonowymiennego glaukonitu. Wyczerpanie właściwości jonowymiennych następuje po 1565 minutach trwania procesu, a całkowita ilość usuniętych jonów cynku wynosi 0,487 mval/cm³ złoża. Wartości objętości złożowych występują, zatem w przedziale od 174 do 264,4.

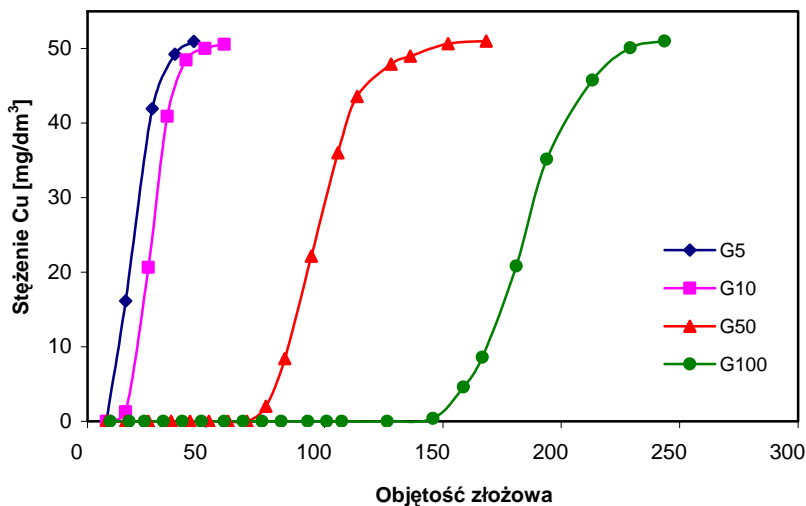
5.5.2. *Efektywność usuwania jonów Cu(II)*

Krzywe przebiccia jonami miedzi złożów kwarcowo - glaukonitowych G5, G10, G50 oraz glaukonitu - złoża G100 przedstawiono na rysunku 5.18, a podstawowe parametry charakteryzujące proces wymiany jonowej zamieszczono w tabeli 5.6.

W przypadku usuwania jonów Cu(II) na złożu G5 punkt przebiccia następuje po 8,06 objętościach złożowych. Czas, jaki upłynął od momentu wprowadzenia do kolumny roztworu do momentu pojawienia się wartości dopuszczalnej jonów miedzi w wycieku wynosi 17 minut, a ilość usuniętych jonów miedzi z roztworu w tym punkcie wynosi 0,013 mval/cm³ złoża. Wyczerpanie właściwości jonowymiennych złoża względem jonów miedzi następuje po oczyszczeniu 44,87 objętości złożowych, a całkowita ilość usuniętych jonów wynosi 0,048 mval/cm³ złoża.

Stopień wykorzystania złoża G10 jest zbliżony do złoża G5. Po 8,64 objętościach złożowych następuje przebiccie złoża, gdzie ilość usuniętych jonów miedzi przez mieszanki G5 i G10 wynosi kolejno 0,013 oraz 0,014 mval/cm³. Po upływie 140 minut i przefiltrowaniu kolejnych 49,05 objętości złożowych roz-

tworu modelowego zachodzi wyczerpanie właściwości jonowymiennych mieszanki względem jonów miedzi. Całkowita ilość usuniętych jonów wynosi 0,06 mval/cm³ złoża.



Rysunek 5.18. Krzywe przebiecia złożeń G5, G10, G50, G100 jonami Cu(II) ($C = 51 \text{ mg/dm}^3$, $V_{\text{kat.}} = 6,24 \text{ cm}^3$)

Tabela 5.6. Parametry procesu wymiany jonów Cu(II) na złożach G5, G10, G50 i G100

Parametr	G5 (2,15m/h)	G10 (1,88m/h)	G50 (1,20m/h)	G100 (0,80m/h)
Czas przebiecia τ_p , [min]	17	21	294	788
Czas nasycenia się pojemności wymiennej złoża τ_k , [min]	96	140	540	1465
Objętość złożowa do punktu przebiecia V_p	8,06	8,64	67,7	131,4
Objętość złożowa nasycenia się pojemności wymiennej V_n	44,87	57,69	168,2	243,5
Robocza pojemność wymienna A_d , [mval/cm ³]	0,013	0,014	0,108	0,213
Maksymalna pojemność wymienna A_c , [mval/cm ³]	0,048	0,06	0,242	0,405

Analizując przebieg izoplany na mieszance G50 stwierdzono, że początkowo w wycieku znajdują się śladowe zawartości miedzi poniżej 0,1 mg/dm³, następnie stężenie miedzi nieznacznie wzrasta, aż do wystąpienia punktu przebiecia,

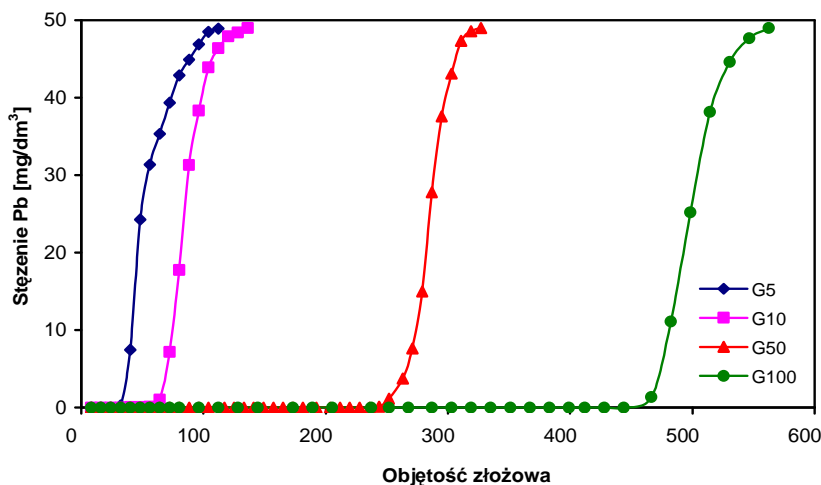
w którym liczba objętości złożowych wynosi 67,7. Wsyszcenie kompleksu jonowymiennego następuje po 168,2 objętościach złożowych i 540 minutach trwania procesu, gdzie ilość usuniętych jonów w tym punkcie wynosi $0,242 \text{ mval/cm}^3$ złoża.

Krzywa wyczerpania dla glaukonitu G100 wskazuje, że stężenie dopuszczalne jonów miedzi w wycieku pojawia się po 131,4 objętościach złożowych. Czas pracy złoża do punktu przebicia wynosi 788 minut. Wyczerpanie właściwości jonowymiennych złoża G100 następuje po oczyszczeniu 243,5 objętości złożowych roztworu modelowego. Czas nasycenia pojemności wymiennej złoża wynosi 1465 minut, a całkowita ilość usuniętych jonów wynosi $0,405 \text{ mval/cm}^3$ złoża.

5.5.3. *Efektywność usuwania jonów Pb(II)*

Krzywe przebicia jonami ołowiu złóż kwarcowo - glaukonitowych G5, G10, G50 i glaukonitu - złoża G100 przedstawiono na rysunku 5.19, a podstawowe parametry charakteryzujące proces wymiany jonowej zamieszczono w tabeli 5.7.

Po oczyszczeniu 26,62 objętości złożowych roztworu ołowiu w czasie 1 godziny następuje przebicie złoża G5, a ilość usuniętych jonów przez złożo wynosi $0,125 \text{ mval/cm}^3$. Wyczerpanie właściwości jonowymiennych złoża następuje po 112,1 objętościach złożowych roztworu, a maksymalna pojemność wymienna złoża wynosi $0,391 \text{ mval/cm}^3$.



Rysunek 5.19. Krzywe przebicia złóż G5, G10, G50, G100 jonami Pb(II) ($C = 49 \text{ mg/dm}^3$, $V_{\text{kat}} = 6,24 \text{ cm}^3$)

Tabela 5.7. Parametry procesu wymiany jonów Pb(II) na złożach G5, G10, G50 i G100

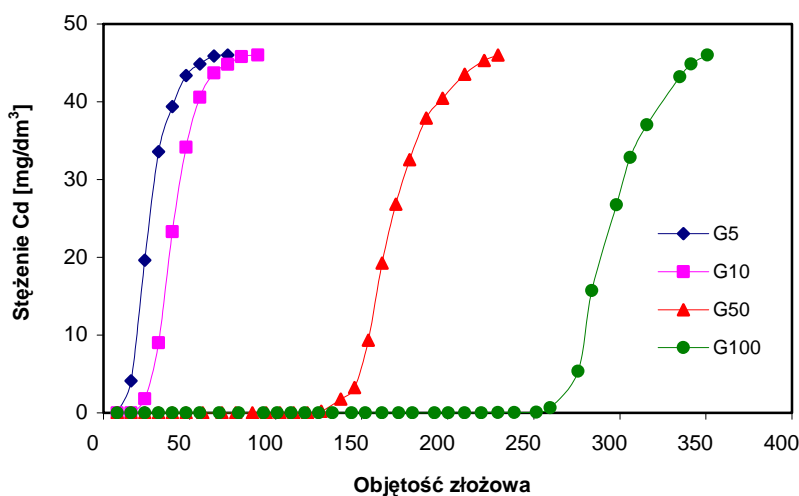
Parametr	G5 (2,15m/h)	G10 (1,88m/h)	G50 (1,20m/h)	G100 (0,80m/h)
Czas przebiccia τ_p , [min]	60	127	1134	3403
Czas nasycenia się pojemności wymiennej złoża τ_k , [min]	255	318	1570	3790
Objętość złożowa do punktu przebiccia V_p	26,62	54,49	242,2	445,6
Objętość złożowa nasycenia się pojemności wymiennej V_n	112,1	136,2	326,9	562,5
Robocza pojemność wymienna A_d , [mval/cm ³]	0,125	0,257	1,146	2,104
Maksymalna pojemność wymienna A_c , [mval/cm ³]	0,391	0,579	1,919	3,437

Krzywa wyczerpania złoża G10 wskazuje, że czas pracy tej mieszanki do punktu przebiccia wynosi 127 minut. Objętość oczyszczonego roztworu ścieku modelowego wynosi 54,49 objętości złożowych, a ilość usuniętych jonów ołowiu w tym punkcie 0,257 mval/cm³ złoża. Stopniowy wzrost stężenia jonów ołowiu w wycieku powoduje wysycanie złoża G10, a objętości złożowe przyjmują wartości do 136,2.

Krzywa przebiccia złoża G50 wskazuje, że stężenie dopuszczalne jonów ołowiu wynoszące 0,1 mg/dm³ w wycieku pojawia się po przefiltrowaniu 242,2 objętości złożowych, a czas przebiccia wynosi 1134 minut. Po przekroczeniu tego punktu krzywa wyczerpania dąży do osiągnięcia stężenia początkowego roztworu modelowego. Wyczerpanie właściwości wymiennych następuje po przefiltrowaniu kolejnych 84,7 objętości złożowych w czasie 1570 minut i usunięciu jonów ołowiu w ilości 1,919 mval/cm³ złoża. Najdłuższy czas pracy do punktu przebiccia uzyskano dla złoża G100 i wynosi on 3403 minut. Pozwoliło to na oczyszczenie roztworu w ilości 445,6 objętości złożowych i usunięciu 2,104 mval/cm³ złoża. Po przekroczeniu punktu przebiccia następuje dalsze wysycanie złoża jonami ołowiu. Stężenie jonów ołowiu w wycieku równe stężeniu początkowemu roztworu wejściowego pojawia się po 562,5 objętościach złożowych roztworu modelowego, a długość całego cyklu jonowymiany wynosi 3790 minut. Maksymalna pojemność wymienna względem jonów ołowiu wynosi 3,437 mval/cm³ złoża.

5.5.4. *Efektywność usuwania jonów Cd(II)*

Krzywe przebiccia jonami kadmu złożów kwarcowo - glaukonitowych G5, G10, G50 oraz glaukonitu - złoża G100 przedstawiono na rysunku 5.20, a podstawowe parametry charakteryzujące proces wymiany jonowej zamieszczono w tabeli 5.8.



Rysunek 5.20. Krzywe przebiecia złożeń G5, G10, G50, G100 jonami Cd(II) ($C = 46 \text{ mg/dm}^3$, $V_{\text{kat.}} = 6,24 \text{ cm}^3$)

Czas pracy złoża G5 do punktu przebiecia wynosi 15 minut i wystarcza do oczyszczenia 8,21 objętości złożowych ścieku modelowego i usunięcia $0,066 \text{ mval/cm}^3$ złoża. Po osiągnięciu punktu przebiecia następuje dalsze wysycenie złoża względem jonów kadmu, a po kolejnych 63,91 objętościach złożowych roztworu zachodzi wyczerpanie właściwości jonowymiennych. Czas trwania procesu wysycania złoża wynosi 134 minuty, a maksymalna pojemność wymienna złoża względem jonów kadmu wynosi $0,358 \text{ mval/cm}^3$.

Tabela 5.8. Parametry procesu wymiany jonów Cd(II) na złożach G5, G10, G50 i G100

Parametr	G5 (2,15m/h)	G10 (1,88m/h)	G50 (1,20m/h)	G100 (0,80m/h)
Czas przebiecia τ_p , [min]	15	41	525	1083
Czas nasycenia się pojemności wymiennej złoża τ_k , [min]	134	223	979	2330
Objętość złożowa do punktu przebiecia V_p	8,21	16,47	122,6	251,8
Objętość złożowa nasycenia się pojemności wymiennej V_n	72,12	89,74	229,1	350,9
Robocza pojemność wymienna A_d , [mval/cm ³]	0,066	0,133	0,997	2,043
Maksymalna pojemność wymienna A_c , [mval/cm ³]	0,358	0,497	1,924	3,467

Punkt przebiccia złoża G10 następuje po 16,47 objętościach złożowych roztworu modelowego, a ilość usuniętych jonów kadmu jest dwukrotnie wyższa i wynosi 0,133 mval/cm³ złoża. Czas pracy złoża do punktu przebiccia wynosi 41 minut. Wzrost stężenia jonów kadmu w eluacie wskazuje na stopniowe wysycanie się złoża względem tych jonów, gdzie po oczyszczeniu dodatkowej porcji w ilości 73,27 objętości złożowe w czasie 223 minut następuje wyczerpanie właściwości jonowymiennych złoża, a całkowita ilość usuniętych jonów kadmu przez złożo G10 wynosi 0,497 mval/cm³ złoża.

Analiza krzywej przebiccia złoża G50 wskazuje, że po 122,6 objętościach złożowych następuje przebiccie, a czas przebiccia trwa 525 minut. Ilość kadmu usunięta w momencie przebiccia złoża wynosi 0,997 mval/cm³. Wyczerpanie właściwości jonowymiennych zachodzi po 229,1 objętości złożowych, a całkowita ilość usuniętych jonów kadmu przez złożo wynosi 1,924 mval/cm³.

Zadowolające efekty usuwania jonów kadmu uzyskano podczas przepływu roztworu przez złożo G100. W punkcie przebiccia złoża i w czasie 1083 minut trwania procesu wymiany jonowej oczyszczono 251,8 objętości złożowe roztworu modelowego, a ilość usuniętych jonów kadmu wynosi 2,043 mval/cm³ złoża. Po przekroczeniu tego punktu następuje dalsze wysycanie złoża względem jonów kadmu i stopniowe pojawianie się ich w wycieku. Wyczerpanie właściwości jonowymiennych złoża względem tych jonów zachodzi po 2330 minutach trwania procesu i przefiltrowaniu 350,9 objętości złożowych roztworu modelowego. Maksymalna pojemność wymienna złoża G100 względem jonów kadmu wynosi 3,467 mval/cm³ złoża.

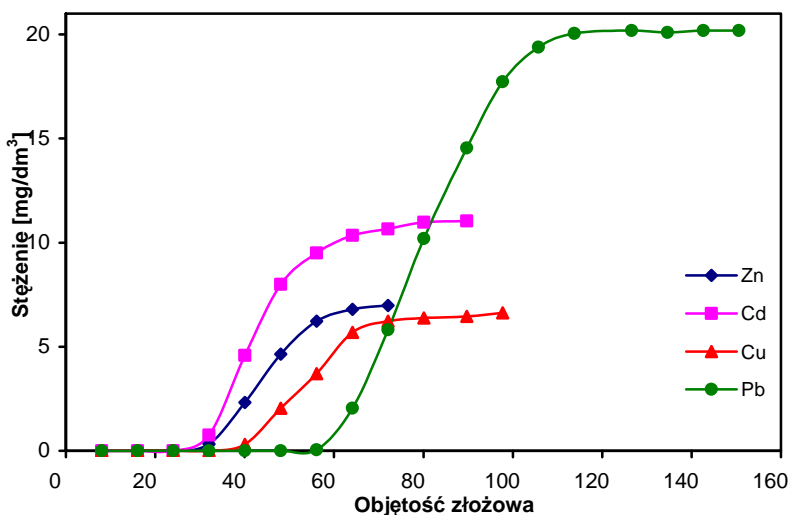
Z przedstawionych wyników badań wynika, że w miarę wzrostu ilości glaukonitu w złożach G5, G10, G50 i G100 wzrasta pojemność wymienna robocza i całkowita. Z uwagi na to, że glaukonit jest odpowiedzialny za proces usuwania jonów, zatem dwukrotny wzrost minerału w złożu powoduje proporcjonalny wzrost roboczej pojemności wymiennej. Całkowita pojemność wymienna złoża G5 i G10 względem każdego metalu jest prawie trzykrotnie, a nawet i pięciokrotnie wyższa od pojemności wymiennej roboczej, co świadczy o bardzo szybkim przebicciu złożów jonami metali ciężkich. Zwiększenie ilości minerału w złożu (złożo G50 i G100) powoduje, że różnice między roboczą, a całkowitą pojemnością wymienną względem określonego metalu stają się mniejsze, czyli całkowita pojemność wymienna złoża G100 względem jonów Pb(II) jest 1,6 razy wyższa od roboczej pojemności wymiennej.

Złoża glaukonitowo - kwarcowe wykazują najwyższą pojemność względem jonów Pb(II), następnie Cd(II), Zn(II) i Cu(II). Robocza zdolność wymienna złoża G100 względem jonów Pb(II) wynosi 2,104 mval/cm³, natomiast względem Cd(II) jest zbliżona i wynosi 2,043 mval/cm³. Również całkowita pojemność wymienna złoża G100 względem obu metali jest prawie identyczna i wynosi odpowiednio 3,437 mvalPb/cm³ oraz 3,467 mvalCd/cm³ złoża. Nieco niższą pojemność wymienną w punkcie przebiccia wykazuje złożo G100 względem jonów cynku (0,277 mval/cm³) oraz jonów miedzi (0,213 mval/cm³).

5.6. Efektywność usuwania jonów Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) z roztworu polikationowego na złożach kwarcowo - glaukonitowych przy różnych prędkościach liniowych przepływu

Dla zadanych prędkości przepływu wynoszących: 1,13 m/h, 1,71 m/h, 2,43 m/h w przypadku złoża G10 oraz prędkości przepływu wynoszących: 1,03 m/h, 1,37 m/h, 1,71 m/h w przypadku złoża G50 wyliczono parametry procesu wymiany jonowej (Tabela 5.9). Stężenia każdego z roztworów metali ciężkich wynoszące około 0,1 mM wybrano na podstawie przeliczeń wynikających z eksperymentów podczas usuwania metali ciężkich z roztworów monokationowych, czyli określenia sumy moli wszystkich pierwiastków w roztworze, w momencie gdy zaobserwowano trend zmian w zależności od stężenia w wycieku, czyli w punkcie przebiccia złoża. Zgodnie z zalecanymi wartościami stężeń dopuszczalnych dla Zn(II) przyjęto stężenie 2 mg/dm³, dla Pb(II), Cd(II) oraz Cu(II) - 0,1 mg/dm³.

Krzywe przebiccia złoża G10 i roztworu przepływającego z prędkością liniową 1,13 m/h wskazują, że po 25,10 objętościach złożowych roztworu polikationowego pierwsze w wycieku o wartości stężenia dopuszczalnego pojawiają się jony kadmu (Rys. 5.21). Ilość usuniętych jonów w tym punkcie wynosi 0,005 mval/cm³ złoża. Po kolejnych 8,05 objętościach złożowych następuje przebiccie złoża jonami miedzi, a ilość usuniętych jonów z roztworu modelowego wynosi 0,007 mval/cm³ złoża. Przebiccie złoża G10 jonami cynku zachodzi przy objętości złożowej równej 38,78, a ilość usuniętych jonów dochodzi do 0,004 mval/cm³ złoża. Kolejny przepływ 17,52 objętości złożowych (w sumie 56,30) powoduje przebiccie złoża jonami ołowiu, a ilość usuniętych jonów ołowiu z roztworu polikationowego w tym punkcie wynosi 0,011 mval/cm³ złoża.



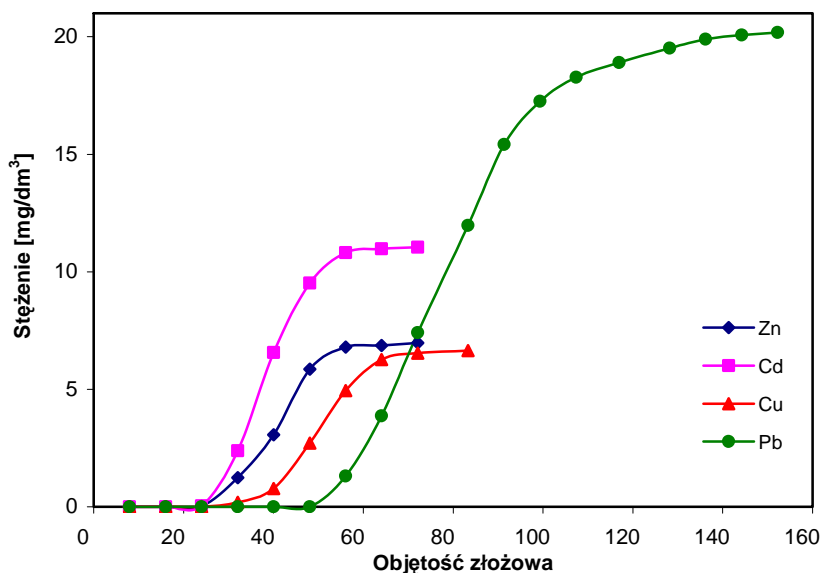
Rysunek 5.21. Krzywe przebiega jonami metali ciężkich złoża G10 (prędkość liniowa przepływu roztworu polikationowego 1,13 m/h)

Wyczerpanie właściwości wymiennych złoża G10 względem jonów metali ciężkich następuje przy różnych objętościach złożowych wycieku. Po 72,11 objętościach złożowych roztworu następuje wysycenie złoża względem jonów cynku, a maksymalna pojemność wymienna jest dwukrotnie wyższa od pojemności wymiennej użytecznej. Następnie złożo zostaje wysycane jonami kadmu przy objętości złożowej równej 89,70, a po kolejnych 8,05 objętościach złożowych jonami miedzi. Całkowita ilość usuniętych jonów kadmu wynosi 0,014 mval/cm³ oraz 0,017 mvalCu/cm³ złoża. Jony ołowiu w ilości 0,026 mval/cm³ złoża zostały usunięte z roztworu modelowego po 150,60 objętościach złożowych wycieku.

Analizując krzywe przebiega złoża G10 dla prędkości przepływu roztworu modelowego 1,71 m/h stwierdzono, że przebiega jonami kadmu złoża G10 następuje po 24,37 objętości złożowych. Identyczna jest ilość usuniętych jonów kadmu i cynku w punkcie przebiega złoża (Rys. 5.22). Kolejnym jonem pojawiającym się w wycieku, po oczyszczeniu 32,50 objętości złożowych roztworu są jony miedzi. Ilość jonów usuniętych przez złożo w punkcie przebiega wynosi 0,007 mval/cm³ złoża. Po przepłynięciu kolejnych 4 objętości złożowych następuje przebiega złoża jonami cynku. Ostatnim jonem pojawiającym się w wycieku w punkcie przebiega złoża są jony ołowiu, a ilość usuniętych jonów przez złożo G10 wynosi 0,01 mval/cm³ złoża. Oczyszczona ilość roztworu w punkcie przebiega jest równa 51 objętości złożowych.

Tabela 5.9. Zestawienie parametrów procesu wymiany jonów z roztworu polikationowego na złożach G10 i G50 (stężenie wyjściowe Zn(II) - 6,98 mg/dm³, Cu(II) - 6,63 mg/dm³, Pb(II) - 20,18 mg/dm³, Cd(II) - 11,05 mg/dm³, V_{kat.} = 6,24 cm³)

Parametr	G10 1,13 m/h			
	<i>Pb(II)</i>	<i>Cd(II)</i>	<i>Zn(II)</i>	<i>Cu(II)</i>
Objętość złożowa do punktu przebicia	56,30	25,10	38,78	33,15
Objętość nasycenia się pojemności wymiennej	150,6	89,70	72,11	97,75
Robocza pojemność wymienna [mval/cm ³]	0,011	0,005	0,004	0,007
Maksymalna pojemność wymienna [mval/cm ³]	0,026	0,014	0,008	0,017
	G10 1,71m/h			
	<i>Pb(II)</i>	<i>Cd(II)</i>	<i>Zn(II)</i>	<i>Cu(II)</i>
Objętość złożowa do punktu przebicia	51	24,37	36,06	32,50
Objętość nasycenia się pojemności wymiennej	163	72,00	72,11	83,33
Robocza pojemność wymienna [mval/cm ³]	0,010	0,005	0,004	0,007
Maksymalna pojemność wymienna [mval/cm ³]	0,026	0,012	0,008	0,015
	G10 2,43 m/h			
	<i>Pb(II)</i>	<i>Cd(II)</i>	<i>Zn(II)</i>	<i>Cu(II)</i>
Objętość złożowa do punktu przebicia	48,90	24,24	35,39	24,20
Objętość nasycenia się pojemności wymiennej	152,2	72,00	72,11	80,13
Robocza pojemność wymienna [mval/cm ³]	0,009	0,005	0,004	0,006
Maksymalna pojemność wymienna [mval/cm ³]	0,024	0,012	0,008	0,015
	G50 1,03 m/h			
	<i>Pb(II)</i>	<i>Cd(II)</i>	<i>Zn(II)</i>	<i>Cu(II)</i>
Objętość złożowa do punktu przebicia	266,51	139,24	172,57	189,71
Objętość nasycenia się pojemności wymiennej	445,50	251,60	230,77	302,88
Robocza pojemność wymienna [mval/cm ³]	0,052	0,040	0,018	0,043
Maksymalna pojemność wymienna [mval/cm ³]	0,095	0,053	0,030	0,071
	G50 1,37 m/h			
	<i>Pb(II)</i>	<i>Cd(II)</i>	<i>Zn(II)</i>	<i>Cu(II)</i>
Objętość złożowa do punktu przebicia	229	120,9	154,29	165,06
Objętość nasycenia się pojemności wymiennej	435,89	226,00	227,56	293,27
Robocza pojemność wymienna [mval/cm ³]	0,044	0,030	0,016	0,034
Maksymalna pojemność wymienna [mval/cm ³]	0,088	0,050	0,029	0,065
	G50 1,71m/h			
	<i>Pb(II)</i>	<i>Cd(II)</i>	<i>Zn(II)</i>	<i>Cu(II)</i>
Objętość złożowa do punktu przebicia	221,90	114,50	154,22	157,89
Objętość nasycenia się pojemności wymiennej	407,10	209,90	225,96	285,50
Robocza pojemność wymienna [mval/cm ³]	0,043	0,022	0,016	0,033
Maksymalna pojemność wymienna [mval/cm ³]	0,083	0,027	0,028	0,063

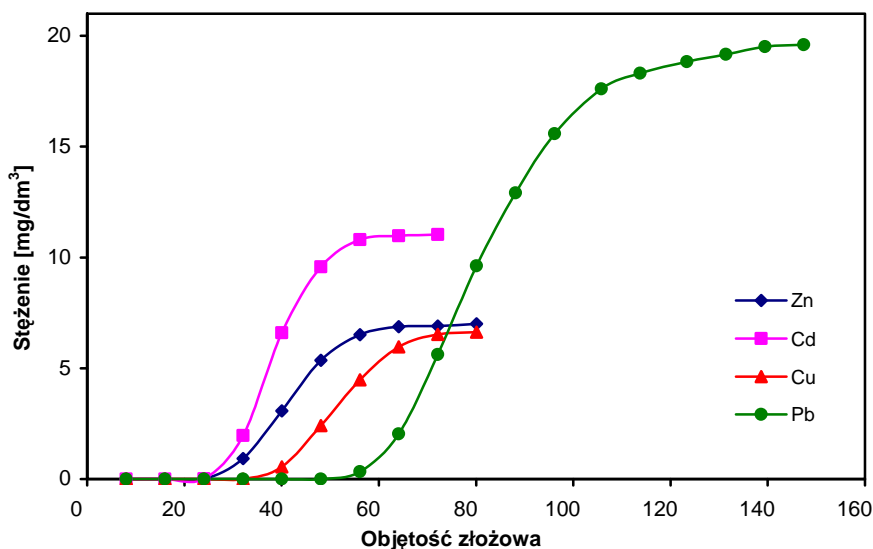


Rysunek 5.22. Krzywe przebicia jonami metali ciężkich złoża G10 (prędkość liniowa przepływu roztworu polikationowego 1,71 m/h)

Wysycenie właściwości jonowymiennych złoża G10 dla prędkości przepływu roztworu modelowego 1,71 m/h względem jonów kadmu i cynku występuje podobnie jak w powyższym przypadku, czyli po 72 objętościach złożowych, a maksymalna pojemność wymienna złoża względem tych jonów wynosi odpowiednio 0,008 mvalZn/cm³ złoża oraz 0,012 mvalCd/cm³ złoża. Po przepłynięciu kolejnych 11,02 objętości złożowych roztworu następuje wysycenie złoża względem jonów miedzi, a maksymalna pojemność wymienna wynosi 0,015 mval/cm³ złoża. Wyczerpanie kompleksu wymiennego złoża G10 względem jonów ołowiu następuje po 163 objętościach złożowych roztworu, a całkowita ilość usuniętych jonów ołowiu jest wyższa w stosunku do pozostałych i wynosi 0,026 mval/cm³ złoża.

Analizując przebieg krzywej wyczerpywania złoża G10 dla prędkości przepływu roztworu polikationowego równego 2,43 m/h stwierdzono, że przebicie złoża G10 jonami miedzi i kadmu następuje prawie równocześnie, po około 24 objętościach złożowych roztworu polikationowego, a ilość usuniętych jonów wynosi odpowiednio 0,005 mvalCd/cm³ złoża oraz 0,006 mvalCu/cm³ złoża (Rys. 5.23). Po kolejnej porcji 11,19 objętości złożowych wycieku następuje przebicie złoża jonami cynku, a ilość usuniętych jonów z roztworu przez złożo wynosi 0,004 mval/cm³. Ostatnie w wycieku, w punkcie przebicia złoża pojawiają się jony ołowiu przy 48,90 objętościach złożowych roztworu, gdzie ilość

usuniętych jonów jest prawie dwukrotnie wyższa od pozostałych jonów metali ciężkich i wynosi $0,009 \text{ mval/cm}^3$ złoża.

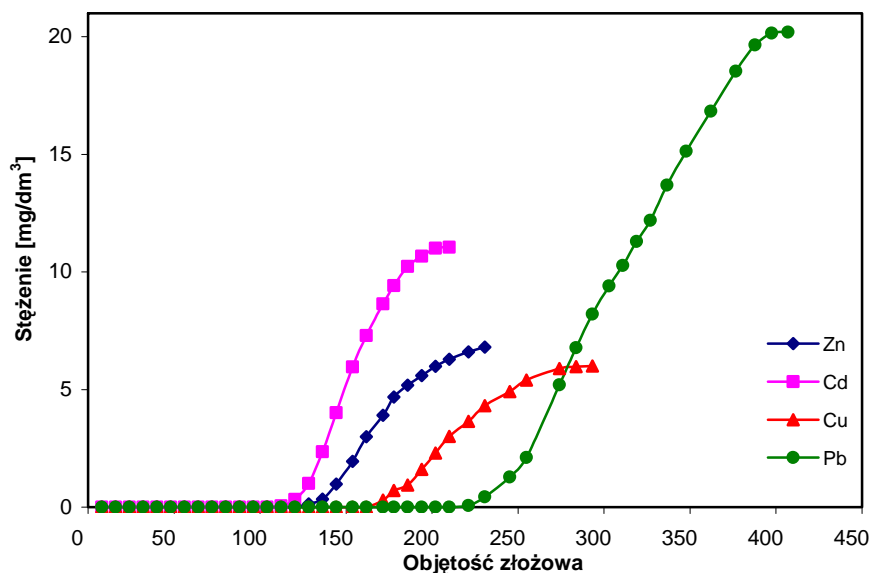


Rysunek 5.23. Krzywe przebiega jonami metali ciężkich złoża G10 (prędkość liniowa przepływu roztworu polikationowego $2,43 \text{ m/h}$)

Po osiągnięciu punktu przebiega następuje przyrost wartości stężenia jonów, a krzywe wyczerpania dążą do osiągnięcia stężeń początkowych. Wyczerpanie właściwości wymiennych złoża G10 dla prędkości przepływu roztworu polikationowego $2,43 \text{ m/h}$ przy objętości złożowej w ilości 72 tym razem równocześnie następuje względem jonów kadmu i cynku, a maksymalna pojemność wymienna wynosi odpowiednio $0,012 \text{ mvalCd/cm}^3$ złoża oraz $0,008 \text{ mvalZn/cm}^3$ złoża. Po 80,13 objętościach złożowych roztworu modelowego następuje wysycenie złoża względem jonów miedzi, natomiast względem jonów ołowiu po przepłynięciu 152,2 objętości złożowych wycieku.

Krzywe przebiega złoża G50 dla prędkości przepływu roztworu polikationowego $1,03 \text{ m/h}$ wskazują, iż po przepływie 139,24 objętości złożowych roztworu pierwsze w wycieku o wartości stężenia dopuszczalnego pojawiają się jony kadmu, a ilość usuniętych jonów w punkcie przebiega wynosi $0,04 \text{ mval/cm}^3$ (Rys. 5.24). Po zebraniu kolejnej porcji wycieku w ilości 33,33 objętości złożowe następuje przebiega złoża jonami cynku, a ilość usuniętych jonów przez złożo wynosi $0,018 \text{ mval/cm}^3$ złoża. Następne w roztworze przy objętości złożowej równej 189,71 pojawiają się jony miedzi, a robocza pojemność wynosi $0,043 \text{ mval/cm}^3$ złoża. Najwolniej i najskuteczniej zachodzi usuwanie jonów ołowiu.

Po 266,51 objętościach złożowych roztworu następuje przebicie złoża jonami ołowiu, a ilość usuniętych jonów przez złożo z roztworu oczyszczanego w tym punkcie wynosi $0,052 \text{ mval/cm}^3$ złoża.

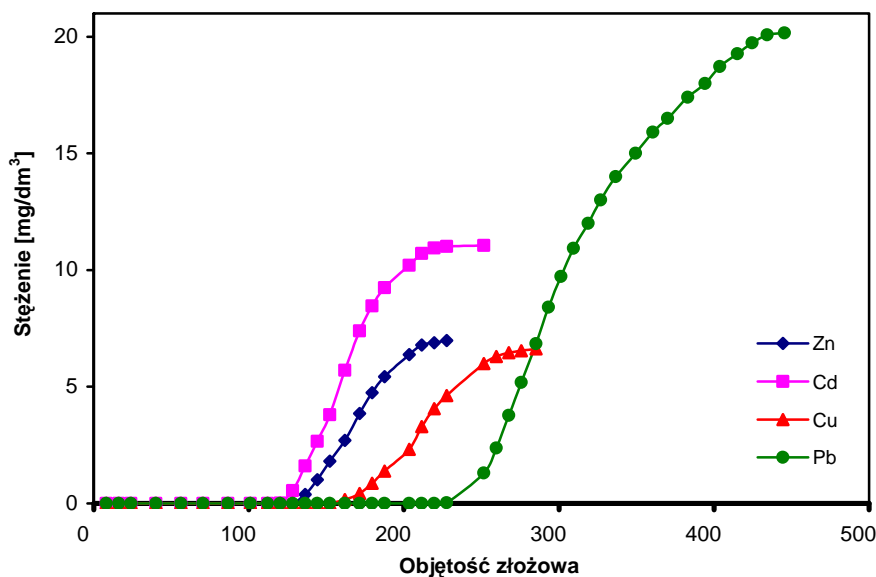


Rysunek 5.24. Krzywa przebiccia jonami metali ciężkich złoża G50 (prędkość przepływu roztworu polikationowego 1,03 m/h)

Wyczerpanie właściwości jonowymiennych złoża G50 przy prędkości przepływu roztworu 1,03 m/h względem jonów kadmu i cynku następuje prawie równocześnie, przy objętości złożowej odpowiednio 226 i 230,7, a maksymalna pojemność wymienna względem jonów kadmu wynosi $0,05 \text{ mvalCd/cm}^3$ oraz jonów cynku $0,03 \text{ mvalZn/cm}^3$ złoża. Po przefiltrowaniu około 77 objętości złożowych następuje wysycenie kompleksu wymiennego względem jonów miedzi, a maksymalna ilość usuniętych jonów wynosi $0,071 \text{ mval/cm}^3$ złoża. W ostatnim etapie przepływu roztworu polikationowego przez złożo zachodzi wyczerpanie właściwości jonowymiennych względem jonów ołowiu, a całkowita ilość usuniętych jonów wynosi $0,095 \text{ mval/cm}^3$ złoża po 445,5 objętościach złożowych roztworu polikationowego.

Krzywe przebiccia złoża G50 dla prędkości przepływu roztworu 1,37 m/h wskazują, że najszybciej pojawiają się w wycieku jony kadmu po 120,90 objętościach złożowych roztworu. Ilość jonów kadmu usuniętych z roztworu wynosi $0,03 \text{ mval/cm}^3$ złoża (Rys. 5.25). Stężenie dopuszczalne jonów cynku w wycieku pojawia się przy 154,29 objętościach złożowych gdzie ilość usuniętych jo-

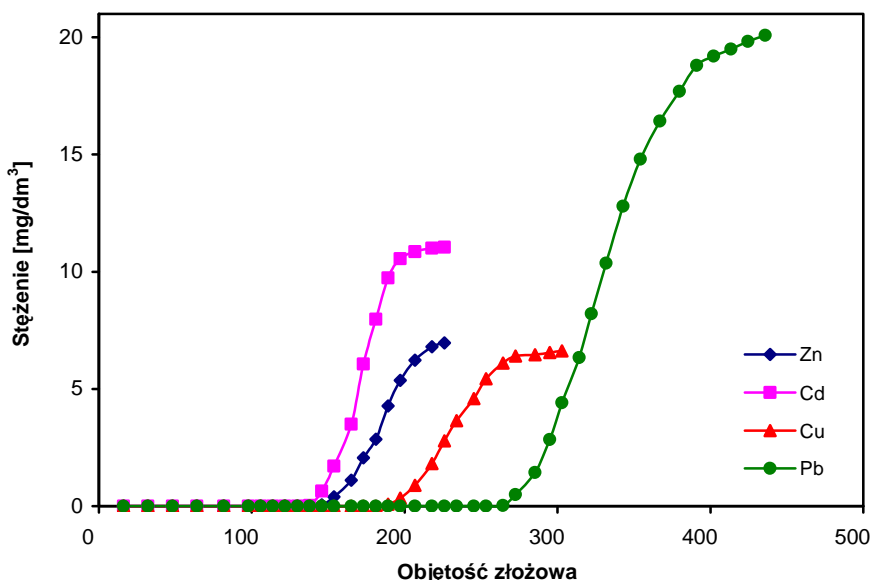
nów cynku w tym momencie wynosi $0,016 \text{ mval/cm}^3$ złoża. Po kolejnych $3,60$ objętościach złożowych roztworu w wycieku pojawiają się jony miedzi, a ilość usuniętych jonów z roztworu modelowego wynosi $0,034 \text{ mval/cm}^3$ mieszanki. Zatem ilość oczyszczonego roztworu łącznie z jonami ołowiu wynosi 229 objętości złożowych roztworu, a ilość usuniętych jonów ołowiu w punkcie przebiccia wynosi $0,044 \text{ mval/cm}^3$ złoża.



Rysunek 5.25. Krzywa przebiccia jonami metali ciężkich złoże G50 (prędkość przepływu roztworu polikationowego $1,37 \text{ m/h}$)

Wyczerpanie właściwości sorpcyjnych złoże G50 dla prędkości przepływu roztworu $1,37 \text{ m/h}$ w pierwszej kolejności następuje względem jonów cynku po $227,56$ objętościach złożowych roztworu, a po kolejnych $24,04$ objętościach złożowych roztworu względem jonów kadmu. Maksymalna ilość usuniętych jonów wynosi odpowiednio $0,029 \text{ mvalZn/cm}^3$ złoża oraz $0,05 \text{ mvalCd/cm}^3$ złoża. Następnie mieszanka całkowicie zostaje wysyciona jonami miedzi po $293,27$ objętościach złożowych roztworu polikationowego, a maksymalna pojemność wymienna względem tego jonu wynosi $0,065 \text{ mval/cm}^3$ złoża. Wyczerpanie złoże jonami ołowiu zachodzi najpóźniej i usuwane są one przez złoże w największej ilości. Po $435,89$ objętościach złożowych oczyszczonego roztworu zachodzi całkowite wysycenie złoże względem tych jonów, a całkowita ilość usuniętych jonów ołowiu wynosi $0,088 \text{ mval/cm}^3$ złoża.

Krzywe przebiecia mieszanki G50 dla prędkości przepływu roztworu polikationowego 1,71 m/h wskazują, że pierwsze w wycieku o stężeniu dopuszczalnym pojawiają się jony kadmu przy objętości złożowej równej 114,50, a ilość zasorbowanych jonów w tym punkcie wynosi 0,022 mval/cm³ złoża (Rys.5.26)



Rysunek 5.26. Krzywa przebiecia jonami metali ciężkich złoża G50 (prędkość liniowa przepływu roztworu polikationowego 1,71 m/h)

Drugie w wycieku pojawiają się jony cynku przy 154,22 objętościach złożowych roztworu, a ilość usuniętych jonów tego metalu z roztworu polikationowego w punkcie przebiecia wynosi 0,016 mval/cm³ złoża. Dopuszczalne stężenie jonów miedzi pojawia się po kolejnych 10,84 objętościach złożowych natomiast jony ołowiu pojawiają się w wycieku przy 221,9 objętościach złożowych oczyszczonego roztworu. Pojemność użyteczna złoża względem tych metali wynosi 0,033 mvalCu/cm³ złoża i 0,043 mvalPb/cm³.

Złoże G50 przy prędkości przepływu roztworu 1,71 m/h w pierwszej kolejności zostaje wysycane jonami kadmu przy objętości złożowej roztworu równej 209,90 a jonami cynku następuje po przepływie kolejnej porcji 20,87 objętości złożowych wycieku. Całkowita ilość usuniętych jonów kadmu wynosi 0,027 mval/cm³ złoża, a jonów cynku - 0,028 mval/cm³ złoża. Wyczerpanie kompleksu wymiennego złoża względem jonów miedzi następuje przy objętości złożowej 285,50 oczyszczonego roztworu, a względem jonów ołowiu następuje po 407,1 objętościach złożowych roztworu polikationowego. Całkowita ilość usuniętych

jonów miedzi i ołowiu przez mieszanę wynosi odpowiednio $0,063 \text{ mvalCu/cm}^3$ złoża oraz $0,083 \text{ mvalPb/cm}^3$ złoża.

Przeprowadzone badania usuwania śladowych ilości metali ciężkich z roztworów polikationowych wskazują, że złoża G10 i G50 wykazują najwyższą pojemność roboczą względem jonów Pb(II), następnie względem jonów Cu(II), Cd(II) oraz najniższą roboczą pojemność względem jonów Zn(II). Zatem szereg selektywności wybranych złóż glaukonitowo – kwarcowych względem metali ciężkich można przedstawić w kolejności: $\text{Zn(II)} < \text{Cd(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Pb(II)}$

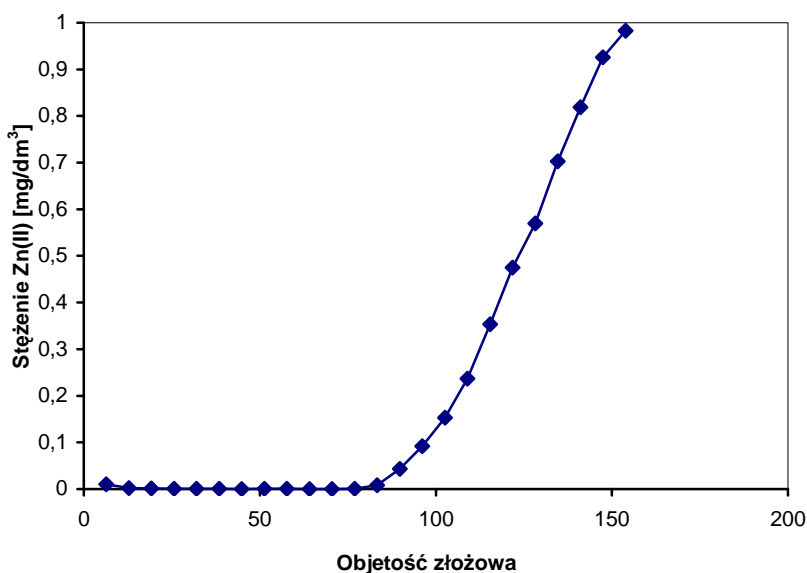
Całkowita pojemność wymienna złoża G50 przez, który przepływa roztwór polikationowy z prędkością $1,71 \text{ m/h}$ jest $3,26$ razy większa od całkowitej pojemności wymiennej złoża G10 ($v = 1,71 \text{ m/h}$), co wskazuje, że wzrost całkowitej pojemności wymiennej nie jest wprost proporcjonalny do ilości glaukonitu w złożu.

Analiza wpływu prędkości liniowej przepływu roztworów polikationowych przez złoża wskazuje, że wraz ze wzrostem prędkości zmniejszają się objętości oczyszczanych roztworów oraz robocze i maksymalne pojemności wymienne złóż G10 i G50 względem jonów metali. Robocza pojemność wymienna złoża G10 przez, które przepływa roztwór polikationowy z prędkością $1,13 \text{ m/h}$ oraz $2,43 \text{ m/h}$ praktycznie nie wykazuje istotnych zmian, natomiast maksymalna pojemność wymienna jest niższa średnio o $0,001 \text{ mval/cm}^3$ przy prędkości liniowej przepływu równej $2,43 \text{ m/h}$. W przypadku złoża G50 różnice są bardziej zauważalne. Wraz ze wzrostem prędkości od $1,03 \text{ m/h}$ do $1,71 \text{ m/h}$ robocza oraz maksymalna zdolność wymienna maleje średnio o $0,009 \text{ mval/cm}^3$.

6. Zastosowanie badanego glaukonitu

6.1. Oczyszczanie ścieku rzeczywistego przez glaukonit w warunkach dynamicznych

W warunkach dynamicznych przeprowadzono proces oczyszczania popłuczyn kapielowych pochodzących z linii technologicznej cynkowania części w bębnach z Wytwórni Sprzętu Komunikacyjnego „PZL Świdnik”. Wyznaczona na podstawie danych doświadczalnych krzywa przebicia (Rys. 6.1) przedstawia zmiany stężenia jonów cynku w odpływie z kolumny wypełnionej glaukonitem w zależności od liczby objętości złożowych, a podstawowe parametry procesu wymiany jonowej zamieszczono w tabeli 6.1.



Rysunek 6.1. Krzywa przebicia złoża glaukonitowego jonami Zn(II) (popłuczyny kapielowe)

Po oczyszczeniu 90 objętości złożowych ścieku następuje przebicie złoża glaukonitowego jonami Zn(II), a stężenie jonów cynku w wycieku jest równe wartości dopuszczalnej stężenia metalu w ściekach odprowadzanych do wód i do gruntu (2 mg/dm^3). Po 14 godzinach procesu wymiany jonowej w punkcie przebicia złoża usunięto $0,129 \text{ mval/cm}^3$ glaukonitu, a stopień usunięcia jonów wynosi 95,8% początkowej ilości.

Tabela 6.1. Parametry procesu wymiany jonów Zn(II) na złożu G100

Parametr	G100
Czas przebiecia τ_p , [min]	840
Czas nasycenia się pojemności wymiennej złoża τ_k , [min]	1440
Objętość złożowa do punktu przebiecia V_p	89,46
Objętość nasycenia się pojemności wymiennej V_n	154
Robocza pojemność wymienna A_d , [mval/cm ³]	0,129
Maksymalna pojemność wymienna A_c , [mval/cm ³]	0,239

Wyczerpanie właściwości jonowymiennych glaukonitu względem jonów cynku następuje po przepłynięciu 154 objętości złożowych ścieku przez złożo, a całkowita ilość usuniętych jonów wynosi 0,239 mval/cm³ złoża.

Dwukrotnie mniejsza robocza pojemność jonowymienna złoża (0,129 mval/cm³) usuwającego jony Zn(II) z popłuczyn w porównaniu do roboczej pojemności jonowymienną złoża G100 usuwającego cynk z roztworu modelowego (0,277 mval/cm³) prawdopodobnie spowodowana jest obecnością jonów K(I), Na(I), B(III), V(II), Ca(II), Al(III), Mg(II) w ścieku, które konkurują o miejsca aktywne glaukonitu. Rezultaty próby usuwania jonów Zn(II) z popłuczyn przez glaukonit przedstawionych w niniejszej pracy wskazują na możliwość wykorzystania minerału glaukonitu pod kątem wstępnego podczyszczania ścieków umożliwiających ich odprowadzenie do wód lub do gruntu.

6.2. Utylizacja zużytych złóż do produkcji kruszywa keramzytowego

Keramzyt to lekkie kruszywo ceramiczne otrzymywane przez wypalanie łątwo pęczniących glin i iłów w piecach obrotowych w temperaturze 1200°C. Kruszywo to cechuje się niską gęstością nasypową, porowatością całkowitą reprezentowaną głównie przez pory zamknięte, które otoczone są zeszkliwioną substancją powstałą w wyniku przemian termicznych minerałów ilastych [49]. Posiada wysoką izolacyjność cieplną, odporność na czynniki chemiczne, atmosferyczne, grzyby, owady i gryzonie. Jest materiałem bezwonny, niepalnym, mrozoodpornym o małej nasiąkliwości.

Keramzyt jest stosowany przede wszystkim w przemyśle budowlanym do produkcji lekkich betonów o znacznych wytrzymałościach, z których można wykonać pustaki ścienne, obudowy pustaków kominowych, pustaki wentylacyjne, elementy stropowe i stropy gęstożebrowe oraz bloczki fundamentowe, które służą do wykonywania ścian fundamentowych i piwnic w budownictwie ogólnym i mieszkaniowym. Stosowany jest jako zasypka izolacyjna na ocieplenie stropów ścian i posadzek, izolacja akustyczna oraz do produkcji masy asfalto-

wej. Keramzytem można docieplać stropy żelbetowe monolityczne, stropy na belkach stalowych Kleina. Zastosowanie keramzytu w trudnych warunkach geotechnicznych przy fundamentowaniu budynków powoduje zapewnienie stabilności, zmniejszenie osuń i deformacji podłoża, zmniejszenie osiadania budynków i budowli, zmniejszenia parcia poziomego i odciążenia konstrukcji ścian piwnic, tuneli i murów oporowych. Keramzyt znajduje coraz powszechniejsze zastosowanie przy budowie i naprawie dróg na gruntach słabonośnych. Wymiana gruntu o niskich parametrach nośności na bardzo lekkie wypełnienie z keramzytu w geowłókninie pozwala na dodatkowe obciążenie podłoża: nasypem, podbudową, nawierzchnią i obciążeniem zmiennym wynikającym z ruchu drogowego. Keramzyt znajduje zastosowanie w budowie ścieżek rowerowych, alejek spacerowych i wielu obiektów inżynierskich (w tym wodnomelioracyjnych). Dotyczy to również wykorzystania keramzytu w ekoregulacji rzek oraz w melioracjach. Osobnym zagadnieniem jest drenowanie za pomocą wyściółki keramzytowej zagłębień terenowych, które wypełniają się wodą na skutek spływu powierzchniowego.

Można go z powodzeniem stosować we wszystkich etapach oczyszczania. Ostatnim etapem oczyszczania ścieków po etapie mechanicznym, biologicznym i chemicznym powinno być doczyszczanie wód pościekowych w filtrach roślinno - gruntowych lub w filtrach roślinno - wodnych. Komponowanie keramzytu z piaskiem, wapieniem, węglem drzewnym zapobiega kolmatacji złoża i umożliwia spełnianie jego higienicznej funkcji. Podobną rolę - biofiltrów mogą pełnić zagłębienia terenu lub rowy wypełnione podłożem z udziałem keramzytu, opasujące wysypiska śmieci, z których odciekające po każdym deszczu wody powinny być oczyszczane i neutralizowane. [61, 23]. Podstawowe parametry techniczne różnych frakcji kruszyw keramzytowych przedstawiono w tabeli 6.2 i 6.3.

Tabela 6.2. Podstawowe dane techniczne wybranych frakcji keramzytu

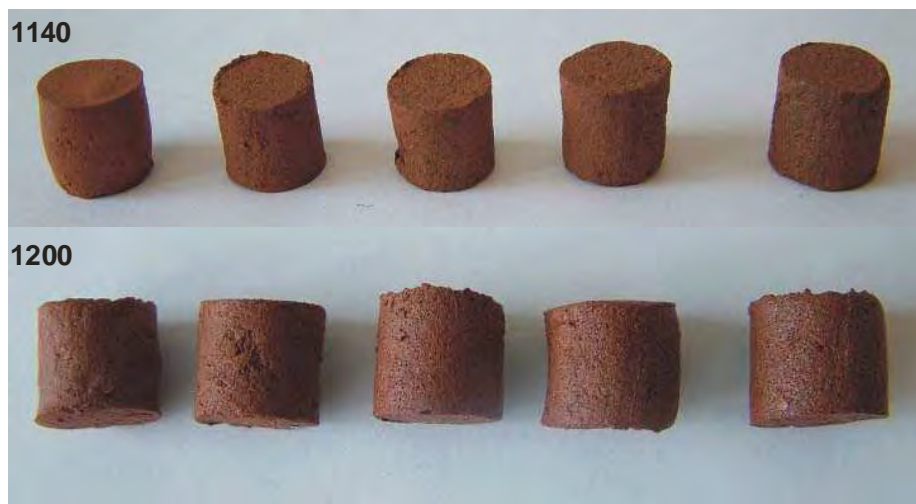
Frakcja [mm]	Ciężar objętościowy [kg/m ³]	Wytrzymałość na miążdżenie [MPa]	Przewodność cieplna [W/mK]
0 - 2	550 ± 15%		0,2
5 - 10	320 ± 15%	min. 1,07	0,1
10 - 20	290 ± 15%	min. 0,75	0,1

* - keramzyt suchy o wilgotności poniżej 5% do układania wewnątrz pomieszczeń

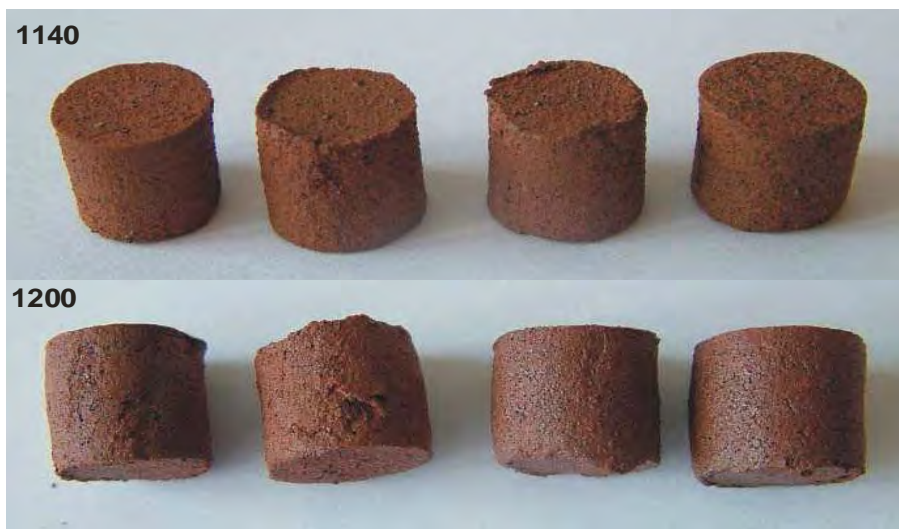
Tabela 6.3. Dane opracowane dla keramzytu frakcji 10 - 20 mm

Dodatkowe dane dla keramzytu frakcji 10 - 20 mm	
Nasiąkliwość	do 21,7%
Mrozoodporność	0,10%
Zmiana gęstości nasypowej	10%
Kąt tarcia wewnętrzznego	44°
Moduł odkształceń	35 MPa
Ognioodporność	Niepalny i NRO

Kruszywo keramzytowe otrzymane metodą plastyczną przez wypalenie w temperaturach 1140°C i 1200°C czystego glaukonitu w ilości 10, 15, 20 i 25% wagowych z gliną z Kopalni Odkrywkowej Iłów „Budy Mszczonowskie” przedstawiono na fotografii 6.1. Są to rdzawo brązowe, ręcznie wyrobione, a następnie, przy użyciu praski ręcznej uformowane kształtki o średnicy 10 mm, i wysokość 10 mm. Kruszywo keramzytowe otrzymane z glaukonitu zanieczyszczonego cynkiem z gliną z tej samej Kopalni, przedstawiono na fotografii 6.2.

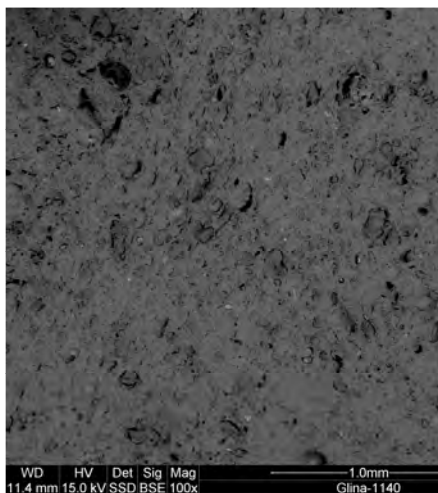


Fot. 6.1. Kruszywo keramzytowe wypalone w temperaturze 1140°C i 1200°C (od lewej strony) na bazie samej gliny, gliny + 10% wag. glaukonitu, gliny + 15% wag. glaukonitu, 20% wag. glaukonitu oraz gliny + 25% wag. glaukonitu.

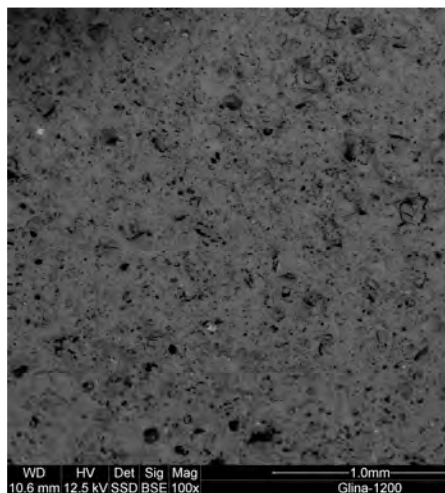


Fot. 6.2. Kruszywo keramzytowe wypalone w temperaturze 1140°C i 1200°C (od lewej strony) na bazie samej gliny; gliny + 10% wag. glaukonitu zużytego; gliny + 15% wag. glaukonitu zużytego; gliny + 20% wag. glaukonitu zużytego oraz gliny + 25% wag. glaukonitu zużytego.

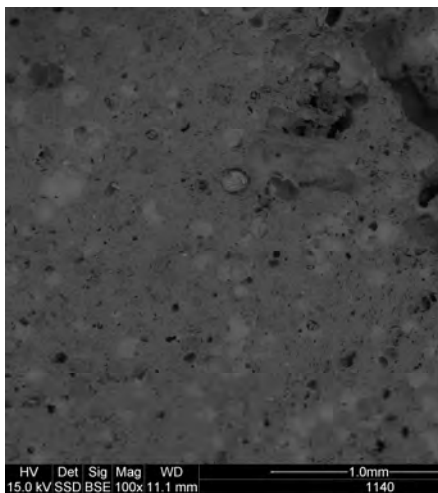
W celu określenia wpływu dodatku glaukonitu zanieczyszczonego cynkiem na teksturę spieku i porównania z kruszywem otrzymanym na bazie samej gliny wykonano zgiędy granul keramzytu wypalonych w temperaturze 1140°C oraz 1200°C. Obrazy zgiędy uzyskane w elektronowym mikroskopie skaningowym przedstawiono na fotografiach 6.3 – 6.8.



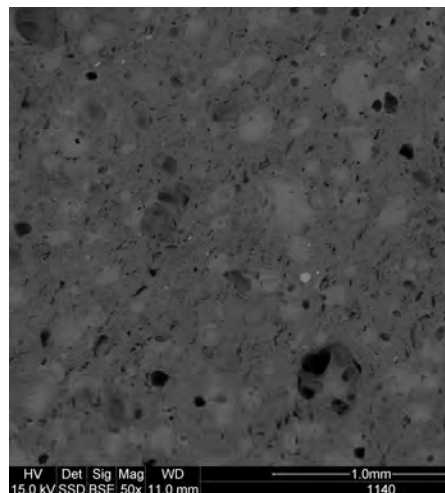
Fot. 6.3. Zgląd granuli na bazie gliny wypalanej w temperaturze 1140°C.SEM, pow. 100X



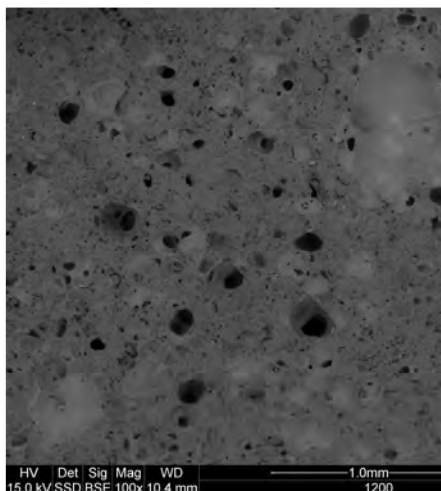
Fot. 6.4. Zgląd granuli na bazie gliny wypalanej w temperaturze 1200°C.SEM, pow. 100X



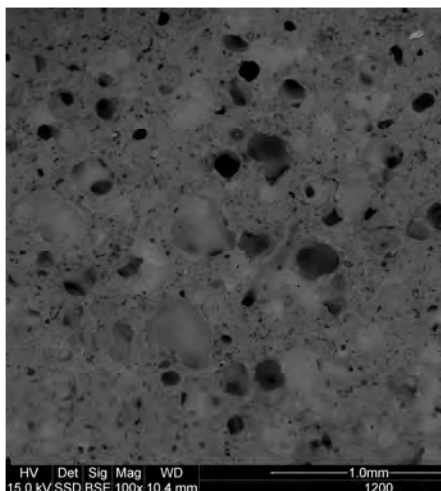
Fot. 6.5. Zgląd granuli na bazie gliny +25% wag. glaukonitu wypalanej w temperaturze 1140°C. SEM, pow. 100X



Fot. 6.6. Zgląd granuli na bazie gliny +25% wag. zużytego glaukonitu wypalanej w temperaturze 1140°C. SEM, pow. 100X



Fot. 6.7. Zgład granuli na bazie gliny +25% wag. glaukonitu wypalanej w temperaturze 1200°C. SEM, pow. 100X



Fot. 6.8. Zgład granuli na bazie gliny + 25% wag. zużytego glaukonitu wypalanej w temperaturze 1200°C SEM, pow. 100X

Tekstura granuli ze spieku gliny, czyli bez dodatku glaukonitu z cynkiem jest zwarta, z nielicznymi niewielkimi porami (Fot. 6.3 i 6.4). Natomiast granula spieczona, zmodyfikowana mieszanki z 25% udziałem masowym glaukonitu z cynkiem i wypalona w temperaturze 1140°C i 1200°C (Fot. 6.6 i 6.8) ma zeszkliwioną powierzchnię, co jest cechą pożądaną kruszywa budowlanego. Ponadto wewnątrz granuli posiada liczne pory, nieco większe od występujących w spieku bez dodatku zużytego glaukonitu, korzystnie wpływające na zmniejszenie gęstości pozornej materiału. Granule otrzymane ze spieku gliny i czystego glaukonitu charakteryzują się bardzo podobną powierzchnią spieku w porównaniu do powierzchni granul otrzymanych na bazie gliny i zużytego glaukonitu wypalonego w temperaturach 1140°C i 1200°C (Fot.6.5 i 6.7).

6.3. Badanie wymywania pierwiastków z kruszywa keramzytowego

Postępowanie z odpadami niebezpiecznymi zawierającymi metale ciężkie stanowi duży problem gospodarczy i ekologiczny. Składowanie, bowiem takich odpadów wiąże się z możliwością niekontrolowanego wymywania substancji toksycznych do gleb, a w konsekwencji do wód podziemnych i powierzchniowych, co w oczywisty sposób zagraża środowisku naturalnemu. Jedną z metod unieszkodliwiania jest modyfikacja kruszywa keramzytowego odpadowymi dodatkami surowcowymi [81]. W niniejszej pracy odpadowym surowcem jest zużyty glaukonit po oczyszczeniu popłuczyn kąpielowych Wytwórni Sprzętu Komunikacyjnego „PZL Świdnik”.

Wyniki stężeń wymytego cynku w wyciągu wodnym oraz pozostałych pierwiastków (Al, B, Ba, Bi, Cu, Fe, K, Mg, Pb Mn) z kruszyw keramzytowych wypalonych w temperaturze 1140°C oraz 1200°C wykazały, że stężenia utrzymują się na poziomie poniżej wartości dopuszczalnych (Tabela 6.4 i 6.5).

Tabela 6.4. Stężenia wymytych pierwiastków z kruszyw keramzytowych wypalonych w temperaturze 1140°C oraz 1200°C

Rodzaj kruszywa	Zn	Al	B	Ba	Bi	Ca
M _{Gl} (1140) ₁₀	18,22	2,15	-	0,08	0,03	1,17
M _{Gl} (1200) ₁₀	20,84	3,71	0,01	0,08	0,02	1,47
M _{Gl} (1140) ₁₅	15,66	4,42	0,03	0,16	0,01	2,08
M _{Gl} (1200) ₁₅	20,00	4,14	0,02	0,18	0,02	1,68
M _{Gl} (1140) ₂₀	5,06	2,17	0,01	0,09	0,02	1,25
M _{Gl} (1200) ₂₀	31,53	3,07	0,01	0,070	0,02	1,48
M _{Gl} (1140) ₂₅	12,37	2,82	0,02	0,07	0,01	1,26
M _{Gl} (1200) ₂₅	17,58	3,72	0,02	0,06	0,02	1,30
M (1140)	17,34	1,11	-	0,05	-	1,42
M (1200)	21,50	1,76	-	0,05	0,01	1,39
M _{GlZn} (1140) ₁₀	24,53	4,18	0,02	0,19	0,02	2,56
M _{GlZn} (1200) ₁₀	24,11	3,18	0,01	0,09	0,02	1,32
M _{GlZn} (1140) ₁₅	29,49	4,2	0,03	0,14	0,02	2,16
M _{GlZn} (1200) ₁₅	36,13	3,45	0,01	0,07	0,02	1,36
M _{GlZn} (1140) ₂₀	15,92	2,16	0,01	0,11	0,03	1,12
M _{GlZn} (1200) ₂₀	37,13	2,93	0,02	0,06	0,02	1,29
M _{GlZn} (1140) ₂₅	20,77	2,52	0,02	0,1	0,02	1,26
M _{GlZn} (1200) ₂₅	34,89	2,74	0,01	0,05	0,02	1,08

Objaśnienia: M - sama glina, M_{Gl} - glina + glaukonit, M_{GlZn} - glina + zużyty glaukonit (10, 15, 20, 25%) - udział masowy czystego lub zużytego glaukonitu. Stężenie Zn(II) - µg/dm³, pozostałe pierwiastki w mg/dm³.

Tabela 6.5. Stężenia wymytych pierwiastków z kruszyw keramzytowych wypalonych w temperaturze 1140°C oraz 1200°C

Rodzaj kruszywa	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Pb
M _{Gl} (1140) ₁₀	0,01	0,5	2,85	0,56	0,01	0,28	0,04
M _{Gl} (1200) ₁₀	0,01	0,86	3,97	1,23	0,02	0,40	0,04
M _{Gl} (1140) ₁₅	0,01	1,08	7,89	1,60	0,03	0,72	0,03
M _{Gl} (1200) ₁₅	0,01	0,5	6,20	1,66	0,03	0,58	0,05
M _{Gl} (1140) ₂₀	-	0,17	4,74	0,74	0,02	0,32	0,01
M _{Gl} (1200) ₂₀	0,01	0,39	4,88	1,27	0,02	0,66	0,03
M _{Gl} (1140) ₂₅	0,01	0,5	5,62	1,07	0,02	0,33	0,02
M _{Gl} (1200) ₂₅	0,01	1,46	5,72	1,39	0,02	0,33	0,03
M (1140)	0,01	0,26	1,07	0,27	0,01	0,12	0,01
M (1200)	0,01	0,38	1,49	0,61	0,02	0,19	0,02
M _{GlZn} (1140) ₁₀	0,01	0,65	6,82	1,45	0,03	0,78	0,03
M _{GlZn} (1200) ₁₀	0,01	0,42	4,16	1,23	0,02	0,49	0,03
M _{GlZn} (1140) ₁₅	0,01	0,62	8,41	1,58	0,03	0,85	0,04
M _{GlZn} (1200) ₁₅	0,01	0,67	4,9	1,3	0,02	0,53	0,04
M _{GlZn} (1140) ₂₀	0,01	0,46	4	0,71	0,01	0,39	0,03
M _{GlZn} (1200) ₂₀	0,01	0,67	5,75	1,33	0,02	0,45	0,03
M _{GlZn} (1140) ₂₅	0,01	0,58	6,03	1	0,02	0,42	0,04
M _{GlZn} (1200) ₂₅	0,01	0,96	4,99	1	0,02	0,29	0,04

Objaśnienia: M - sama glina, M_{Gl}- glina + glaukonit, M_{GlZn} - glina + zużyty glaukonit (10, 15, 20, 25%) - udział masowy czystego lub zużytego glaukonitu. Stężenie Zn(II) - $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, pozostałe pierwiastki w mg/dm^3 .

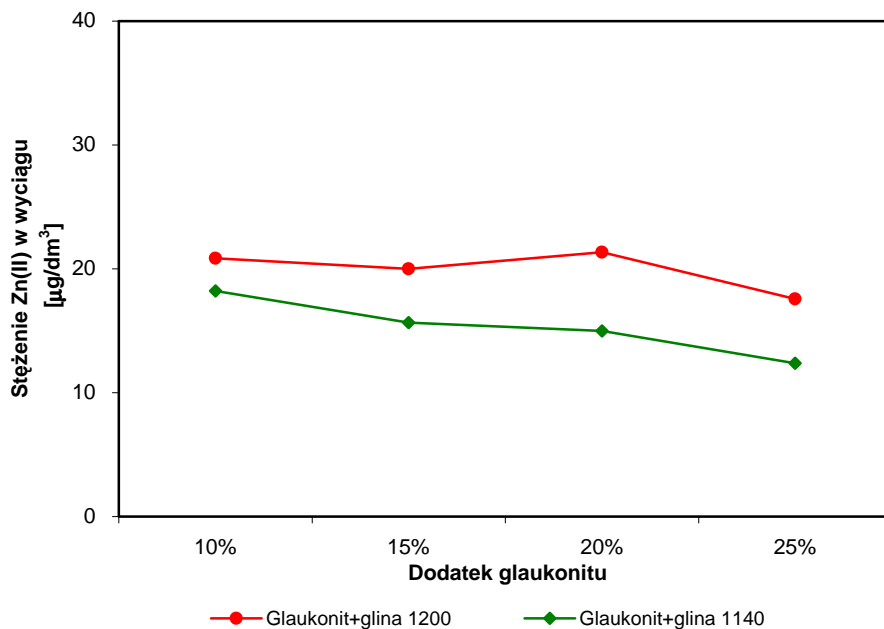
Stężenia cynku w wyciągu wodnym w zależności od udziału masowego zużytego złoża przedstawiono na rysunkach 6.2 i 6.3.

Po oczyszczeniu popłuczyn kąpielowych zanieczyszczone złożo glaukonitowe uwalnia cynk w ilości 2813 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, co zdecydowanie przewyższa wartości dopuszczalnych stężeń możliwych przy odprowadzaniu ścieków do wód lub do gruntu [43].

Testy wymywania pierwiastków z próbek kruszywa keramzytowego na bazie gliny i glaukonitu oraz gliny i zużytego glaukonitu o zmiennym udziale masowym wskazują na bardzo niską mobilność jonów cynku.

Zawartość cynku w wyciągu wodnym po zestaleniu w wypalonym keramzycie wynosi 24 - 34 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Stężenie cynku w wyciągu wodnym po procesie wymywania z keramzytu na bazie gliny i czystego glaukonitu (10%, 15%, 20%, 25%) wypalonego w temp. 1140°C jest niewielkie i wynosi od 12,37 - 18,22 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Stężenie cynku w wyciągu wodnym po procesie wymywania z keram-

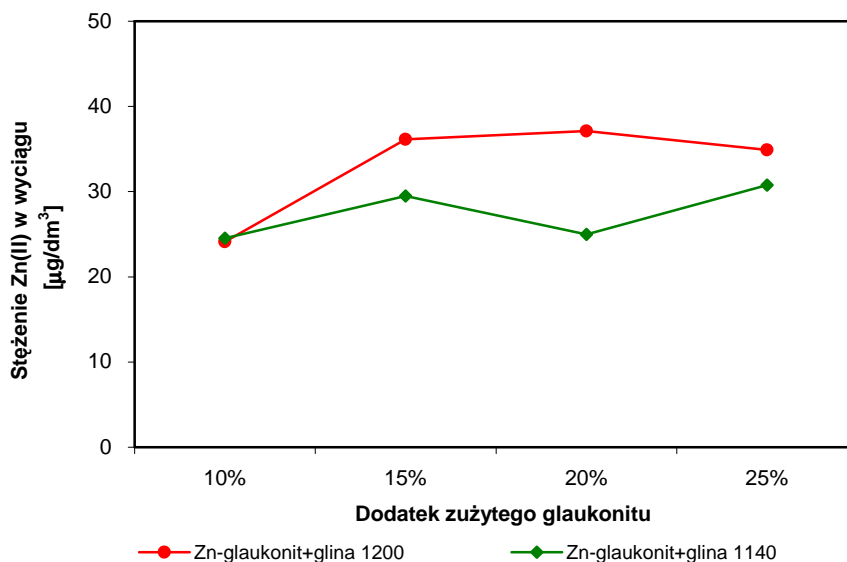
zytu o takim samym składzie surowcowym, ale wypalone w temperaturze 1200°C są nieco wyższe, czyli od 17,58 - 21,34 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Rys. 6.2).



Rysunek 6.2. Zależność stężenia wyciągu Zn(II) z kruszywa keramzytowego od ilości czystego glaukonitu i gliny (1140°C, 1200°C – temp. wypalania)

Wyniki wskazują, że im wyższa temperatura wypalania tym większa ilość cynku w wyciągu wodnym. Różnice te prawdopodobnie wynikają z błędów analitycznych, gdyż stężenia cynku w wyciągach wodnych są bardzo niskie.

Stężenie cynku w wyciągu wodnym wyciągniętego z keramzytu na bazie gliny z dodatkiem zużytego glaukonitu wypalonego w temperaturze 1140°C wynosi od 25,92 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ do 29,49 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, natomiast wypalonego w temperaturze 1200°C wynosi 24,11 - 37,13 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Rys.6.3).



Rysunek 6.3. Zależność stężenia wymytego Zn(II) z kruszywa keramzytowego od ilości zużytego glaukonitu i gliny (1140°C, 1200°C – temp. wypalania)

Ilość cynku w wyciągach wodnych uzależniona jest także od jego obecności w glinie, którą wykorzystano do produkcji kruszywa. Stężenie cynku w wyciągach wodnych wymytego z gliny i wypalanej w temperaturze 1140°C oraz 1200°C wynosi odpowiednio 17,34 oraz 21,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Stężenia wymytego cynku oraz pozostałych pierwiastków są zdecydowanie niższe od stężenia dopuszczalnego, możliwego przy odprowadzaniu ścieków do wód lub do gruntu.

Zmienna ilość zużytego glaukonitu 10, 15, 20 i 25% w kruszywie nie powoduje istotnych zmian stężeń wyługowanego cynku i utrzymuje się na zbliżonym poziomie.

6.4. Obliczenia projektowe

Wyznaczenie objętości złoża glaukonitowego do oczyszczenia popłuczyn kąpielowych z Wytwórni Sprzętu Komunikacyjnego „PZL Świdnik”.

Ze względu na wcześniejsze obliczenia ustalono, że punktowi przebiccia złoża glaukonitowego odpowiada 90 objętości złożowych. Założony cykl pracy złoża wynosi 7 dób. Złoże glaukonitowe (wysokość 10 cm) do oczyszczenia popłuczyn kąpielowych o całkowitej pojemności wymiennej $\text{CEC} = 0,17 \text{ mval/g}$

umieszczono w kolumnie szklanej o średnicy 10 mm. Objętość złoża wynosi 7,8 cm³.

W wodach popłuczynnych zawarte są jony cynku w ilości:

$$S_{Zn}=48 \text{ [mg/dm}^3\text{]} = 1,47 \text{ [mval/dm}^3\text{]}$$

Ilość popłuczyn odprowadzanych z zakładu wynosi:

$$Q_d = 0,42 \text{ [m}^3\text{/d]}$$

zatem ładunek cynku w ścieku wynosi:

$$L_{Zn} = Q_{d\text{sr}} \cdot S_{Zn} \cdot 10^{-3} \text{ [kg/d]}$$

$$L_{Zn} = 0,42 \text{ [m}^3\text{/d]} \cdot 48 \text{ [mg/dm}^3\text{]} \cdot 10^{-3} = 0,002 \text{ [kg/d]}$$

Objętość złoża glaukonitowego do oczyszczenia popłuczyn wyznaczono na podstawie wzoru:

$$V_{kat} = \frac{S_{Zn} \cdot Q_{kd} \cdot t_p}{A_d \cdot 1000}$$

gdzie:

t_p – założony cykl pracy złoża glaukonitowego, przyjęto $t_p = 7$ dób
 A_d – robocza zdolność wymienna, przyjęto $A_d = 0,129 \text{ mval/dm}^3$

Natężenie przepływu popłuczyn przez złożo wynosi:

$$Q_{h\text{sr}} = \frac{Q_d}{24} = \frac{0,42}{24} = 0,018 \text{ [m}^3\text{/h]}$$

Zatem objętość złoża jonitowego wynosi:

$$V_{kat} = \frac{1,47 \cdot 0,018 \cdot 7 \cdot 24}{0,129 \cdot 1000} = 0,035 \text{ [m}^3\text{]}$$

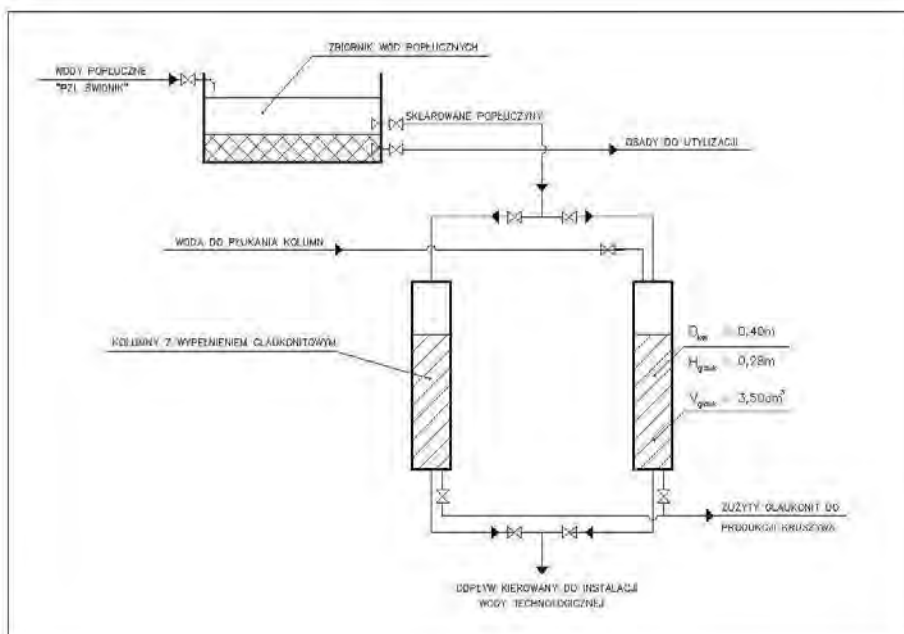
Do dalszych obliczeń przyjęto $V_{kat} = 0,035 \text{ m}^3$.

Po podstawieniu wartości otrzymano średnicę wymiennika $D = 0,40 \text{ m}$ oraz wysokość złoża jonitowego $h = 0,28 \text{ m}$.

Układ kolumn z wypełnieniem glaukonitowym połączonych równolegle i pracujących naprzemiennie przedstawiono na schemacie (Rys. 6.4).

Sklarowane popłuczyny ze zbiornika wód popłuczynnych kierowane są do kolumny 1. Po wyczerpaniu roboczej pojemności wymiennej glaukonitu w kolum-

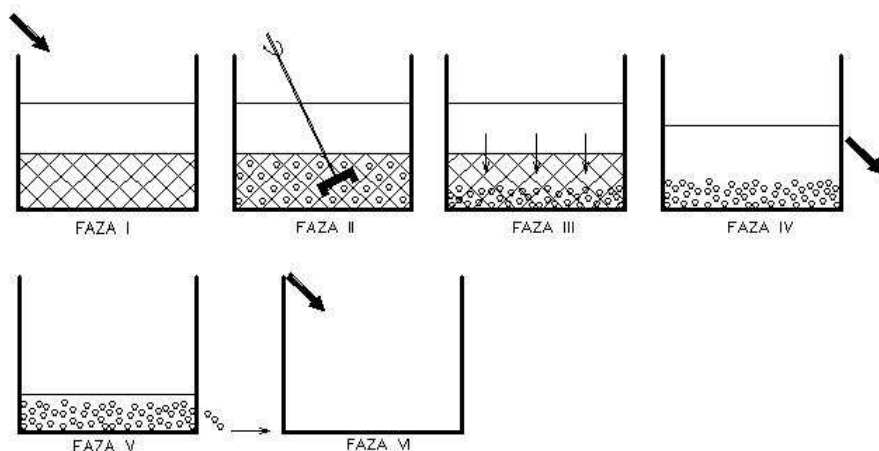
nie 1 i wyłączeniu jej z pracy, dopływ do kolumny jest odcinany zasuwą i kierowany do kolumny 2 - pozostającej w fazie pracy. W tym czasie z kolumny 1 zużyty glaukonit jest usuwany i kierowany do utylizacji, następnie kolumnę należy przepłukać wodą, wprowadzić nową objętość glaukonitu i ponownie przepłukać. Tak przygotowana kolumna gotowa jest na przyjęcie kolejnych porcji roztworu zasilającego (popłuczyny). Odpływ (oczyszczone popłuczyny) kierowany jest do instalacji wody technologicznej.



Rysunek 6.4. Schemat oczyszczania popłuczyn kąpielowych w układzie przepływowym

Rozdrobniony glaukonit do frakcji pyłastej także można zastosować do oczyszczenia popłuczyn w układzie porcjowym (statycznym). Schemat oczyszczenia popłuczyn w reaktorze cyklicznym (porcjowym) przedstawiono na rysunku 6.5.

- Faza I - wprowadzenie popłuczyn do reaktora,
- Faza II - wytrząsanie popłuczyn z glaukonitem,
- Faza III - klarowanie popłuczyn, sedimentacja glaukonitu,
- Faza IV - spust sklarowanych popłuczyn (dekantacja),
- Faza V - odprowadzanie zużytego glaukonitu,
- Faza VI - wprowadzanie świeżego glaukonitu.



Rysunek 6.5. Schemat oczyszczania popłuczyn kapielowych w układzie porcjowym

Do reaktora wypełnionego glaukonitem wprowadza się popłuczyny kapielowe, które następnie wytrząsa się. Po wymieszaniu glaukonitu ze ściekiem zachodzi klarowanie popłuczyn i sedimentacja glaukonitu, która przebiega natychmiastowo (10 sek.), o czym świadczą badania osadzania minerału przeprowadzone w leju Imhoffa. Po sedimentacji glaukonitu należy wykonać dekantację sklarowanych popłuczyn, a zużyte złożo odprowadzić do utylizacji.

7. Wnioski

Założone przed podjęciem pracy cele zostały osiągnięte. Z przeprowadzonych badań wynika, że glaukonit jest skutecznym minerałem do oczyszczaniu roztworów zawierających śladowe ilości metali ciężkich dzięki zdolnościom jonowymiennym. Metoda ta, choć jest procesem znanym i skutecznym, rzadko znajduje zastosowanie w skali przemysłowej. Przyczyna tkwi w wysokich kosztach sorbentów niewspółmiernych do efektów ekonomicznych oczyszczania. Nadzieją na zmianę tej sytuacji jest znalezienie taniego materiału, którego cena byłaby na tyle niska, aby niepotrzebna była jego regeneracja, a sam zużyty sorbent nie będzie uciążliwy dla otoczenia. Takim materiałem wydaje się być glaukonit, którego forma występowania sprawia, że pozyskanie koncentratu mineralnego jest tanie i opłacalne. Ponadto glaukonit może być po wykorzystaniu utylizowany jako pełnowartościowy produkt budowlany, a tym samym jest przyjazny dla otoczenia.

WNIOSKI BADAWCZE

1. Glaukonit jest skutecznym minerałem do uzdatniania wody i oczyszczania roztworów zawierających śladowe ilości metali ciężkich. Na efektywność usuwania metali ciężkich mają wpływ stężenie początkowe roztworów metali ciężkich oraz ich pH, czas kontaktu roztworów z minerałem oraz stężenie jonów konkurencyjnych.
2. Przy usuwaniu metali ciężkich z roztworów o stężeniu $0,169 \text{ mval/dm}^3$ stężenie jonów Cd(II) w fazie glaukonitu wynosi $0,0133 \text{ mval/g}$, jonów Pb(II) - $0,0159 \text{ mval/g}$, jonów Cu(II) - $0,0169 \text{ mval/g}$, jonów Zn(II) - $0,017$. Przy najwyższym stężeniu początkowym roztworów metali ciężkich - $1,69 \text{ mval/dm}^3$ stężenie jonów Cd(II) w fazie glaukonitu wynosi $0,054 \text{ mval/g}$, jonów Pb(II) - $0,066 \text{ mval/g}$, natomiast jonów Zn(II) - $0,071$ Cu(II), zaś jonów Cu(II) - $0,073 \text{ mval/g}$ minerału.
3. Dłuższy czasu kontaktu roztworów metali ciężkich z glaukonitem powoduje zwiększenie efektywności usuwania metali. Optymalny czas kontaktu na osiągnięcie stanu równowagi jest taki sam dla wszystkich metali i wynosi 80 minut. W tym czasie stężenie jonów ołowiu w fazie glaukonitu wynosi $0,0343 \text{ mval/g}$ minerału, Cd(II) - $0,0432$, Zn(II) - $0,0583 \text{ mval/g}$, Cu(II) - $0,0662 \text{ mval/g}$.
4. Zwiększenie stężenia jonów konkurencyjnych w roztworach metali ciężkich przyczynia się do spadku efektywności usuwania metali przez glaukonit. Wzrost pH roztworów zawierających metale ciężkie oraz jony konkurencyjne (Na^+ , H^+) powoduje wzrost efektywności usuwania metali przez glaukonit. W roztworach metali o pH = 2, pH = 4, pH = 6 i stężeniu elektrolitu NaClO_4

równym 0,05 M następuje znaczne obniżenie pojemności wymiennej w porównaniu do roztworów bez udziału elektrolitu.

5. Efektywność usuwania metali ciężkich rośnie wraz ze wzrostem pH roztworów wyjściowych metali. Przedziały pH, gdzie jedynym mechanizmem unieruchamiania metali ciężkich jest wymiana jonowa dla Cd(II), Cu(II), Zn(II) i Pb(II) są odpowiednio: 2,1 - 7,2; 2,0 - 5,6; 2,0 - 6,8 i 2,0 - 7,4. Powyżej tych zakresów zachodzi wytrącanie się wodorotlenków metali.

6. Złoża zawierające glaukonit i kwarc w punkcie przebiecia oczyszczają największe objętości złożowe monokationowego roztworu ołowiu a najmniejsze objętości złożowe monokationowego roztworu miedzi.

7. Szereg selektywności metali ciężkich przy usuwaniu metali z roztworów polikationowych układa się wg kolejności: Cd(II)<Zn(II)<Cu(II)<Pb(II).

WNIOSKI APLIKACYJNE

1. Czas kontaktu wody wodociągowej zawierającej śladowe ilości ołowiu z glaukonitem, 5 minut, pozwala na skuteczne jego usunięcie i możliwość wykorzystania wody w celach konsumpcyjnych.

2. W warunkach statycznych oczyszczania popłuczyn kąpielowych po czasie kontaktu 3600 minut, glaukonit skutecznie usuwa jony cynku do poziomu dopuszczalnego dla ścieków odprowadzanych do wód lub do gruntu. Sproszkowanie glaukonitu powoduje skrócenie czasu usuwania jonów cynku do 2880 minut.

3. W warunkach dynamicznych glaukonit skutecznie usuwa jony cynku z popłuczyn kąpielowych. Do punktu przebiecia oczyszcza 90 objętości złożowych popłuczyn i usuwa 0,129 mval jonów cynku. Oczyszczone popłuczyny można odprowadzać do wód i do gruntu lub mogą być zawracane do ponownego użycia.

4. Zużyty glaukonit po oczyszczeniu popłuczyn można stosować jako dodatek do masy surowcowej w produkcji kruszywa keramzytowego. Zastosowany odpad w kruszywie korzystnie wpływa na teksturę spieku podwyższając jego porowatość i przyczyniając się do wytworzenia szklistej błony na powierzchni granul, co jest pożądaną cechą kruszywa budowlanego.

8. Literatura

1. Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., Mentasti E., Adsorption of heavy metals on Na – montmorillonite: effect of pH and organic substances, *Water Research*, 2003, 37, s. 1619 – 1627.
2. Ahn K. H., Song K. G., Cha H. Y., Yeom I. T., Removal of ions in nickel electroplating rinse water using low – pressure nanofiltration, *Desalination* 1999, 122, s. 77 – 84.
3. Ajmal M., Rao R. A. K., Anwar S., Ahmad J. Ahmad R., Adsorption studiem on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater, *Bioresource of Technology*, 2003, 86, s. 147 -149.
4. Aliane A., Bounatiro N., Cherif A. T., Akretche D. E., Removal of chromium from aqueous solution by complexation – ultrafiltration using a water – soluble macroligand, *Water Research*, 2001, 35, (9), s. 2320 – 2326.
5. Álvarez – Ayuso E., García – Sánchez A., Querol X., Purification of metal elektroplating wastewaters using zeolites, *Water Research*, 2003, 37, (20), s. 4855 – 4862.
6. Andrus M. E., A review of metal precipitation chemicals for metal – finishing applications, *Metal Finishing*, 2000, 98, (11), s. 20 – 23.
7. Angore M. J., Johnson B. B., Wells J. D., The influence of Temperature on the Adsorption of Cadmium (II) and Cobalt (II) on Kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 204, s. 93- 103.
8. Anielak M. A., *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
9. Annadurai A., Juang R. s., Lee D. J., Adsorption of heavy metals fro water using banana and orange peels, *Water Science of Technology*, 2002, 47 (1), s. 185 – 190.
10. Apolinarski M., Bartkiewicz B., Perchuć M., Pietraszek P., Wąsowski J. P., *Wybrane procesy z technologii wody i ścieków, ćwiczenia laboratoryjne*, Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1983.
11. Ayoub G. M., Semerjian L., Acra A., Fadel M. El, Koopman B., Heavy metals removal by coagulation with seawater liquid bitter, *Journal of Environmental Engineering*, 2001, 127, (3), s. 196 – 202.
12. Babel S., Kurniawan T. A., A research study on Cr(VI) removal from contaminated wastewater using natural zeolite, *Journal Ion Exchange*, 2003b, 14, s. 289 – 292.
13. Balaž P., *Mechanical activation in process of extractive metallurgy*, Veda, Bratislava 1997.
14. Bansode R. r., Losso N. J. Marshal W. E., Rao R. M., Portier R. J., Adsorption of heavy metals ions by pecan shell - based granular activated carbons, *Bioresource of Technology*, 2003, 89, s. 115 – 119.

15. Bartkiewicz B., Oczyszczanie ścieków przemysłowych, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2006.
16. Bau M., Alexander B., Chesley J. T., Dulski P., Brantley L. S., Mineral dissolution in the Cape Cod aquifer, Massachusetts USA: I Reaction stoichiometry and impact of accessory feldspar and glauconite on strontium isotopes, solute concentrations, and REY distribution, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68, s. 1199 – 1216.
17. Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K., Techniki membranowe w ochronie środowiska, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.
18. Bohdziewicz J., Bodzek M., Wasik E., The application of reverse osmosis and nanofiltration to the removal of nitrates from groundwater, *Desalination*, 1999, s. 121, 139 – 147.
19. Bolewski A., Manecki A., Mineralogia szczegółowa, Wydawnictwo PAE, Warszawa 1993.
20. Bruggen B., Vandecasteele C., Distillation vs. membrane filtration: overview of process evolutions in seawater desalination, *Desalination*, 2002, 143, s. 207 – 218.
21. Buraczyński J., Wojtanowicz J., Objasnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski, Arkusz Orzechów Nowy, Warszawa 1981.
22. Burst J. F., Mineral Heterogeneity in “Glauconite” Pellets, *American Mineralogy*, 1958, 43, s. 481- 497.
23. Chadra S., Berntsson L., Lightweight Aggregate Concrete, Noyes Publications/William Andrew, Norwich, New York 2003.
24. Chang J., Hong J., Bio-sorption of mercury by the inactivated cells of *Pseudomonas aeruginosa*” PU 21 (Rip 64). *Biotechnology Bioengineering*, 1994, 44, s. 999-1006.
25. Chang J.S., Law R., Chang C.C., Bio-sorption of lead , copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas putida*”PU 21. *Water Research*, 1997, 67 s. 822 – 827.
26. Chen G. H., Electrochemicals technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, 2004, 38, (1), s. 11 – 41.
27. Choi H., Zhang K., Dionysiou D. D., Oerther D. B., sorial G. A., Effect of permeate flux and tangential flow on membrane fouling for wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, 2005, 45, s. 68 – 78.
28. Chu K. H., Improved fixed bed models for metal biosorption, *Chemical Engineering Journal*, 2004, 97, s. 233 – 239.
29. Ciczyszwił G. W., Andronikaszwili T. G., Kirow G. N., Filizowa Ł. D., Zeolity naturalne, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa 1985.
30. Cimbalnikova A., Chemical Variability and Structural Heterogeneity of Glauconites, *American Mineralogy*, 1971, 56, no 7-8, s. 1385- 1392.

31. Comba P.G., Removal of arsenic from process and wastewater solutions, M. S. Thesis, Montana College of Mineral Science and Technology, Butte, Montana 1987.
32. Coombs D. S., European Journal of Mineralogy, Recommended nomenclature of zeolite minerale, Raport of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names, 1998, 10, s. 1037 – 1081.
33. Coppin F., Berger G., Bauer A., Castet S., Loubet M., Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite, Chemical Geology, 2002, 182, s. 57 – 68.
34. Cywiński B., Gdula S., Kempa E., Kurbiel J., Płoszański H., Oczyszczanie ścieków 1, Oczyszczanie mechaniczne i chemiczne, 1983.
35. Dakiky M., Khamis M., Manassra A., Mer'eb M., Selective adsorption of Cr(VI) in industrial wastewater using low – cost abundantly available adsorption, Advances in Environmental Research, 2002, 6, s. 533 – 540.
36. Derkowski A., Franus W., Waniak-Nowicka H., Czimerova A., Textural properties vs.CEC and EGME retention of NA-X zeolite prepared from fly ash at room temperature, International Journal of Mineral Processing, 2007, 82, s. 57-68.
37. Dojlido J. R., Chemia wód powierzchniowych, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Warszawa 1995.
38. Dudzińska M. R., Przewodnik po nomenklaturze chemicznej, Lublin 2006.
39. Dudzińska M., R., Clifford D. A., Anion exchange studies of lead – EDTA complexes, Reactive Polymers, 1991/1992, 16, s. 71 – 80.
40. Dylewski R., Metody elektrochemiczne w inżynierii środowiska, Skrypty Uczelniane, nr 1948, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej 1995.
41. Dz.U. nr 129, poz. 1108 - Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 20 lipca 2002 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych.
42. Dz.U. nr 72, poz.747 - Ustawa z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków.
43. Dz. U. nr 137, poz. 984, Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.
44. Dz. U. nr 61 poz.417, Rozporządzenie ministra zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
45. Erdem E., Karapinar N., Donat R., The removal of heavy metals cation by natural zeolites, Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 280, s. 309- 314.

46. Fonseca, G. M. de Oliveira M., Arakaki L. N. H., Espinola J. G. P., Airoidi C., *Natura vermiculite as an exchanger support for cations in aqueous solution*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 285, s. 50- 55.
47. Franus M., Franus W., Nowacki T., Krzowski Z., *Właściwości sorpcyjne minerałów ilastych wydzielonych z osadów piaszczystych okolic Lubartowa*, In: *Materiały konferencyjne, AQUA Poznań 2005*.
48. Franus W., Klinik J., Franus M., *Mineralogical characteristic and textural properties of acid - activated glauconite*, *Mineralogia Polonica*, 2004, 35/2, s. 53 – 62.
49. Galos K., Wyszomirski P., *Przetwórstwo termiczne surowców ilastych, Surowce mineralne Polski, Surowce skalne, Surowce ilaste*, Kraków, Wydawnictwo Sigmie PAN, 2004, s. 307 – 326.
50. García-Sánchez A., Alastuey A., Querol X., *Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils*, *The Science of the Total Environment*, 1999, 242, s. 179- 188.
51. Gazda L., Franus M., Franus W., Krzowski Z., *Mineralogical and crystallochemical characteristic of glauconite from Gawłówka (Lublin Upland, Poland)*, *Mineralia Slovaca*, 2001, 33/2, s.45 – 50.
52. Gazda L., Karaś S., *Trzeciorzędowe piaski kwarcowe Niziny Lubartowskiej*. *Prace naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej*, 2002, nr 97, s. 123-134.
53. Gierak A., Leboda R., *Sorpcja wybranych metali ciężkich na węglu aktywnym*, *Ochrona Środowiska*, 2001, 1 (80), s. 9 -14.
54. Gillman G. P., *A proposed method for measurement of exchange properties of highly weathered soils*, *Australian Journal of Soil Research*, 1979, 17, s. 129-139.
55. Gołąb Z., Głubiak M., *Akumulacja ołowiu i uranu w komórkach wybranych mikroorganizmów*, *Substancje Toksyczne w Środowisku*, 1991, 1 s. 125 – 128.
56. Gomółka B., Gomółka E., *Technologia wód przemysłowych z ćwiczeniami*, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1994.
57. Griffioen J., *Potassium adsorption ratios as an indicator for the fate of agricultural potassium in groundwater*, *Journal of Hydrology*, 2001, 254, s. 244- 254.
58. Grim R. E., *Still very useful if you are also familiar with more recent work*, *Clay Mineralogy: McGraw – Hill*, New York 1953.
59. Hao O.J., Tsai C.M., Huang C.P., *The removal of metals and ammonium by natural glauconite*, *Environmental International*, 1987, no 2, s. 203 – 212.
60. Harrison R., Laxen D. P .H., *Lead pollution. Causes and Control*, Chapman and Hall, London 1981.
61. Huang A. K., Fjeld S., *A floating concrete hull made of lightweight aggregate concrete*, *Engineering Structures*, 1996, 11, no 18, s. 831 – 836.

62. Hupfer M. E., Metal finishing and brass mill wastes, *Sewage & Industr. Wastes*, 1957, 29, s. 45 – 53.
63. Ingaraj B., Sulochana N., Carbonised jackfruit peel as an adsorbent for the removal of Cd(II) from aqueous solution, *Bioresource of Technology*, 2004, 94 (1), s. 49 – 52.
64. Inglezakis V. J., Loizidou M. D., Grigoropoulou H. P., Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite, *Water Research*, 2002, 36, s. 2784- 2792.
65. Inglezakis V. J., Loizidou M. D., Grigoropoulou H. P., Ion exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , and Cr^{3+} on natural clinoptilolite selectivity determination and influence of acidity on metal uptake, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 261, s. 49 – 54.
66. Jüttner K., Gall U., Schmieder H., Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry, *Electrochimica Acta*, 2000, 45, s. 2575 – 2594.
67. Kabata – Pendias A., Pendias H., *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999.
68. Keane M. A., The removal of copper and nickel from aqueous solution using Y zeolite ion exchangers, *Colloid Surface A*, 1998, 138, s. 11 – 20.
69. Kłapyta Z., Właściwości powierzchniowe sorbentów mineralnych, in: *Sorbenty Mineralne Polski*, Kraków, Uczelniane Wydawnictwa Naukowe – Dydaktyczne, 2008, s.77 – 86.
70. Kobyła M., Removal of Cr(VI) from aqueous solutions from adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies, *Bioresource of Technology*, 2004, 91, s. 317 – 321.
71. Konta J. Clay and man: Clay Raw materials in the service of man, *Applied Clay Science*, 1995, 10, s. 275 – 335.
72. Kowal A. P., Świdorska-Bróz M., *Oczyszczanie wody*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1996.
73. Koziorowski B., *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, Wydawnictwo Naukowe - Techniczne, Warszawa 1980.
74. Krzowski Z., Tertiary glauconitic formations on the Lublin Upland in the light of the isotopic geochronology of glauconite (in Polish), *Prace Naukowe PL*, 231, Lublin 1993.
75. Krzowski Z., Radiometric dating of Tertiary glauconite – bearing formations in the northeastern part of the Lublin Upland, Poland, *Acta Geologica Hungarica*, 2000, 42/4, s. 451 – 470.
76. Kurniawan T. A., Babel S., A research study on Cr(VI) removal from contaminated wastewater using low – cost adsorbents and commercial activated carbon, in: *Proceedings of the 2nd International Conference on Energy Technology Towards a Clean Environment (RCETE)*, Phuket, Thailand, 12 – 14 February, 2003, s. 1110 – 1117.

77. Kurniawan T. A., Chan G. Y. S., Lo Wai-hung, Babel S., Comparison of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals, *Science of the Total Environment*, 2006a, 366, s. 409–426.
78. Kurniawan T. A., Chan G. Y. S., Lo Wai-hung, Babel S., Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal* 2006b, 118, s. 83–98.
79. Kuusik R., Viisimaa L., A new dual coagulant for water purification, *Water Research* 1999, 33/9, s. 2075 – 2082.
80. Lach J. Ociepa E., Usowanie z wody chromu trójwartościowego na węglach aktywnych, in: *Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka*, Częstochowa, Wydawnictwo Politechnika, 2003, 165, s. 25 – 38.
81. Latosińska J., Żygadło M., Modyfikacja cech kruszywa keramzytowego odpadowym dodatkiem surowcowym in: *Materiały V Konferencji Ceramicznej*, *Ceramics*, 2005, 91/2.
82. Layva-Ramos R., Jacome L. A. B., Barron J. M., Rubio L. F., Coronado R. M. G., Adsorption of zinc(II) from an aqueous solution onto activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 2002, B90, s. 27-38.
83. Li Y. J., Zeng X. P., Liu Y. F., Yan S. S., Hu Z. H., Ya – Ming, Study on the treatment of copper – electroplating wastewater by chemical trapping and flocculation, *Separation and Purification Technology*, 2003, 31, s. 91 – 95.
84. Liebmann H, *Handbuch der Frischwasser und Abwasserbiologie*, Oldenbourg, München, t. II, 1958.
85. Liszkowski J., *Objaśnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski*, Arkusz Ostrów Lubelski, Warszawa 1979.
86. Low K. S., Lee C. K., Liew S. C., Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain, *Process Biochemistry*, 2000, 36, s. 59 – 64.
87. Łebkowska M., Karwowska E., *Monografie seria: Wodociągi i Kanalizacja nr 10, Usuwanie metali ciężkich ze ścieków przemysłowych i z osadów ściekowych*, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Warszawa 2003.
88. Łomotowski J., Szpindor A., *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*, Arkady, Warszawa 2002.
89. Łozińska-Stepień H., Rytel A., Soliński P., *Objaśnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski*, Arkusz Lubartów, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1985.
90. Madaeni S. S., Mansourpanah Y., COD removal from concentrated wastewater using membranes, *Filtration and Separation*, 2003, 40, s. 40 - 46.
91. Manghnani M.H., Hower J., Glauconites: cation exchange capacities and infrared spectra, *American Mineralogy*, 1964, 49, no 5,6, s. 586 – 598.

92. McRae S.G., Lambert J.L.M., A Study of Some Glauconites from Cretaceous and Tertiary Formations in South-East England, *Clay Minerals*, 1968, 7, no 4, s. 431- 440.
93. Medvidović Vukojević N., Perić J., Trgo M., Column performance in lead removal from aqueous solutions by fixed bed of natural zeolite – clinoptilolite, *Separation and Purification Technology*, 2006, vol. 49, s. 237 – 244.
94. Meinck F., Stoof H., Kohlschütter H., *Ścieki przemysłowe*, Arkady, Warszawa 1975.
95. Meunier N., Laroulandie J., Blais J. F., Tyagi R. D., Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions, *Bioresource of Technology*, 2003, 90, (3), s. 255 – 263.
96. Michaels A. S., Simplified method of interpreting kinetic data in fluid bed ion exchange, *Industry Engineering Chemistry*, 1952, vol. 44, s. 1922.
97. Mohammad A. W., Othaman R., Hilal N., Potential use of nanofiltration membranes in treatment of industrial wastewater from Ni – P electroless plating, *Desalination*, 2004, 168, s. 241 – 252.
98. Moore D. M., Reynolds R. C., *X- RAY Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, Second Edition, Oxford University Press, 1997.
99. Moore J., Ramamoorthy J., *Heavy metals in Natural Waters*, Springer – Verlag, Berlin 1984.
100. Matoro S., Kolnenkov V., Murashko L., The perspectives of Belarussian glauconites usage as natural sorbents for environmental protection, *XXIII Międzynarodowe Sympozjum im. B. Krzysztofika AQUA*, 2002, 48, s.125 – 132.
101. Nareńska A., Adamczak P., *Mikrofiltracja, Membrany i Membranowe Techniki Rozdziału*, Praca zbiorowa, Toruń 1997.
102. Nawrocki J., Biłozor S., *Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne*, Praca zbiorowa, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
103. Nebera V. P., Oo S. K. N., Biosorption of metals from geotechnology solutions, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2007, 41, s. 251- 258.
104. Netzer A., Hughes D. E., Adsorption of copper, lead, and cobalt by activated carbon, *Water Research*, 1984, 18, (8), s. 927 – 933.
105. Newman A. C. D., Brown G., *Chemistry of Clays and Clay Minerals*, in: *Mineralogical Society*, 1987, London, s. 1 – 128.
106. Odin G.S., Matter A., De glauconarium origine, *Sedimentology*, 1981, 28, s. 611-641.
107. Ostrowski M., Skłodowska A., *Małe bakterie, wielka miedź*, Sci - ART, Warszawa 1996.
108. Ouki S. K., Kavannagh M., Performance of natural zeolite for the treatment of mixed metal- contaminated effluents, *Waste Management & Research*, 1997, 15, s. 383-394.

109. Parron C., Amouric M., TEM and microchemical study of the glauconitization process, The Sixth Meeting of the European Clay Groups, Seville, Spain, Summaries- Proceeding, 1987, s. 427 – 428.
110. Pavlyukevich Yu. G., Levitskii I. A., Gailevich S. A., Glauconite materials from Belarus and their application prospects, Glass and Ceramics, 2005, no 6, s. 7 – 9.
111. Pawłowski L., Wasąg H., Application of Fibrous Ion Exchangers for Recycling in Plating Operation, in: Chemistry for Protection of the Environment, IX International Conference, Aleksandria, Egipt 1993.
112. Pawłowski L., Wasąg H., Siek A., Ocena przydatności jonitów włóknistych w oczyszczaniu ścieków chromowych, in: Chemia w ochronie środowiska, II Ogólnopolska Konferencja, Lublin, Politechnika Lubelska, 1993, s. 131 – 139.
113. Pawłowski L., Hefty J. M., Dobór i kontrola jonitów w przemysłowych procesach oczyszczania wody i ścieków, in: Nowa Technika w Inżynierii Sanitarnej, Wodociągi i Kanalizacja, 1982, nr 15, Arkady, Warszawa, s. 159–204.
114. Pawłowski L., Hefty J., Metody jonitowe w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu ścieków, Nowa Technika w Inżynierii Sanitarnej, Wodociągi i Kanalizacja, 1978, Arkady, Warszawa.
115. Pawłowski L., Klepacka B., Zaleski R., A new ion exchange method for recovering highly concentrated solutions of chromates from plating effluents, Nuclear and Chemical waste Management, 1981, vol. 2, s. 43 – 51.
116. Perić J., Trgo M., Vukojević Medvidović, Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite – a comparison of adsorption isotherms, Water Research, 2004, 38, (7),s. 893 – 899.
117. Petrus R., Warchoń J., Usuwanie metali ciężkich z roztworów wodnych na naturalnych zeolitach. Badania równowagi. Chemia i Inżynieria Środowiska, 2000, t. 7, nr 7, s. 763 – 772.
118. Pitcher S. K., Slade R. C. T., Ward N. J., Heavy metal removal from motorway using zeolite, Science of the Total Environment, 2004, 334 – 335, s. 161-166.
119. PN-75/B- 04481 Grunty budowlane. Badania próbek gruntu. Metoda piknometryczna.
120. PN-80-C-04532 Oznaczanie gęstości nasypowej.
121. PN-EN 933-1 Badania geometrycznych właściwości kruszyw. Oznaczanie składu ziarnowego. Metoda przesiewania.
122. Rankers R. H., Hohberg I., Leaching tests for concrete containing fly ash – evolution and mechanism, Waste Material in Construction, 1991, Elsevier s. 56-69.
123. Rengaraj S., Joo C. K., Kim Y. H. Yi J. H., Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange res-

- ins: 1200H, 1500H, and IRN97H, *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 102, (2/3), s. 257 – 275.
124. Rengaraj S., Yeon K. H., Moon S. H., Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins, *Journal of Hazardous Material*, 2001, B87, s. 273 – 287.
 125. Reutenbach R., *Procesy membranowe*, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa 1996.
 126. Ringqvist L., Holmgren A., Öborn I., Poorly humified peat as adsorbent for metals in wastewater, *Water Research*, 2002, 36, s. 2394 – 2404.
 127. Rubio J. Tessele F. Removal of heavy metals by adsorptive particulate flotation, *Minerals Engineering*, 1997, 10 (7), s. 671 – 679.
 128. Sablani S. S., Goosen M. F. A., Al – Belushi R., Wilf M., Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review, *Desalination*, 2001, 141, s. 269 – 289.
 129. Sapari N., Idris A., Hisham N., Total removal of heavy metal from mixed plating rinse wastewater, *Desalination*, 1996, 106, s. 419 – 422.
 130. Seelig B., Derickson R., Bergsrud F., *Treatment Systems for Household Water Supplies Iron and Manganese Removal*, Report by University of Minnesota 1992.
 131. Selecki A., Gawroński R., *Podstawa projektowania wybranych procesów rozdzielania mieszanin*, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Gliwice 1992.
 132. Semmens M. J., Seyfarth M., The selectivity of clinoptilolite for certain heavy metals, In *Natural zeolites: occurrence, properties, and use* Eds Sand, L. B. & Mumpton, F. A., 1978, s. 517 – 52.
 133. Shammass N. K., Coagulation and flocculation, in: Wang L. K., Hung N. K., Shammass N. K. (Eds.), *Physicochemical Treatment Processes*, 3, Humana press, New Jersey, 2004, s. 103 – 140.
 134. Skoczeń I., The effect of rain waters on lead level in the Vistula in the region of Cracow agglomeration, *Acta Hydrobiology*, 1982, 24, no 2, s. 95 – 107.
 135. Smith E. H., Lu W., Vengris T., Binkiene R., Sorption of heavy metals Lithuanian glauconite, *Water Research*, 1996, 12, s. 2883 – 2892.
 136. Smith E., H., Removal of Cadmium, Zinc and Lead from Wastewater Using Recycled Shot – Blast Fines, *Metal Finishing*, 1995, s. 13 – 25.
 137. Smith P.R.J., The use of a glauconitic clay to remove metals from solution, Report by Aquatonics Ltd. Available from Aquatonics Ltd., 2000a, s. 234 – 244.
 138. Smith P.R.J., Use of a glauconitic clay to remove copper from effluents produced during manufacture of printed circuit boards, Report by Aquatonics Ltd. Available from Aquatonic Ltd., 2000b, s. 167 – 178.

139. Smith P.R.J., Trials of a prototype plant using clay slurry to remove metals from a mine effluent, Report by Aquatonics Ltd. Available from Aquatonic Ltd., 2001, s. 78 – 109.
140. Smulikowski K., The problem of glauconite, Arch. Min., V. XVII, 1954, z.1, s. 21 – 119.
141. Soldatov V., Pawłowski L., Shunkevich V., Wasąg H., New Materials and Technologies for Environmental Engineering, Part I Syntheses and structure of ion exchange fibres in: Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, 2004, 1 - 125.
142. Soni M. K., On possibility of using glauconitic sandstone as a source of raw material for potas fertilizers, Industrial Journal of Mineral Processing, 1990, s. 3 – 10.
143. Spoljaric N., Crawford W.A.; Glauconitic greensands: A possible filter of heavy metal cations from polluted waters, Environmental Geology, 1978, s. 34 – 40.
144. Spoljaric N., Crawford W.A., Removal of contaminants from landfill leachates by filtration through glauconitic greensand, Environmental Geology, 1979, 2, s. 359 – 363.
145. Srasra E., Trabelsi – Ayedi M., Textural properties of acid activated glauconite, Applied Clay Science, 2000, 17, s. 71 – 84.
146. Środoń J., Gaweł A., Identyfikacja rentgenograficzna miesznopakietowych krzemianów warstwowych in: Metody badań minerałów i skał, Wydawnictwa Geologiczne, 1998, Warszawa, s. 133 – 151.
147. Stefanowa I.G., Natural sorbents as barriers against migration of radionuclides from radioactive waste repositories. P. Misaelides et al. (eds.), Natural Microporous Materials in Environmental Technology, 1999, 362, s. 371 – 379.
148. Stoch L., Minerale ilaste, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1974.
149. Stochlak J., Objasnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski, Arkusz Parczew, Warszawa 1979.
150. Sumathi K. M. S., Mahimairaja S., Naidu R., Use of low – cost biological wastes and vermiculite from removal of chromium from tannery effluent, Bioresource of Technology, 2005, 96, s. 309 – 316.
151. Tajahashi J.S., Synopsis og glauconite in Recent Marine Sediments. Parker Davies Trask., ed., American Association Petroleum Geologists, 1939, s. 503 – 512.
152. Tchobanoglous G., Burton F. L., Stensel H. D., Wastewater Engineering, Treatment and Reuse, International Edition 2004.
153. Triplehorn D.M., Morphology, internal structure and origin of glauconite pellets, Sedimentology, 1966, 6, no. 4, s. 247 – 266.
154. Trollope D. R., Evans B., Concentration of trace metals in river water, a review, Technical Report No. 16, Water Research Centre, Medmenham, Bucks, 1976, s. 79 – 98.

155. Turnau – Morawska M., Łącka B., Wiewióra A., Charakterystyka krystalochemiczna glaukonitu ze skał ordowiku obniżenia podlaskiego na tle litologii i genezy, *Kwartalnik Geologiczny*, 1975, T. 19 (4), s. 829 – 843.
156. Twenhofel W. H. The greensands of Winsconsin, *Econom. Geology*, 1936, 31, s. 472 – 487.
157. Uberna J., Odrzywolska-Bieńkowska E., Nowe stanowiska osadów górnocenoceńskich na obszarze północnej Lubelszczyzny, *Kwartalnik Geologiczny*, 1977, T. 21, nr 1.
158. Uberna J., Woźny E., Profil górnego eocenu w Siemieniu. *Przew. XLII Zjazdu PTG*, Lublin 1970.
159. Valanchene V., Mandeikite N., Urusowa E., Intensity of coloring in ceramics with glauconite additives, *Glass and Ceramics*, 2006, 3, s. 23 – 25.
160. Vigneswaran S. Ngo H. H., Chaudhary D. S., Hung Y. T., Physicochemical treatment processes foe waste reuse, in: Wang L. K., Hung N. K., Shammas N. K. (Eds.), *Physicochemical Treatment Processes*, 2004, 3, Humana press, New Jersey, s.635 – 676.
161. Wang L. K., Fahey E. M., Wu Z. C., Dissolved air flotation, in: Wang L. K., Hung N. K., Shammas N. K. (Eds.), *Physicochemical Treatment Processes*, 3, Humana press, New Jersey, 2004a, s. 431 – 500.
162. Wang L. K., Vaccari D. A., Li Y., Shammas N. K., Chemical precipitation, in: Wang L. K. Hung Y. T. , Shammas N. K.,(Eds.), *Physicochemical Treatment Processes*, 3, Humana press, New Jersey, 2004b, s. 141 – 148.
163. Warsaw C.M., The mineralogy of glauconite, Ph. D. Thesis, Pennsylvania State University, University Park, 1957, p. 155.
164. Wasąg H., Gierżatowicz R., Szkutnik E., Kujawska J., Usuwanie metali ciężkich ze ścieków miejskich za pomocą zeolitów naturalnych, II Kongres Inżynierii Środowiska in: *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 2005, tom I, 32, s. 947 – 954.
165. Wasąg H., Pawłowski L., Fibrous Ion Exchange for Chromium(VI) Removal, *International conference on Reactive Polymers*, Beijing, China 1994.
166. Wierzbiński L., *Technologia wody i ścieków, Ćwiczenia Laboratoryjne*, Wydawnictwo Politechniki Białostockiej 1996.
167. Wiewióra A., Łącka B., Geneza glaukonitu z osadów arenigu obniżenia podlaskiego, cz. II *Krystalochemia glaukonitu*(in Polish), *Archiwum Mineralogiczne*, XXXVI, 1980, s. 37- 72.
168. Wiłun Z., *Zarys geotechniki, Podręcznik Akademicki*, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 2006.
169. Wong L.T.K., Henry J. G., *Bacterial Leaching of Heavy Metals from Anaerobically Digested Sludge, Biotreatment Systems*, 1986, 2, CRC Press. Ed, Donald Wise.

170. Харитонов Н. П., Иванов Ю. А., Глушкова Н. Е., Кремний-органические соединения и материалы для повышения долговечности бетона. Академия Наук СССР Ленинград 1982.
171. Yadav V. P., Sharma T., Saxena V. K., Dissolution kinetics of potassium from glauconitic sandstone in acid lixiviant, *International Journal of Mineral Processing*, 2000, 20, s. 15-36.
172. Yavuz Ö., Altankaynak Y., Güzel F., Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research*, 2003, 37, s. 948 – 952.
173. Zabel T., Flotation in water treatment, in: Ives K. J. (Ed.), *The Scientific Basis of Flotation*, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1984, s. 349 – 378.
174. Zhan X.M., Zhao X., Mechanism of lead adsorption from aqueous solutions using an adsorbent from natural condensed tannin, *Water Research*, 2003, 37, s. 3905- 3912.
175. Ziagowa M., Dimitriadis G., Aslanidou D., Papaioannou X., Litopoulou Tzannetaki E., Liakopoulou – Kyriakides M., Comparative study of Cd(II) and Cr(VI) biosorption on *Staphylococcus xylosus* and *Pseudonas* sp. in single and binary mixtures, *Bioresource Technology*, 2007, 98, s. 2859 – 2865.

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

C	stężenie początkowe roztworu metalu (warunki statyczne)	mval/dm ³ , mval/cm ³
Ceq	stężenie roztworu metalu po procesie wymiany jonowej	mval/dm ³
Q	ilość jonów metalu usunięta przez jednostkę masy jonitu	mval/g
V	objętość roztworu metalu	dm ³
W	masa minerału	g
A _d	robocza pojemność wymienna	mval/cm ³
A _c	maksymalna pojemność wymienna	mval/cm ³
ΔV	objętość wycieku zebrana do wyczerpania złoża, odpowiadająca wymyciu z kolumny strefy pracy	cm ³
V ₀	objętość wycieku zebrana do punktu przebicia,	cm ³
S	pole przekroju złoża	cm ²
L	wysokość złoża w kolumnie	cm
τ _p	czas przebicia złoża	min.
τ _k	czas nasycenia się pojemności wymiennej złoża	min.
V _n	objętość złożowa do punktu przebicia	
V _p	objętość złożowa nasycenia się pojemności wymiennej złoża	
G5	złoże zawierające 5% wag. glaukonitu i 95% wag. kwarcu	
G10	złoże zawierające 10% wag. glaukonitu i 90% wag. kwarcu	
G50	złoże zawierające 50% wag. glaukonitu i 50% wag. kwarcu	
G100	złoże zawierające 100% wag. glaukonitu	
AIPEA	International Association for the study of clays (Międzynarodowe Stowarzyszenie na rzecz badań minerałów ilastych)	
CEC	pojemność wymiany kationów	mval/g
BET	powierzchnia właściwa	m ² /g
XRD	rentgenowska analiza fazowa	
OM	mikroskopia optyczna	
SEM	mikroskopia skaningowa	
ICP	atomowa spektroskopia emisyjna	
ICP/MS	spektrometria mas z jonizacją w indukcyjnie sprzężonej płazmie	
AAS	absorpcyjna spektroskopia atomowa	

M	keramzyt z gliny	
M _{Gl}	keramzyt z gliny i glaukonitu	
M _{GlZn}	keramzyt z gliny i glaukonitu zanieczyszczony cynkiem	
WR	współczynnik uziarnienia	
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej)	
ASTM	American Society for Testing and Materials (Amerykańskie Towarzystwo ds. Badań i Materiałów)	
S _{Zn}	zawartość Zn(II) w wodach popłucznych	mg/dm ³ , mval/dm ³
Q _d	ilość odprowadzanych popłuczyn kąpielowych z Wytwórni „PZL Świdnik”	m ³ /d
L _{Zn}	ładunek cynku w popłuczynach kąpielowych z Wytwórni „PZL Świdnik”	kg/d
V _{kat}	objętość złoża glaukonitowego do oczyszczenia popłuczyn	m ³
t _p	cykl pracy złoża do oczyszczania popłuczyn kąpielowych t _{wytr.} czas wytrąsania minerału i roztworu metalu	doby
Q _{hśr}	natężenie przepływu popłuczyn kąpielowych przez złożo	m ³ /h
d _{hkl}	odległość międzypłaszczyznowa	
I/I ₀	intensywność pików mierzonego do intensywności wzorca	

WYKAZ RYSUNKÓW, FOTOGRAFII I TABEL

Rysunek 2.1. Krzywa wymiany: a) stężenie wycieku w zależności od objętości wycieku, b) procent wymiany w zależności od objętości wycieku [166].....	30
Rysunek 2.2. Struktura i rozmieszczenie kationów w glaukonicie [58].....	31
Rysunek 2.3. Centra aktywne krzemianów warstwowych: 1 – kationy wymienne, 2 – powierzchniowe grupy OH, 3 – koordynacyjnie niewysyczone jony Al^{3+} , Fe^{3+} i Mg^{2+} , 4 – wewnątrzpakietowe grupy OH warstwy oktaedrycznej, 5 – atomy tlenu warstw tetraedrycznych [69].....	32
Rysunek 5.1. Izoterma adsorpcji azotu na badanym glaukonicie	53
Rysunek 5.2. Struktura porów badanego glaukonitu (V - objętość porów, D - średnica porów)	54
Rysunek 5.3. Histogram składu chemicznego próbek glaukonitu wydzielonych z piasków kwarcowo-glaukonitowych Nowodwór N-1, N-2 i Gawłówka G-1 [% wag.].....	60
Rysunek 5.4. Zależność stężenia metali ciężkich w fazie glaukonitu od stężeń roztworów ($m = 1,0 \pm 0,01$ g, $t_{wytr.} = 24$ h, $T = 25^{\circ}C$, $pH = 4$).....	61
Rysunek 5.5. Zależność stężenia metali w fazie glaukonitu od czasu kontaktu ($m = 4,5 \pm 0,01$ g, $V = 0,45$ dm ³ , $T = 25^{\circ}C$, $pH = 4$)	63
Rysunek 5.6. Zależność stężenia jonów Cd(II) w roztworze od pH z uwzględnieniem wytrącania się wodorotlenku Cd(II), ($m = 500 \pm 2$ mg, $V = 50$ cm ³ , $C = 51,3$ mg/dm ³)	65
Rysunek 5.7. Zależność stężenia jonów Cu(II) w roztworze od pH z uwzględnieniem wytrącania się wodorotlenku Cu(II), ($m = 500 \pm 2$ mg, $V = 50$ cm ³ , $C = 51,9$ mg/dm ³)	66
Rysunek 5.8. Zależność stężenia jonów Zn(II) w roztworze od pH z uwzględnieniem wytrącania się wodorotlenku Zn(II), ($m = 500 \pm 2$ mg, $V = 50$ cm ³ , $C = 50,3$ mg/dm ³)	66
Rysunek 5.9. Zależność stężenia jonów Pb(II) w roztworze od pH z uwzględnieniem wytrącania się wodorotlenku Pb(II) ($m = 500 \pm 2$ mg, $V = 50$ cm ³ , $C = 50,3$ mg/dm ³)	67
Rysunek 5.10. Zależność stężenia jonów Cu(II) w fazie glaukonitu od pH przy zmiennym stężeniu jonów konkurencyjnych ($m = 50 \pm 1$ mg, $pH = 2,4,6$, $V = 5$ cm ³ , $C = 51,6$ mg/dm ³).....	70
Rysunek 5.11. Zależność stężenia jonów Cd(II) w fazie glaukonitu od pH przy zmiennym stężeniu jonów konkurencyjnych ($m = 50 \pm 1$ mg, $pH = 2,4,6$, $V = 5$ cm ³ , $C = 51,2$ mg/dm ³).....	71
Rysunek 5.12. Zależność stężenia jonów Zn(II) w fazie glaukonitu od pH przy zmiennym stężeniu jonów konkurencyjnych ($m = 50 \pm 1$ mg, $pH = 2,4,6$, $V = 5$ cm ³ , $C = 50,1$ mg/dm ³).....	72

Rysunek 5.13. Zależność stężenia jonów Pb(II) w fazie glaukonitu od pH przy zmiennym stężeniu jonów konkurencyjnych ($m = 50 \pm 1$ mg, $pH = 2,4,6$, $V = 5$ cm^3 , $C = 51,4$ mg/dm^3).....	73
Rysunek 5.14. Wpływ czasu kontaktu wody wodociągowej z glaukonitem ($m = 261 \pm 0,01$ mg, $V = 2,5$ dm^3 , $pH = 7$, $C = 1$ mg/dm^3)	74
Rysunek 5.15. Wpływ czasu kontaktu naturalnego glaukonitu z popłuczynami kąpielowymi ($m = 8,11 \pm 0,01$ g, $V = 0,5$ dm^3 , $C = 47,85$ mg/dm^3).....	75
Rysunek 5.16. Wpływ czasu kontaktu sproszkowanego glaukonitu z popłuczynami kąpielowymi ($m = 8,11 \pm 0,01$ g, $V = 0,5$ dm^3 , $C = 47,85$ mg/dm^3).....	76
Rysunek 5.17. Krzywe przebicia złoża G5, G10, G50, G100 jonami Zn(II) ($C = 52$ mg/dm^3 , $V_{kat.} = 6,24$ cm^3)	78
Rysunek 5.18. Krzywe przebicia złóż G5, G10, G50, G100 jonami Cu(II) ($C = 51$ mg/dm^3 , $V_{kat.} = 6,24$ cm^3)	80
Rysunek 5.19. Krzywe przebicia złóż G5, G10, G50, G100 jonami Pb(II) ($C = 49$ mg/dm^3 , $V_{kat.} = 6,24$ cm^3).....	81
Rysunek 5.20. Krzywe przebicia złóż G5, G10, G50, G100 jonami Cd(II) ($C = 46$ mg/dm^3 , $V_{kat.} = 6,24$ cm^3).....	83
Rysunek 5.21. Krzywe przebicia jonami metali ciężkich złoża G10 (prędkość liniowa przepływu roztworu polikationowego 1,13 m/h).....	86
Rysunek 5.22. Krzywe przebicia jonami metali ciężkich złoża G10 (prędkość liniowa przepływu roztworu polikationowego 1,71 m/h).....	88
Rysunek 5.23. Krzywe przebicia jonami metali ciężkich złoża G10 (prędkość liniowa przepływu roztworu polikationowego 2,43 m/h).....	89
Rysunek 5.24. Krzywa przebicia jonami metali ciężkich złoża G50 (prędkość przepływu roztworu polikationowego 1,03 m/h).....	90
Rysunek 5.25. Krzywa przebicia jonami metali ciężkich złoża G50 (prędkość przepływu roztworu polikationowego 1,37 m/h).....	91
Rysunek 5.26. Krzywa przebicia jonami metali ciężkich złoża G50 (prędkość liniowa przepływu roztworu polikationowego 1,71 m/h).....	92
Rysunek 6.1. Krzywa przebicia złoża glaukonitowego jonami Zn(II) (popłuczyny kąpielowe).....	95
Rysunek 6.2. Zależność stężenia wymytego Zn(II) z kruszywa keramzytowego od ilości czystego glaukonitu i gliny (1140°C, 1200°C – temp. wypalania).....	104
Rysunek 6.3. Zależność stężenia wymytego Zn(II) z kruszywa keramzytowego od ilości zużytego glaukonitu i gliny (1140°C, 1200°C – temp. wypalania)	105
Rysunek 6.4. Schemat oczyszczania popłuczyn kąpielowych w układzie przepływowym.....	107
Rysunek 6.5. Schemat oczyszczania popłuczyn kąpielowych w układzie porcjowym	108
Fot. 3.1. Kopalnia piasku kwarcowo - glaukonitowego Nowodwór I.....	40
Fot. 5.1. Obraz mikroskopowy ziaren glaukonitu z Nowodworu. Pow. 300X...55	

Fot. 5.2. Morfologiczne odmiany agregatów glaukonitowych SEM, pow. 15X.....	56
Fot. 5.3. Agregat glaukonitu o kulistym kształcie. SEM, pow. 150X.....	56
Fot. 5.4. Łusczkowe ziarna glaukonitu. SEM, pow. 2000X.....	57
Fot. 5.5. Ziarno glaukonitu i jego skład chemiczny w mikroobszarze (SEM-EDS).....	57
Fot. 5.6. Ziarno glaukonitu po procesie oczyszczenia popłuczyn kąpielowych i jego skład chemiczny w mikroobszarze (SEM-EDS).....	58
Fot. 6.1. Kruszywo keramzytowe wypalone w temperaturze 1140°C i 1200°C (od lewej strony) na bazie samej gliny, gliny + 10% wag. glaukonitu, gliny + 15% wag. glaukonitu, 20% wag. glaukonitu oraz gliny + 25% wag. glaukonitu.	98
Fot. 6.2. Kruszywo keramzytowe wypalone w temperaturze 1140°C i 1200°C (od lewej strony) na bazie samej gliny; gliny + 10% wag. glaukonitu zużytego; gliny + 15% wag. glaukonitu zużytego; gliny + 20% wag. glaukonitu zużytego oraz gliny + 25% wag. glaukonitu zużytego.....	99
Fot. 6.3. Zgład granuli na bazie gliny wypalanej w temperaturze 1140°C.SEM, pow. 100X.....	100
Fot. 6.4. Zgład granuli na bazie gliny wypalanej w temperaturze 1200°C.SEM, pow. 100X.....	100
Fot. 6.5. Zgład granuli na bazie gliny +25% wag. glaukonitu wypalanej w temperaturze 1140°C. SEM, pow. 100X.....	100
Fot. 6.6. Zgład granuli na bazie gliny +25% wag. zużytego glaukonitu wypalanej w temperaturze 1140°C. SEM, pow. 100X.....	100
Fot. 6.7. Zgład granuli na bazie gliny +25% wag. glaukonitu wypalanej w temperaturze 1200°C. SEM, pow. 100X.....	101
Fot. 6.8. Zgład granuli na bazie gliny + 25% wag. zużytego glaukonitu wypalanej w temperaturze 1200°C SEM, pow. 100X.....	101
Tabela 2.1. Najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń dla substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (mg/dm ³).....	10
Tabela 2.2. Wady i zalety metod usuwania metali ciężkich.....	20
Tabela 5.1. Współczynnik filtracji i gęstość nasypowa badanych materiałów ..	52
Tabela 5.2. Gęstość nasypowa badanych materiałów.....	52
Tabela 5.3. Porównanie wartości CEC glaukonitu z innymi minerałami ilastymi.....	53
Tabela 5.4. Pierwiastki podrzędne i śladowe glaukonitu wydzielonego z piasków Nowodwór N1 (udział pierwiastków w mg/dm ³ , jedynie Ir - µg/dm ³).....	60
Tabela 5.5. Parametry procesu wymiany jonów Zn(II) na złożach G5, G10, G50 i G100.....	78
Tabela 5.6. Parametry procesu wymiany jonów Cu(II) na złożach G5, G10, G50 i G100.....	80

Tabela 5.7. Parametry procesu wymiany jonów Pb(II) na złożach G5, G10, G50 i G100.....	82
Tabela 5.8. Parametry procesu wymiany jonów Cd(II) na złożach G5, G10, G50 i G100.....	83
Tabela 5.9. Zestawienie parametrów procesu wymiany jonów z roztworu polikationowego na złożach G10 i G50 (stężenie wyjściowe Zn(II) - 6,98 mg/dm ³ , Cu(II) - 6,63 mg/dm ³ , Pb(II) - 20,18 mg/dm ³ , Cd(II) - 11,05 mg/dm ³ , V _{kat.} = 6,24 cm ³)	87
Tabela 6.1. Parametry procesu wymiany jonów Zn(II) na złożu G100	96
Tabela 6.2. Podstawowe dane techniczne wybranych frakcji keramzytu	97
Tabela 6.3. Dane opracowane dla keramzytu frakcji 10 - 20 mm	98
Tabela 6.4. Stężenia wymytych pierwiastków z kruszyw keramzytowych wypalonych w temperaturze 1140°C oraz 1200°C.....	102
Tabela 6.5. Stężenia wymytych pierwiastków z kruszyw keramzytowych wypalonych w temperaturze 1140°C oraz 1200°C.....	103

Zastosowanie glaukonitu do usuwania śladowych ilości metali ciężkich

STRESZCZENIE

Prezentowane opracowanie dotyczy analizy efektywności usuwania na glaukonicie śladowych ilości metali ciężkich Zn(II), Cu(II), Cd(II) i Pb(II) z modelowych roztworów wodnych w układzie statycznym i kolumnowym. W tym celu przeprowadzono analizy z użyciem jedno- i wieloskładnikowych roztworów oraz ścieków rzeczywistych zawierających jony Zn(II). Praktycznym aspektem doświadczeń jest utylizacja zużytego złoża mineralnego do produkcji kruszywa keramzytowego.

Materiał badawczy stanowił minerał ilasty glaukonit, który powszechnie występuje w trzeciorzędowych osadach Lubelszczyzny. Posiada on szereg specyficznych właściwości powierzchniowych (właściwości sorpcyjne, jonowymienne), dzięki którym może wychwytywać z roztworów wodnych zanieczyszczenia występujące w formie jonów metali ciężkich.

Application of glauconite for removal of traces heavy metals

SUMMARY

Presented works concern an effectiveness analysis of removal onto glauconite the trace amounts of metals (Zn(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II)) from model water solutions at batch and column systems. For this purpose the analysis with use of one- and multicomponent solutions and sewage containing Zn(II) ions were conducted. The practical aspects of these researches is also usage of a spent mineral bed to lightweight of aggregate production.

Research material was clay mineral as glauconite, which commonly occurs in tertiary sediments of Lublin Upland. It has a number of surface properties (sorption, ion exchange properties), thanks to them it could remove heavy metals ions contaminations from water solutions.