



POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska



PRACA DOKTORSKA

BADANIA PROCESU USUWANIA JONÓW METALI CIĘŻKICH Z ROZTWORÓW WODNYCH NA KLINOPTYLOLITACH KARPACKICH

Jolanta WARCHOŁ

Promotor pracy:

Dr hab. inż. Roman PETRUS, prof. PRz

**Praca wykonana na Politechnice Rzeszowskiej, częściowo sfinansowana przez Komitet
Badań Naukowych, grant nr 4 T09D 013 22**

Rzeszów 2003

Najstarszy opis procesu wymiany jonowej cytowany za: Friedrich Helfferich „Ion Exchange”

„I przybyli do miejscowości Mara, i nie mogli pić wód gdyż były gorzkie.... Mojżesz wołał do Pana, a Pan wskazał mu drzewo. Wrzucił on je do wody, i stały się wody słodkie.”

Biblia, Stary Testament, Księga Wyjścia 15: 23-25, rok 1400-1200 pnCh.

Serdecznie dziękuję mojemu promotorowi, Panu Profesorowi Romanowi Petrusowi, za wskazanie kierunku badań i opiekę naukową, a także za czas poświęcony na szczegółowe dyskusje podczas opracowywania tej pracy.

SPIS TREŚCI

OZNACZENIA I WYMIARY	5
WPROWADZENIE	7
I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	9
1. METALE CIĘŻKIE W ŚRODOWISKU WODNYM.....	9
1.1. POCHODZENIE I POSTAĆ	9
1.2. DOPUSZCZALNE STĘŻENIA	10
1.3. WPLYW NA ORGANIZM CZŁOWIEKA	11
1.4. USUWANIE W PROCESACH SORPCJI.....	12
1.4.1. Sorpcja w wodach naturalnych.....	12
1.4.2. Współdział sorpcji w procesach jednostkowych	13
1.4.3. Niekonwencjonalne materiały sorpcyjne	14
2. NATURALNY ZEOLIT – KLINOPTYLOLIT	16
2.1. GENEZA I WYSTĘPOWANIE	16
2.2. BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI.....	17
1.2.1. Właściwości jonowymienne	19
1.2.2. Właściwości sorpcyjne	21
2.3. ZASTOSOWANIE KLINOPTYLOLITÓW W OCHRONIE ŚRODOWISKA	21
2.3.1. Usuwanie pierwiastków promieniotwórczych	22
2.3.2. Usuwanie metali ciężkich.....	23
2.3.3. Usuwanie azotu amonowego	25
2.3.4. Adsorpcja i desorpcja wody	26
2.3.5. Adsorpcja gazów	27
2.3.6. Sorpcja zanieczyszczeń organicznych.....	28
2.3.7. Procesy katalizy	29
3. MODELOWANIE PROCESU WYMIANY JONOWEJ	29
3.1. RÓWNOWAGA PROCESU	29
3.2. DYNAMIKA PROCESU	30
4. PODSUMOWANIE CZĘŚCI TEORETYCZNEJ	32
II. CZĘŚĆ BADAWCZA.....	34
1. CEL I ZAKRES PRACY	34
2. METODYKA BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH	35
2.1. OZNACZENIA ILOŚCIOWE I APARATURA	35
2.2. WSTĘPNE TESTY TECHNOLOGICZNE	35
2.3. BADANIA RÓWNOWAGI WYMIANY JONOWEJ	39
2.4. BADANIA DYNAMIKI WYMIANY JONOWEJ	40
3. METODYKA OBLICZEŃ MODELOWYCH	41
3.1. WYZNACZANIE STAŁYCH RÓWNOWAGI WYMIANY JONOWEJ.....	41
3.2. WYZNACZANIE WSPÓŁCZYNNIKÓW AKTYWNOŚCI W FAZIE CIEKŁEJ	44
3.3. WYZNACZANIE WSPÓŁCZYNNIKÓW AKTYWNOŚCI W FAZIE STAŁEJ.....	46
3.4. MODELOWANIE KOLUMN JONOWYMIENNYCH.....	47
3.4.1 Numeryczne rozwiązanie modelu dynamicznego	50
4. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE	53
4.1. BADANIA W WARUNKACH NIEPRZEPŁYWOWYCH	53
4.1.1. Wpływ obróbki chemicznej na pojemność jonowymienną.....	53
4.1.2. Wpływ wielkości uziarnienia	57
4.1.3. Wpływ odczynu pH roztworu metalu.....	59

4.2. BADANIA DYNAMICZNE	61
4.2.1. Wymiana i regeneracja w układach jednoskładnikowych.....	61
4.2.2. Wymiana i regeneracja w układach dwuskładnikowych.....	63
4.2.3. Wymiana i regeneracja w układach trójskładnikowych.....	68
4.3. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH	71
4.4. WSPÓŁCZYNNIKI AKTYWNOŚCI W FAZIE CIEKŁEJ	72
4.5. WYZNACZANIE STAŁYCH RÓWNOWAGI WYMIANY JONOWEJ.....	74
4.5.1. Układy jednoskładnikowe	74
4.5.2. Układy dwuskładnikowe	79
4.5.3. Układy trójskładnikowe.....	86
4.5.4. Podsumowanie opisu matematycznego równowagi procesu.....	89
4.6. SYMULACJA PROFILI STĘŻEŃ W KOLUMNIE JONOWYMIENNEJ.....	91
4.6.1. Układy jednoskładnikowe	91
4.6.2. Układy dwuskładnikowe	95
4.6.3. Układy trójskładnikowe.....	97
4.6.4. Przeniesienie skali procesu.....	98
4.6.5. Podsumowanie modelowania dynamiki kolumny jonowymiennej	100
5. WNIOSKI KOŃCOWE	101
III. LITERATURA	103
SPIS TABEL.....	110
SPIS RYSUNKÓW.....	111
STRESZCZENIE.....	113
ABSTRACT.....	114

OZNACZENIA I WYMIARY

A	-	stała Debye'a-Hückle	
A^Φ	-	współczynnik charakteryzujący rozpuszczalnik	
B	-	parametr Bromleya	
C	-	całkowite stężenie w fazie ciekłej	$[mval/dm^3]$
c	-	stężenie składnika w fazie ciekłej	$[mval/dm^3]$
c_m	-	stężenie molalne	$[mol/kg]$
D_L	-	współczynnik dyfuzji burzliwej	
f	-	współczynnik aktywności jonu w fazie ciekłej	
$\bar{f}$	-	współczynnik aktywności jonu w fazie stałej	
k	-	podprzedział kolokacyjny (1,...,NS)	
K_{eq}	-	stała równowagi	
L	-	wysokość kolumny	$[m]$
l	-	odległość	$[m]$
NC	-	liczba składników w fazie ciekłej	
$N(k)$	-	liczba wewnętrznych punktów kolokacji	
NS	-	liczba podprzedziałów kolokacyjnych	
NZ	-	liczba składników w fazie stałej	
Pe	-	liczba Pecleta	
R	-	odchylenie standardowe	
q	-	stężenie składnika w fazie stałej	$[mval/g]$
t	-	czas	$[s]$
u	-	prędkość liczona na pusty przekrój kolumny	$[m/s]$
W	-	masa zeolitu	$[g]$
V	-	prędkość rzeczywista fazy ciekłej	$[m/s]$
X	-	ułamek ekwiwalentny składnika w fazie ciekłej	
x	-	odległość bezwymiarowa	
Y	-	ułamek ekwiwalentny składnika w fazie stałej	
z	-	wartościowość jonu	

Litery greckie

α	-	stała charakterystyczna dla danego typu elektrolitu	
Δ_k	-	szerokość podprzedziału kolokacyjnego	
$\beta^{0,1,2}$	-	parametr Pitzera	
β_k	-	stała trwałości hydroksykompleksu	
Γ	-	pojemność jonowymienna złoża	$[mval/g_{zeolitu}]$
$\varepsilon_e, \varepsilon_t$	-	porowatość zewnętrzna, całkowita	
τ	-	bezwymiarowy czas	
Λ	-	parametr Wilsona	

Indeksy dolne

i	-	kation – kolejny składnik fazy ciekłej (1,...,NC)
j	-	anion – kolejny składnik fazy ciekłej (1,...,NC)
M	-	jonu metalu
r	-	faza ciekła (roztwór)
z	-	faza stała (zeolit)

Indeksy górne

o	-	warunki początkowe
-----	---	--------------------

WPROWADZENIE

Wśród licznych zanieczyszczeń chemicznych stanowiących zagrożenie dla jakości ujmowanych wód, szczególnie niebezpieczne ze względu na bioakumulację oraz działanie mutagenne są metale ciężkie. Ich obecność w wodach, najczęściej powierzchniowych, nie tylko zakłóca naturalną równowagę biologiczną, komplikuje procesy ich oczyszczania, ale przede wszystkim stanowi zagrożenie dla zdrowia konsumentów.

Zaostrzenie wymagań stawianych wodzie do picia i na potrzeby gospodarcze w Dyrektywie UE oraz znowelizowanych przepisach polskich, a także wzrastająca z roku na rok ilość metali w wodach naturalnych, zmusza do rozszerzenia istniejących technologii oczyszczania wody o wysokoefektywne procesy jednostkowe. Jedną z takich metod jest sorpcja jonowymienna. Czynnikiem limitującym praktyczne zastosowanie tego procesu do usuwania jonów metali ciężkich są: cena syntetycznych wymienników jonowych, ich mała selektywność, wymagany atest potwierdzający brak negatywnego oddziaływania na środowisko wodne oraz nierozwiązany problem utylizacji roztworów poregeneracyjnych.¹ Dlatego poszukuje się alternatywnych, tanich materiałów sorpcyjnych, których zastosowanie będzie jednocześnie bezpieczne w aspekcie zdrowia konsumentów wody. Jednym z takich materiałów są szeroko rozpowszechnione w przyrodzie zeolity naturalne.

Dzięki swym właściwościom termoisolacyjnym i dekoracyjnym, zeolity stosowane były w budownictwie już w starożytności. Pierwsza praca naukowa o tych sorbentach ukazała się w 1934 roku i dotyczyła badania wpływu ciśnienia, temperatury i stężenia na anizotropową dyfuzję wody w kryształach hełaudytu.² Jeszcze 30 lat temu na świecie wydobywano około 300 tys. t naturalnych zeolitów rocznie, głównie klinoptylolitu i chabazytu. W 1997 roku ilość ta wzrosła do 3,6 mln t. Nadal jednak stosowane są głównie w hodowli zwierząt oraz przemyśle ceramicznym i papierniczym. W ostatnich latach opublikowano kilka prac przeglądowych, w których zamieszczono informacje o możliwości zastosowania zeolitów naturalnych zarówno do eliminacji jonów metali ciężkich z roztworów wodnych, jak i do odzysku metali ze ścieków kopalnianych czy metalurgicznych.³⁻⁶ Niestety praktyczne aplikacje dotyczą zazwyczaj tworzenia aktywnych barier wokół zbiorników z metalami ciężkimi, które ograniczają ich przenikanie do środowiska naturalnego.⁷ Tymczasem zeolity naturalne charakteryzują się stosunkowo dużą pojemnością jonowymienną, nie wymagają skomplikowanej obróbki i są łatwo dostępne.

Poprawa wskaźników techniczno-ekonomicznych procesu wymiany jonowej oraz rozszerzanie zakresu zastosowania zeolitów naturalnych wymaga przeprowadzenia wielu

badania laboratoryjnych. Wiąże się to nie tylko z poznaniem właściwości fizycznych i chemicznych tych materiałów, ale przede wszystkim ze zrozumieniem mechanizmów zachodzących przy ich udziale procesów. Ponieważ ilościowe i jakościowe przewidywania można również realizować poprzez modelowanie matematyczne, coraz częściej w badaniach o charakterze poznawczym obserwuje się przejście od jakościowego do empirycznego opisu procesu. Optymalizacja dokonywana na drodze doświadczalnej jest kosztowna i czasochłonna. O wiele tańszym rozwiązaniem jest dobranie modelu matematycznego, który pozwoli na dokładną symulację profili stężeń w kolumnie jonowymiennej. Dzięki temu można obliczyć końcową wydajność procesu przy zadanym uprzednio stopniu czystości. W związku z tym, badania zrealizowane w ramach niniejszej pracy doktorskiej stanowią część badań podstawowych, których przeprowadzenie wydaje się konieczne w celu ilościowego ujęcia zjawiska sorpcji jonowymiennej zachodzącego podczas usuwania jonów metali ciężkich na zeolitach naturalnych.

Symulacja jest techniką polegającą na śledzeniu zachodzących wraz z upływem czasu zmian w modelu dynamicznym, dlatego też u samej podstawy jest metodą eksperymentalnego rozwiązywania danego zagadnienia. W związku z tym, poznanie zależności determinujących przebieg procesu zaplanowano jako serię eksperymentów. Badania rozpoczęto od warunków nieprzepływowych. Pozwoliło to na właściwe podejście do wyznaczania parametrów warunkujących różnice w zdolności sorpcji kationów metali ciężkich na klinoptylolicie, tzn. do zagadnienia selektywności. W tej części badań określono wpływ stopnia obróbki chemicznej na pojemność jonowymienną złożów zeolitowych, ustalono optymalne warunki procesu oraz wyznaczono równowagowe stężenia jonów w fazie stałej i ciekłej. Następnie w warunkach przepływowych wyznaczono krzywe przebiecia złoża klinoptylolitowego oraz określono wpływ jonów konkurencyjnych na efektywność usuwania jonów metali ciężkich. Porównano również przebieg procesów regeneracji złożów zeolitowych wysycanych uprzednio pojedynczym metalem oraz mieszaniną dwu lub trzech metali.

Uzyskane wyniki doświadczalne wykorzystano następnie do obliczeń modelowych. Dla kilku modeli izoterm wyznaczono wartości stałych równowag wymiany jonowej. Kolejnym krokiem było sformułowanie równań opisujących współzależności między zmiennymi warunkującymi przebieg procesu w warunkach przepływowych. W oparciu o zaproponowane modele matematyczne, uzupełnione dodatkowo równaniem odpowiedniej izotermi, przeprowadzono symulację profili stężeń w kolumnie jonowymiennej dla układów jedno- i wieloskładnikowych. Ostatecznie, na podstawie dokładności obliczeń, wybrano

model najbardziej adekwatny do mechanizmu usuwania jonów metali ciężkich na klinoptylolicie i przy użyciu przeniesiono skalę procesu.

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. METALE CIĘŻKIE W ŚRODOWISKU WODNYM

1.1. POCHODZENIE I POSTAĆ

Pochodzenie metali ciężkich w wodach naturalnych może być zarówno geologiczne jak i antropogeniczne. Naturalne procesy wietrzenia i rozpuszczania skał stanowią jednak niewielki procent w stosunku do tzw. zanieczyszczeń cywilizacyjnych. Metale trafiają do wód najczęściej ze ściekami całkowicie lub częściowo nie oczyszczonymi. Podstawowym źródłem metali ciężkich są ścieki z przemysłu metalurgicznego, chemicznego i elektrotechnicznego. Duże ilości trafiają do wód ze ściekami z hut szkła, garbarni, pralni i farbiarni. Mniejsze ilości wprowadzane są wraz ze ściekami bytowo-gospodarczymi oraz spływami z terenów upraw rolnych. Pośrednio na stopień zanieczyszczania wód wpływa emisja pyłów do atmosfery, z których metale ciężkie wymywane są przez opady atmosferyczne.⁸

W wodach naturalnych metale występują w różnych formach. Są to połączenia z koloidami organicznymi lub w mniejszym stopniu z minerałami ilastymi, jako nierozpuszczalne sole oraz w formie rozpuszczalnej jako proste lub kompleksowe jony. O formie ich występowania decyduje skład fizyczno-chemiczny wody, a w szczególności odczyn pH. Los metali ciężkich w wodach powierzchniowych jest zróżnicowany. Większość ulega sorpcji na zawiesinach i sedymentuje na dno w pobliżu miejsca ich wprowadzania, część wytrąca się do osadów dennych w postaci trudno rozpuszczalnych związków. Natomiast na dalsze odległości transportowane są zawiesiny trudno opadające oraz formy koloidalne i rozpuszczone w wodzie.⁹

Zagrożenie dla wód naturalnych stanowią również składowiska odpadów komunalnych i przemysłowych, z których metale są wymywane przez opady atmosferyczne i mogą przenikać do warstw wodonośnych. Na drodze migracji metali ciężkich znajduje się naturalna bariera, którą stanowią gleba, osady dennie i środowisko gruntowo-skalne. Niestety przebiegające procesy samooczyszczania nie są odnawialne. Na skutek wysycenia pojemności chłonnej bariery oraz powstania sprzyjających warunków do desorpcji, metale ciężkie mogą przechodzić na powrót w formy rozpuszczalne i zanieczyszczać wody podziemne.^{10,11}

1.2. DOPUSZCZALNE STĘŻENIA

Zawartość metali ciężkich w wodach ujmowanych do picia i na potrzeby gospodarcze zależy przede wszystkim od poziomu uprzemysłowienia danego regionu. Dotyczy to wód powierzchniowych stojących, płynących, wód podziemnych, a niekiedy wód infiltracyjnych.¹² W Polsce dopuszczalne stężenia metali ciężkich w wodach powierzchniowych zawarto w rozporządzeniu Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnych z dnia 27 listopada 2002 r. Dz.U. nr 204, poz. 1728. Natomiast wody podziemne ocenia się zgodnie z „Klasyfikacją jakości zwykłych wód podziemnych dla potrzeb monitoringu środowiska” Głównego Inspektora Ochrony Środowiska. Analogiczne uregulowania prawne obowiązujące w Unii Europejskiej dotyczą tylko wód powierzchniowych i zawarte są w Dyrektywie Rady 75/440/EWG z dnia 16 czerwca 1975 r. W przepisach UE brak klasyfikacji wód podziemnych, jednak zwraca się uwagę na ochronę wód przed zanieczyszczeniami, które mogą pogarszać ich jakość - Dyrektywa Rady 80/68/EWG z dnia 17 grudnia 1979 r. Porównanie dopuszczalnych stężeń wybranych metali ciężkich w wodach powierzchniowych i podziemnych przedstawiono w tab.1 i tab.2.

Tab.1 Wymagania dotyczące zawartości wybranych metali ciężkich w wodach powierzchniowych

wg norm polskich								
Lp.	metal	jednostka	kategorie wód powierzchniowych					
			A1		A2		A3	
			zalecane	dopuszczal.	zalecane	dopuszczal.	zalecane	dopuszczal.
1	Miedź	mg/l	0.02	0.05	0.05	0.05	1	0.5
2	Cynk	mg/l	0.5	3	1	5	1	5
3	Arsen	mg/l	0.01	0.05		0.05	0.05	0.05
4	Kadm	mg/l	0.001	0.005	0.001	0.005	0.001	0.005
5	Ołów	mg/l		0.05		0.05		0.05
6	Rtęć	mg/l	0.0005	0.001	0.0005	0.001	0.0005	0.001
wg wytycznych UE								
Lp.	metal	jednostka	kategorie					
			A1		A2		A3	
			zalecane	dopuszczal.	zalecane	dopuszczal.	zalecane	dopuszczal.
1	Miedź	mg/l	0.02	0.05	0.05		1	
2	Cynk	mg/l	0.5	3	1	5	1	5
3	Arsen	mg/l	0.01	0.05		0.05	0.05	0.1
4	Kadm	mg/l	0.001	0.005	0.001	0.005	0.001	0.005
5	Ołów	mg/l		0.05		0.05		0.05
6	Rtęć	mg/l	0.0005	0.001	0.0005	0.001	0.0005	0.001

A1,2,3 podział ze względu na jakość i metodę uzdatniania wód

Tab.2 Wymagania dotyczące zawartości wybranych metali ciężkich w wodach podziemnych

klasyfikacja dla potrzeb monitoringu środowiska						
Lp.	metal	jednostka	klasy wód podziemnych			
			Ia	Ib	Ic	Id
1	Miedź	mg/l	0.01	0.05	0.5	1
2	Cynk	mg/l	0.5	5	10	10
3	Arsen	mg/l	0.025	0.05	0.1	0.15
4	Kadm	mg/l	0.001	0.005	0.005	0.005
5	Ołów	mg/l	0.025	0.05	0.05	0.1
6	Rtęć	mg/l	0.0005	0.001	0.001	0.002

Ia,b,c,d podział ze względu na jakość wód

Podstawowym dokumentem służącym do tworzenia przepisów prawnych dotyczących wody do picia są wytyczne Światowej Organizacji Zdrowia (WHO). W Polsce obowiązujące przepisy zawarte są w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 19 listopada 2002 r. Dz.U. nr 203, poz. 1718. W krajach zrzeszonych w UE obowiązuje w tym zakresie Dyrektywa Rady 80/778/EWG z dnia 15 lipca 1980 r. Dopuszczalne stężenia wybranych metali ciężkich w wodzie przeznaczonej do picia przedstawiono w tab. 3.

Tab.3 Wymagania dotyczące zawartości wybranych metali ciężkich w wodach do picia

Lp.	metal	jednostka	Dopuszczalne w Polsce	Wymagania UE			Dopuszczalne WHO
				zalecane	dopuszczalne	proponowane	
1	Miedź	mg/l	2	0.1		2	2
2	Cynk	mg/l	3	0.1			3
3	Arsen	mg/l	0.01		0.05	0.01	0.01
4	Kadm	mg/l	0.003		0.005	0.005	0.003
5	Ołów	mg/l	0.05		0.05	0.01	0.01
6	Rtęć	mg/l	0.001		0.001	0.001	0.001

1.3. WPŁYW NA ORGANIZM CZŁOWIEKA

Człowiek narażony jest na toksyczne oddziaływanie metali podwójnie: zarówno jako konsument skażonej wody oraz jako końcowy element łańcucha troficznego. Najsilniejsze działanie toksyczne mają nieorganiczne formy metali, które ulegają dysocjacji, dzięki czemu łatwo przenikają przez błony komórkowe. Siła ich toksycznego oddziaływania zależy od składu fizyczno-chemicznego wody, temperatury, odczynu pH i obecności innych toksyn.

Bezpośrednie skutki spożywania wody skażonej metalami ciężkimi występują rzadko. Najczęściej objawy chorobowe ujawniają się dopiero po wielu latach. Wielokrotne dawki metali ciężkich wprowadzone do organizmu mogą się systematycznie odkładać, głównie w tkance kostnej, bez wyraźnych objawów zatrucia. Niebezpieczeństwo występuje wtedy, gdy zmagazynowane metale na skutek np. procesów przebudowy kości, wracają do osocza

powodując długotrwałe zatrucia. Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na organizm człowieka związane jest głównie z hamowaniem funkcji niektórych enzymów, poprzez blokowanie ich grup funkcyjnych. Prowadzi to do zakłóceń metabolizmu komórek, uszkodzenia tkanek i narządów, a w konsekwencji do zmian chorobowych i zaburzeń rozwoju.¹³

1.4. USUWANIE W PROCESACH SORPCJI

Usuwanie metali ciężkich zachodzi w większości procesów fizykochemicznych stosowanych w technologii oczyszczania i odnowy wody. Jest to przede wszystkim strącanie trudno rozpuszczalnych związków metali, a także koagulacja, sorpcja i procesy membranowe (nanofiltracja, elektrodializa i odwrócona osmoza).^{14,15} O wyborze danego procesu decydują względy ekonomiczne oraz stężenie i postać, w jakiej metale występują w roztworze. Uwarunkowane jest głównie odczynem pH oraz obecnością ligandów organicznych i nieorganicznych.¹⁶ Skuteczność tych metod jest różna, a warunki ich prowadzenia wymagają często zachowania ścisłych reżimów technologicznych. Zapewnienie wymaganego stopnia usunięcia metali wiąże się zazwyczaj z rozbudową układu technologicznego, a to z kolei ze zwiększeniem nakładów inwestycyjnych.

Z wymienionych metod najszerze zastosowanie mają procesy sorpcyjne. Przebiegają samoistnie w wodach naturalnych, wchodzą w skład jednostkowych procesów oczyszczania lub też stanowią odrębny proces w układzie technologicznym. Ponieważ potencjalnie każdy materiał wykazuje właściwości sorpcyjne, mechanizm sorpcji jest niejednorodny. Zazwyczaj jednocześnie zachodzą adsorpcja i sorpcja jonowymienna, a w niektórych przypadkach także biosorpcja. O przewadze jednego z procesów decydują: rodzaj grup funkcyjnych sorbenta, stopień rozwinięcia jego powierzchni właściwej oraz warunki prowadzenia procesu.

1.4.1. Sorpcja w wodach naturalnych

W wodach naturalnych sorpcja spełnia rolę samoistnych mechanizmów oczyszczających. Głównymi sorbentami są żywe i martwe organizmy wodne oraz cząsteczki o wielkości $<0.45\mu\text{m}$ unoszone w wodzie jako zawiesiny lub wchodzące w skład osadów dennych. Do substancji tych należą: materiały ilaste, krzemionka, związki humusowe i wytrącony $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Siła wiązania sorpcyjnego metali przez zawiesiny zwiększa się wraz z głębokością wody, a maksymalna wartość osiągana jest w górnej warstwie osadu. Wydajność procesu jak i możliwość wtórnego uwalniania metali limitowana jest składem fizyczno-

chemicznym wody, prędkością przepływu oraz intensywnością rozkładu związków organicznych w osadzie dennym.¹⁷

1.4.2. Współudział sorpcji w procesach jednostkowych

W wielu procesach jednostkowych sorpcja przebiega równolegle obok innych zjawisk i w znacznym stopniu decyduje o skuteczności całego procesu. Ma to miejsce np. w procesie koagulacji w środowisku alkalicznym, prowadzonej wapnem, węglanem magnezu, czy koagulantem dolomitowym. Rolę sorbentów spełniają wytrącające się CaCO_3 i $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a mechanizmem reakcji jest sorpcja fizyczna i chemisorpcja. Związki te formują się również w strąceniowym procesie zmiękczenia wody, a CaCO_3 dodatkowo w procesie rekarbonizacji. Podobnie usuwanie metali zachodzi w procesie koagulacji solami glinu i żelaza. Skuteczność procesu limitowana jest odczynem pH, który dobiera się tak, aby zapewnić minimalną rozpuszczalność produktów hydrolizy koagulantów. Dla większości metali, w przypadku braku ligandów organicznych, lepszym koagulantem są sole żelaza, które mogą być stosowane przy wyższym odczynie pH niż sole glinu. Z drugiej jednak strony $\text{Al}(\text{OH})_3$ charakteryzuje się większą powierzchnią właściwą, a tym samym większą pojemnością sorpcyjną. Aby polepszyć właściwości uformowanych kłaczków oraz zwiększyć stopień ich opadania można zastosować koagulant mieszany (glinowo-żelazowy).¹⁸

Kolejnym procesem jest filtracja powolna i pośpieszna przez materiał filtracyjny nie będący sorbentem. Proces sorpcji zachodzi głównie w porach złoża lub na ziarnach „wpracowanych” - pokrytych tlenkami żelaza i manganu, które posiadają właściwości utleniająco-sorpcyjne. Skład powłok uzależniony jest od udziału związków manganu i żelaza w wodzie i decyduje o rozmiarach powierzchni właściwej.¹⁷

Sorpcja metali ciężkich ma również swój udział w procesie infiltracji, naturalnej i sztucznej przez grunt i osady denne. W procesie uczestniczą również rośliny i mikroorganizmy występujące w stawach infiltracyjnych. Zdolność sorpcyjna i jonowymienna gruntu jest funkcją jego budowy geologicznej. Grunty piaszczyste wykazują mniejszą aktywność sorpcyjną niż te, które zawierają materiały ilaste i substancje humusowe. Niemniej jednak obecność substancji organicznych sprzyja tworzeniu się rozpuszczalnych kompleksów metalo-organicznych, które mogą przenikać do wód podziemnych.¹⁹ Spośród składników mineralnych obecnych w gruntach, ważną rolę w procesie sorpcji odgrywają minerały węglanowe. Ich obecność, szczególnie kalcytu, powoduje wzrost odczynu pH roztworów, zwiększając jednocześnie właściwości buforowe gruntów.²⁰

1.4.3. Niekonwencjonalne materiały sorpcyjne

Najczęściej stosowanymi adsorbentami metali ciężkich są pyliste, ziarniste i granulowane węgle aktywne, natomiast wymiennicami jonowymi – żywice syntetyczne. Istnieje jednak możliwość zastosowania alternatywnych materiałów sorpcyjnych, takich jak surowce naturalne, czy też różnego rodzaju odpady przemysłowe lub rolnicze. Ze względu na pochodzenie, budowę oraz dominujący mechanizm sorpcji można podzielić je na: sorbenty mineralne – zeolity naturalne i materiały ilaste oraz biosorbenty – systemy mikrobiologiczne i biopolimery.^{21,5}

Materiały ilaste są produktami przeobrażeń krzemianów i glinokrzemianów pakietowych powstałych na skutek erozji, transportu i sedymentacji w środowisku lądowym i morskim lub też w wyniku działania wód juwenalnych. Ich zasadniczym motywem strukturalnym są warstwy tetraedryczne i oktaedryczne połączone w tzw. pakiet. Istnienie słabych wiązań międzypakietowych sprawia, że mogą one brać udział w procesach sorpcji powierzchniowej i wymianie jonowej. Wiązanie powierzchniowe jest skutkiem formowania kompleksów metali z grupami Si-O^- i Al-O^- . Oba mechanizmy są ściśle uzależnione od odczynu pH. W środowisku $\text{pH} < 4$ część grup glinowych i krzemowych ulega protonowaniu, co utrudnia tworzenie kompleksów, ale zwiększa wymianę jonową.²²

Materiały ilaste wchodzą w skład osadów dennych i gruntów, dlatego odgrywają znaczącą rolę w usuwaniu jonów metali ciężkich w środowisku naturalnym. Ponadto są nośnikami powłok tlenków i wodorotlenków żelaza i manganu oraz substancji organicznych, które również uczestniczą w wiązaniu metali. Zasadniczo dzielą się na trzy grupy: illity, montmorillonity i kaolinity.

Montmorillonity tworzą urozmaiconą grupę utworów osadowych, których najbardziej znanym przedstawicielem są produkty montmorillonityzacji szkliwa magmowego – *bentonity*. Minerale ten skutecznie usuwa trudno rozpuszczalne mineralne i organiczne połączenia metali.²³ Całkowita pojemność sorpcyjna montmorillonitu w formie Na, wyznaczona w warunkach dynamicznych mieści się w zakresie od 0.29 mval/g dla Cr^{3+} do 0.09 mval/g dla Pb^{2+} . Zmiana wartości odczynu pH oraz obecność ligandów organicznych wpływa w niejednakowym stopniu na efektywności usuwania poszczególnych metali ciężkich.²⁴ W *kaolinitach* pomiędzy pakietami działają siły o charakterze wiązań wodorowych, które tworzą się pomiędzy grupami OH^- warstwy oktaedrycznej a atomami tlenu warstwy tetraedrycznej sąsiedniego pakietu. Z tego powodu pakiety wewnętrzne nie biorą udziału w procesie wymiany jonowej. Pojemność sorpcyjna kaolinitu jest niewielka i wynosi 0,03-0,15mval/g.²⁵ Zdolność sorpcji metali ciężkich przez materiały ilaste maleje w następującej kolejności:

montmorillonit > beidellit > illit > kaolinit

natomiast zdolność do desorpcji:

kaolinit > beidellit > montmorillonit > illit.²⁰

Minerały ilaste są głównym składnikiem matrycy nieorganicznej sorbentów mineralno-węglowych. Pokrycie matrycy skarbonizowanymi, porowatymi cząsteczkami substancji węglowych zmienia charakter sorbentu z hydrofilowego na hydrofobowy, co umożliwia sorpcję organicznych połączeń metali.²⁶

Biosorbentami są to nie tylko żywe i martwe komórki mikroorganizmów, ale również syntetyzowane i wydalone z komórki składniki ściany komórkowej, pigmenty, polisacharydy, glikoproteiny, kwasy nukleinowe i białka. Na powierzchni jak i wewnątrz sorbentu występuje zwykle mozaika różnych grup funkcyjnych, które mogą tworzyć kompleksy z metalami. Są to grupy: karboksylowa (-COOH), aminowa (-NH₂), tiolowa (-SH), fosforanowa (-PO₄) i hydroksylowa (-OH).²⁷ Wiele szczepów bakterii może transformować metale ciężkie w wyniku reakcji utleniania i redukcji oraz metylacji i demetylacji. Mechanizm usuwania jonów metali ciężkich na biosorbentach stanowi szereg zjawisk, których udziału nie można jednoznacznie oszacować. Zalicza się tu: gromadzenie wewnątrzkomórkowe, wiązanie metali ze ścianą komórkową lub błoną cytoplazmatyczną, tworzenie kompleksów jonów metali z polimerami pozakomórkowymi, które mają strukturę polisacharydową lub glikoproteinową; wytrącanie nierozpuszczalnych związków oraz wymianę jonową.²⁸

Za wiązanie jonów metali wewnątrz komórki odpowiadają specyficzne białka wiążące tzw. metalotioniny, chociaż stwierdzono również transport metali na drodze dyfuzji. Połączenia metali z białkami komórkowymi charakterystyczne są dla: sinic, bakterii, glonów, grzybów nitkowatych i drożdży.²⁹ Wśród wielu gałęzi przemysłu duże ilości odpadów mikroorganicznych dostarcza przemysł fermentacyjny. Łatwo dostępnym źródłem biomasy o właściwościach metalosorpcyjnych są glony³⁰ i mchy.³¹

Biopolimery są to substancje wytwarzane przez mikroorganizmy, zawierające w swojej budowie cząsteczki glukozy, galaktozy i kwasu mannuronowego. Wykazują zdolność do wiązania jonów metali ciężkich w wyniku chelatowej wymiany jonowej oraz kompleksowania z różnymi grupami funkcyjnymi.²⁸ Do biopolimerów, które zastosowano w procesie usuwania jonów metali ciężkich należą: tanina, celuloza, chityna, alginian, melanina i lignina.

Celuloza wchodzi w skład trocin drzewnych, łusek ryżu, ksantogeanianu, torfu, czy bawełny. Zestalając celulozę z osadem skrobi (np. kukurydzianej) uzyskuje się trociny ksantogeaninowe.³² Wysoką pojemnością sorpcyjną charakteryzują się odacetylowane

poходne *chityny*: chitosan i glusamina.^{33,34} *Tanina* występuje w wielu produktach ubocznych pochodzących z rolnictwa i przetwórstwa drzewnego takich jak: łupki orzechów ziemnych, włoskich i kokosowych,³⁵ fusy herbaty i kawy,³⁶ kora drzewna i trociny.

Próby usuwania jonów metali ciężkich przeprowadzono również na sorbentach pochodzenia zwierzęcego: *włosach ludzkich*,³⁷ czy *żelatynie kostej*.³⁸ Efektywnym sorbentem metali ciężkich są także *popioły lotne* będące produktem odpadowym pochodzącym z odpylania gazów spalinowych z elektrocieplowni³⁹ oraz *żużel* – produkt uboczny wysokotemperaturowych procesów metalurgicznych. Żużel ma większą pojemność sorpcyjną względem metali niż glinka montmorillonitowa i piasek pokryty wodorotlenkami Fe(II) i Cr(III).⁴⁰

2. NATURALNY ZEOLIT – KLINOPTYLOLIT

Słowo „zeolit” jest pochodzenia greckiego i oznacza „wrzący kamień”. Nazwę tą w 1765 roku wprowadził szwedzki mineralog Freiherr Axel von Cronstedt, który odkrył, że niektóre minerały podczas ogrzewania wydzielają duże ilości wody i wyglądają tak jakby wrzały. Nazywano je również „sitami molekularnymi” ze względu na ich zdolność rozdzielania mieszanin różnych substancji. W chwili obecnej grupa zeolitów naturalnych liczy około 40 minerałów, jednak największe znaczenie praktyczne i handlowe mają tylko trzy: klinoptylolit, chabazyt i mordenit. Z tej grupy, najbardziej rozpowszechnionym w przyrodzie jest klinoptylolit. Minerał ten posiada szerokie spektrum specyficznych cech fizykochemicznych, które mogą być dodatkowo wzmacniane przez wstępną obróbkę chemiczną lub termiczną pod kątem indywidualnego zastosowania. Jednak największą zaletą klinoptylolitów jest brak negatywnego oddziaływania na środowisko naturalne, dlatego określa się je mianem „ekologicznego” materiału sorpcyjnego.⁴¹

2.1. GENEZA I WYSTĘPOWANIE

Lokalizacja tufów klinoptylolitowych w wielu krajach świata związana jest ściśle z rozwojem działalności wulkanicznej w danej epoce geologicznej. Spotyka się je w utworach magmowych, metamorficznych i osadowych. W dwu pierwszych przypadkach klinoptylolit powstał na skutek zeolityzacji szkliwa magmowego w ograniczonym polu stabilności warunków ciśnienia i temperatury. Nastąpiła wtedy alimentacja głębokowodnego zbiornika popiołami wulkanicznymi o odczynie od kwaśnego do średnio alkalicznego. Z reakcji

chemicznej produktów hydrolizy powstał przy nadmiarze krzemionki opalowej – klinoptylolit.^{42,43}

Klinoptylolity osadowe najczęściej spotyka się w utworach młodszych od triasowych, zwłaszcza w paleogeńskich. W większości powstały w środowisku słabo alkaicznym w drodze przeobrażeń obojętnych i kwaśnych utworów wiotklastycznych płytko wodnych (osady zasolonych wód alkaicznych, osady denne współczesnych wód oceanicznych). Tylko przy unikalnych wzajemnych przemieszczeniach kier skorupy kontynentalnej i oceanicznej natury przesuwczej, nasuwczej i wypiętrzającej mogły znaleźć się w warunkach dogodnych do eksploatacji odkrywkowej. Takie wydarzenia tektoniczne miały miejsce we wschodnich Karpatach fliszowych Polski.⁴⁴ Zlokalizowane na Pogórzu Dynowskim obszary iłupków klinoptylolitowo-montmorillonitowych nadających się do eksploatacji odkrywkowej, o zawartości klinoptylolitu powyżej 25%, obliczono prognostycznie na ok. 6.5-7.5 mln m³.⁴² Ich wydobywanie ogranicza się raczej do celów naukowo-badawczych, które od wielu lat prowadzone są głównie przez Politechnikę Wrocławską.⁴⁵

Największe pokłady klinoptylolitów pochodzenia sedimentacyjnego odkryto w zachodniej części Stanów Zjednoczonych, Meksyku i Rosji oraz na Węgrzech. W typowej kopalni odkrywkowej wydobywa się 20-50 tys. t. tufu klinoptylolitowego rocznie. Zawartość czystego minerału wynosi 60-90% i jest czynnikiem decydującym o cenie rynkowej, która waha się w granicach od 50 do 300 US\$ za tonę.⁴⁶ Szeroki przegląd zasobności złóż oraz producentów zeolitów naturalnych można znaleźć w pracy Różyckiej i Stechman.⁴⁷

2.2. BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI

Klinoptylolit jest minerałem z szeregu heulandytu. Jego wzór tlenkowy ma postać:

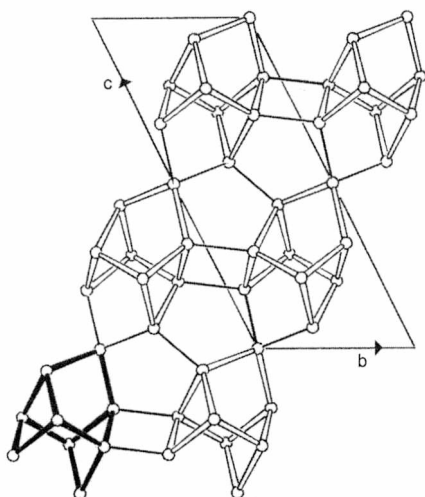


Podstawowym elementem szkieletu zeolitu jest tetraedr, którego centrum obsadzone jest atomem krzemu lub glinu, a naroża zajmują cztery atomy tlenu. Każdy atom tlenu jest wspólny dla tetraedrów AlO_4 i SiO_4 , przy czym zgodnie z regułą Löwensteina tetraedry AlO_4 nie mogą łączyć się z innymi tetraedrami AlO_4 . Stosunek molowy Si/Al w sieci krystalicznej, tzw. **moduł zeolitu**, dla klinoptylolitu osiąga wartość 5÷6. Różne wartości modułu zeolitowego w obrębie jednego typu strukturalnego wynikają z niejednakowych warunków ich krystalizacji. Połączone ze sobą czterościany tlenowo-krzemowe i tlenowo-glinowe tworzą ciągłą sieć przestrzenną o strukturze szkieletowej. Grupa przestrzenna klinoptylolitu zaliczana jest do układów jednoskośnych (klasa daszka) C2/m. Wszelkie odchylenia od tej

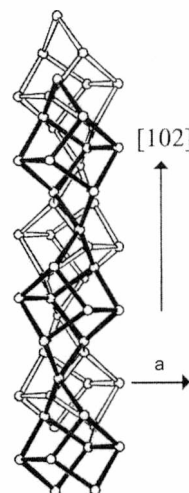
symetrii spowodowane są niejednakowym rozmieszczeniem atomów Al i Si w tetraedrach i są przyczyną różnic w budowie strukturalnej klinoptylolitów.⁴⁸

Rozpatrując budowę przestrzenną klinoptylolitu przyjmuje się, że dwa pierścienie 4-członowe połączone są atomem mostkowym T (linie pogrubiowane na rys.1a) ze swoim odbiciem lustrzanym (obróconym o 180° wokół osi prostopadłej do płaszczyzny kartki, która przechodzi przez atom mostkowy) stanowią łańcuch równoległy do ściany [102]. Sąsiednie dwa łańcuchy (będące swoim odbiciem translacyjnym względem osi c) są połączone pierścieniami 4 i 5-członowymi i stanowią powtarzającą się okresowo jednostkę strukturalną w płaszczyźnie ac (rys.1b).⁴⁹

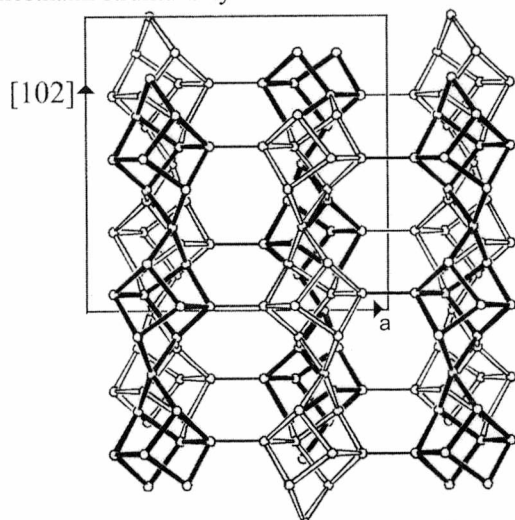
a) jednostka strukturalna wzdłuż osi b



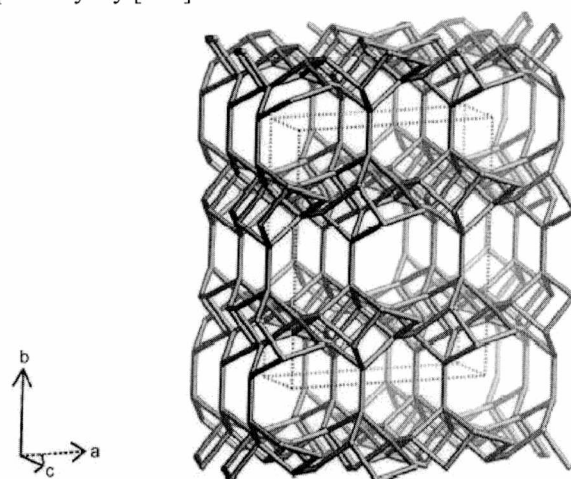
b) jednostka strukturalna prostopadła do płaszczyzny [102] i osi b



c) system kanałów 10 i 8-członowych pomiędzy jednostkami strukturalnymi



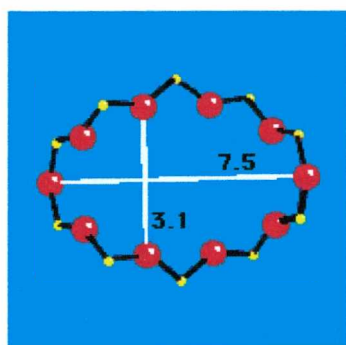
d) struktura przestrzenna klinoptylolitu wzdłuż płaszczyzny [001].



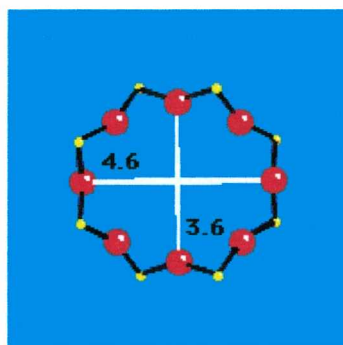
Rys.1 Konstrukcja jednostki strukturalnej klinoptylolitu

W wyniku połączenia wzdłuż osi b , leżących w płaszczyźnie prostopadłej do $[102]$ sąsiednich jednostek strukturalnych rys.1c (odwróconych względem siebie o 180°), otrzymuje się dwuwymiarowy system kanałów wewnętrznych klinoptylolitu (rys.1d). Powstałe kanały tworzą pierścienie złożone z 10 lub 8 czworościanów. 10-członowe kanały ($7,5 \times 3,1 \text{ \AA}$) (rys.2a) i 8-członowe kanały ($4,6 \times 3,6 \text{ \AA}$) rys.2b przebiegają prostopadle do osi b i przecinają się w płaszczyźnie ściany $[010]$ z 8-członowym kanałem ($4,7 \times 2,8 \text{ \AA}$) (rys.2c) przebiegającym równoległe do płaszczyzny ścian $[100]$ i $[102]$.⁵⁰

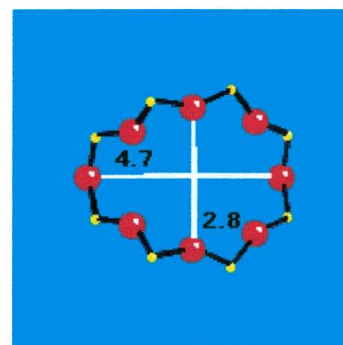
a) pierścień 10- członowy



b) pierścień 8- członowy



c) pierścień 8- członowy



Rys.2 Struktury pierścieniowe klinoptylolitu

W warunkach standardowych kanały szkieletu zeolitowego wypełnione są cząsteczkami wody i ruchliwymi kationami: Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ i Na^+ . Ich rola polega na kompensowaniu ujemnego ładunku sieci krystalicznej, wywołanego zamianą kationów Si^{4+} na Al^{3+} (kationy szkieletowe).

1.2.1. Właściwości jonowymienne

Kationy wymienne otoczone cząsteczkami wody i atomami tlenu zajmują ściśle określone miejsce w wewnętrznej przestrzeni swobodnej zeolitu. Ponieważ nie są trwale związane ze szkieletem, mogą być podstawiane przez kationy obecne w środowisku zewnętrznym. Zjawisko to nie polega jednak na prostej zamianie kationu na kation, ale raczej na wzajemnym przemieszczaniu pozycji kationów i molekuł wody w cząsteczce zeolitu, a nawet utracie niewielkiej ilości wody.⁵¹ Proces uwarunkowany jest energią hydratacji i dehydratacji jonów, ich wartościowością oraz natężeniem pola elektrycznego struktury zeolitu. W związku z tym, efektywność wymiany jonów nie jest taka sama. Okazuje się przy tym, że jony, które przeniknęły do wnętrza klinoptylolitu na zasadzie wymiany jonowej, okupują różne pozycje krystalograficzne. Różnica ta dotyczy nie tylko typu pierścieni (8- czy

10-członowe), ale także pozycji w obrębie tych samych pierścieni.⁵² To specyficzne zachowanie wymienników jonowych w odniesieniu do danego jonu określa się mianem powinowactwa i przedstawia w postaci tzw. **szeregów selektywności**. W praktyce wyznacza się je na podstawie wartości pojemności jonowymiennej uzyskanej dla indywidualnych jonów, przy zachowaniu jednakowych warunków badawczych.

Wielkość pojemności jonowymiennej determinowana jest zawartością kationów wymiennych oraz stosunkiem Si/Al. Wraz ze zmniejszeniem modułu zeolitu, zwiększa się pojemność, a maksymalną wartość uzyskuje się dla Si/Al=1. Teoretycznie maksymalna pojemność jonowymienna powinna być równa ilości kationów wymiennych. Badania składu chemicznego wskazują jednak, że ok. 50% Ca^{2+} , 10% Na^{2+} i niemal cały Mg^{2+} nie ulegają wymianie. Spowodowane jest to tzw. **efektem sitowym** wynikającym z rozmiarów kanałów sorpcyjnych lub też lokalizacją kationów wymiennych w domieszkach niezeolitowych, które nie posiadają właściwości jonowymiennych.⁵³

Zwiększenie pojemności jonowymiennej uzyskuje się poprzez obróbkę chemiczną zeolitów, która polega na podstawieniu kationów wymiennych jednym, łatwo wymienialnym jonem (forma homojonowa zeolitu). W tym celu stosuje się najczęściej sole Na, K, Ag, NH_4 . Natomiast obróbka termiczna oraz czynniki agresywne o odczynie $\text{pH} > 10$ i $\text{pH} < 2$ powodują destrukcję struktury zeolitu, przez co zmienia się średnica kanałów i niektóre miejsca aktywne mogą stać się niedostępne dla jonów o zbyt dużych rozmiarach.⁵⁴

Selektywność klinoptylolitów uwarunkowana jest nie tylko rodzajem wymienianych jonów, warunkami prowadzenia procesu, czy zastosowaną obróbką wstępną. Tarasevich i in.⁵⁵ podczas usuwania jonów K^+ i Pb^{2+} , analizowali skład chemiczny oraz struktury tufów klinoptylolitowych pochodzących z różnych złóż geologicznych, które przeprowadzono w formę Na. Oba zeolity miały taką samą wartość modułu zeolitowego i porównywalną pojemność jonowymienną. Okazało się, że próbka wyjściowa bogata w Ca^{2+} , po regeneracji wykazywała większą selektywność do Pb^{2+} , natomiast próbka wyjściowa bogata w Na^+ , po regeneracji wykazywała większą selektywność do K^+ . Takie preferencyjne usuwanie jonów o danej wartościowości jest efektem **pamięci zeolitów**, zakodowanej poprzez określone rozmieszczenie kationów Si^{4+} i Al^{3+} w strukturze. Specyfika pamięci jest ściśle związana ze składem roztworów wyjściowych i warunkami krystalizacji. W związku z tym skład chemiczny, rodzaj domieszek oraz charakterystyka mineralogiczna klinoptylolitu może zmieniać się nawet w obrębie tego samego złoża, różnicując właściwości jonowymienne próbek zeolitu.

1.2.2. Właściwości sorpcyjne

Właściwości sorpcyjne klinoptylolitu są wynikiem działania nierównoważonych sił powierzchniowych, które przyciągają cząsteczki z zewnętrznej fazy. Zjawisko to występuje na powierzchni zewnętrznej ziaren (adsorpcja) oraz w całej ich objętości (absorpcja) ze względu na rozwiniętą powierzchnię wewnętrzną zeolitów. Klinoptylolit jest minerałem biporowatym. Charakteryzuje się porowatością pierwotną, która jest uwarunkowana budową krystaliczną cząstek oraz porowatością wtórną powodowaną istnieniem różnych domieszek. Pory wtórne odpowiadają za pochłanianie względnie dużych cząstek i odgrywają szczególną rolę w procesach sorpcyjnych i katalitycznych. Zwiększenie porowatości można uzyskać poddając klinoptylolit obróbce termicznej lub chemicznej.⁴¹ W wyniku tych procesów następuje również wzbogacanie tufu klinoptylolitowego poprzez rozpuszczanie i destrukcję domieszek niezeolitowych.

Ogrzewanie klinoptylolitu powoduje odparowanie wody zeolitowej, która w warunkach standardowych wypełnia kanały w ilościach stechiometrycznych. Na tej podstawie wyznacza się objętość wolnych przestrzeni zeolitów. Praktycznie jednak do temperatury 600-800°C klinoptylolit zachowuje zdolność do rehydratacji i sorpcji.⁵⁶ Termostabilność klinoptylolitu jest silnie uzależniona od formy kationowej, w jaką przeprowadzono zeolit i rośnie w następującej sekwencji: Cs=K>NH₄>Na>Sr=Ca=Mg>Li.⁵⁷ Poddany działaniu kwasów klinoptylolit traci kationy wymienne, a w przypadku roztworów stężonych, nawet glin szkieletowy zachowując nadal strukturę krystaliczną i właściwości sorpcyjne. Zazwyczaj dochodzi do zmiany tekstury porów. Zwiększa się ilość makro- i mezoporów kosztem zmniejszenia ilości mikroporów (<0.4nm).⁵⁸

Twardość klinoptylolitu wg skali Mohsa waha się w granicach 3.5-4. Jego wytrzymałość mechaniczna jest więc dostatecznie duża, aby zastosować go jako wypełnienie kolumn jonowymiennych, bez straty masy na skutek ścierania. Z kolei gęstość klinoptylolitu wynosząca mniej więcej 2 g/cm³ pozwala na łatwe oddzielenie go od oczyszczanego roztworu.⁴¹

2.3. ZASTOSOWANIE KLINOPTYLOLITÓW W OCHRONIE ŚRODOWISKA

Kierunki zastosowań klinoptylolitu wynikają z jego specyficznych właściwości sorpcyjnych i jonowymiennych. Dotyczy to głównie ochrony środowiska, rolnictwa oraz wielu gałęzi przemysłu, takich jak: chemia, budownictwo, energetyka i przemysł farmaceutyczny. W ochronie środowiska klinoptylolit można zastosować do oczyszczania wody i ścieków, a także do unieszkodliwiania odpadów.

2.3.1. Usuwanie pierwiastków promieniotwórczych

Ponad 40 lat temu w pionierskich badaniach L. Ames Jr. przedstawił możliwość zastosowania klinoptylolitów do usuwania strontu i cezu z roztworów wodnych.⁵⁹ Obecnie w USA klinoptylolity stosuje się do dezaktywacji odpadów radioaktywnych w kilku elektrowniach atomowych oraz na terenach gdzie przeprowadzano próby nuklearne, m.in. w Hanford w stanie Washington, West Valley w stanie New York, czy Savannah River Site w Południowej Karolinie.⁶⁰ Na podstawie badań eksperymentalnych stwierdzono, że klinoptylolit ma większą selektywność względem ^{137}Cs niż względem innych kationów litowców i wapniowców, a jego pojemność jonowymienna jest 30-krotnie większa niż żywic syntetycznych. Zastosowanie kolumn z wypełnieniem zeolitowym pozwala na eliminację promieniotwórczych izotopów cezu, strontu i plutonu z wydajnością dochodzącą do 100%.⁶¹

Radioaktywny ^{99}Mo występuje w roztworach wodnych w postaci stabilnej formy anionowej MoO_4^{2-} , którą również można usunąć na klinoptylolicie poddając go wcześniej odpowiedniej modyfikacji. Polega ona na wprowadzeniu do fazy zeolitu kationów (głównie Pb^{2+} i Ag^+), które wiążą molibden wewnątrz struktury zeolitu w postaci nierozpuszczalnych kompleksów.⁶² Podobnie modyfikowany klinoptylolit zastosowano do usuwania izotopu ^{125}J , sorbowanego w formie J^- i JO_3^- .⁶³

Największym jak dotychczas praktycznym zastosowaniem zeolitów naturalnych było użycie klinoptylolitu z kopalni Sokirnickoje (Zachodnia Ukraina) do usuwania skutków awarii czarnobylskiej w 1986 roku. Ponad 200 tys. t. tufów klinoptylolitowych zrzucono z powietrza na reaktor i jego okolice uniemożliwiając sorpcję cezu i strontu przez gleby i zanieczyszczeniu wód gruntowych.⁶⁴ Kolumny z wypełnieniem klinoptylolitowym zastosowano również do usuwania pierwiastków promieniotwórczych z rzeki Dniepr, której wody pozyskiwano do celów pitnych. Pozwoliło to na redukcję 95% ^{137}Cs i ok. 60% ^{90}Sr oraz pewnej części jonów miedzi, ołowiu i amonu.⁶⁵ Według Abusafa i in.⁶⁶ najbardziej efektywna w usuwaniu pierwiastków promieniotwórczych jest forma NH_4 klinoptylolitu. Zastosowanie klinoptylolitów w sposób pośredni (np. w glebach) pozwala skutecznie zabezpieczyć rośliny i ich owoce przed sorpcją radionuklidów. Również 10% dodatek do paszy dla krów obniża o 30% zawartość cezu w mleku.^{67,68}

Zużyte, nasycone pierwiastkami promieniotwórczymi zeolity poddaje się cementacji lub zeszkleniu w piecu indukcyjnym, zamyka w obudowie z betonu i umieszcza na wyznaczonych składowiskach.

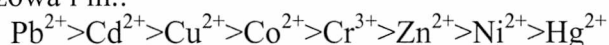
2.3.2. Usuwanie metali ciężkich

Klinoptylolity są aktywnymi sorbentami niemal wszystkich jonów metali ciężkich obecnych w środowisku wodnym. Ich pojemność jonowymienna według Zamzowa i in.⁶⁹ mieści się w zakresie od 1.6 mval/g dla Pb^{2+} do 0 mval/g dla Hg^0 .

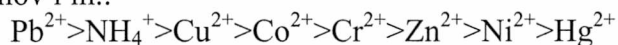
Przyjmuje się, że usuwanie jonów metali ciężkich na tufach klinoptylolitowych jest zjawiskiem kompleksowym, na które składa się przede wszystkim wymiana jonowa oraz sorpcja na wewnętrznej i zewnętrznej powierzchni ziaren. Sorpcja zachodzi głównie na powierzchni domieszek niezeolitowych tj. kwarc czy, montmorillonit, a procesem towarzyszącym jest strącanie kompleksów hydroksylowych metali.^{70,71} Efektywność procesu limitowana jest przede wszystkim składem i odczynem pH roztworu, które determinują powstawanie ligandów organicznych i nieorganicznych metalu. Formy te nie tylko nie uczestniczą w wymianie jonowej, ale również mogą blokować dostęp do miejsc aktywnych zwłaszcza, że procesy strącania zachodzą także w porach zeolitu.⁷² Podobnie frakcja pylista powoduje zapychanie części otwartych porów w strukturze zeolitu, co wpływa niekorzystnie na efektywność procesu.⁷³

Istotny wpływ na proces ma również rodzaj zastosowanej formy homojonowej zeolitu. Badania przeprowadzone dla jonów Ag^+ wskazały, iż efektywność ich usuwania malała w następującej sekwencji form klinoptylolitu: $\text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$.⁷⁴ Takie same badania dla Pb^{2+} wskazały na szereg: $\text{Na}^+ = \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{H}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$.⁶⁹ Na podstawie badań rentgenograficznych stwierdzono, że każda z form homojonowych charakteryzuje się osobliwą dystrybucją zarówno kationów wymiennych jak i otaczających je cząsteczek wody, czego konsekwencją są niejednakowe rozmiary kanałów wewnętrznych.^{75,76} Wynika stąd, że dla różnych form klinoptylolitu można uzyskać różne przebiegi szeregów selektywności w odniesieniu do takich samych jonów. Poniżej zamieszczono kilka przykładowych szeregów zdolności do selekcji jonowymiennej wyznaczonych dla formy Na klinoptylolitu, uważanej za szczególnie selektywną względem większości metali ciężkich.

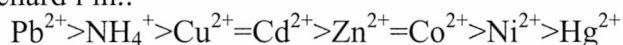
Zamzowa i in.:⁶⁹



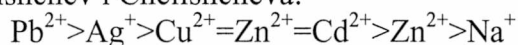
Assenov i in.:⁷⁷



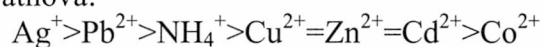
Blanchard i in.:⁷⁸



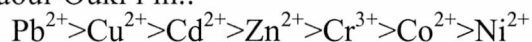
Chelishchev i Chelishcheva:⁷⁹



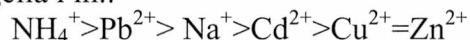
Horvathova:⁸⁰



Kesraoui-Ouki i in.:⁸¹

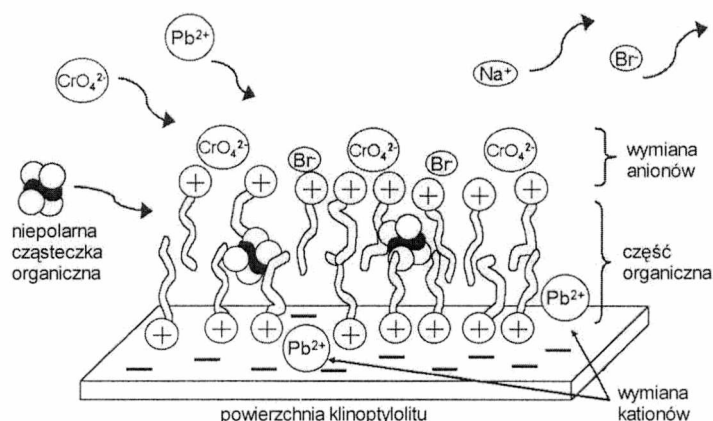


Langella i in.:⁸²



Niestety autorzy tych szeregów nie podają wszystkich szczegółów, które w istotny sposób mogły wpłynąć na kolejności jonów. I tak na przykład, dla Ni^{2+} wyznaczono następujący szereg anionów: $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$, których obecność w roztworze zmienia efektywność usuwania tego metalu nawet o 25%.⁸³ Z drugiej jednak strony, niska selektywność klinoptylolitu względem jonów Ni^{2+} i Hg^{2+} wynika z wysokiej stabilności kompleksów powstałych na skutek koordynowania tych metali właśnie przez jony Cl^- i OH^- . Utworzone tak cząsteczki są zbyt duże, aby mogły wnikać w strukturę zeolitu i ulec wymianie jonowej.⁸⁴ Przeprowadzając podobne badania dla Fe^{3+} zauważono, że w zależności od stężenia metalu, z roztworu usuwane jest 15-80% anionów SO_4^{2-} lub HPO_4^{2-} . Było to wynikiem tworzenia kompleksów, które częściowo ulegały wytrąceniu, a częściowo usunięciu na klinoptylolicie, przypuszczalnie w procesie sorpcji powierzchniowej. Niemniej jednak, połączenie procesu wytrącania i wymiany jonowej pozwoliło na obniżenie zawartości jonów Fe^{3+} w 99%, podczas gdy oddzielnie w wymianie jonowej usuwano 42%, a przez strącanie 80%.⁸⁵

W procesie wymiany jonowej usuwane są formy kationowe metali. Istnieje także możliwość chemicznej modyfikacji powierzchni klinoptylolitu w celu przystosowania jej do sorpcji metali również w formie anionowej. Kationy wymienne na powierzchni bardzo małych ziaren zeolitowych zastępuje się dużymi molekułami (np. IV rzędownymi aminami), pozostawiając jednocześnie wewnętrzną porowatość dostępną dla kationów (rys.3). Powierzchniowo modyfikowane zeolity sorbują takie aniony jak: CrO_4^{2-} , AsO_3^{2-} , TeO_3^{2-} , SeO_3^{2-} oraz szereg niepolarnych substancji organicznych.⁸⁶ Klinoptylolit poddany powierzchniowej modyfikacji $\delta\text{-MnO}_2$ zastosowano do usuwania Mn^{3+} z wód powierzchniowych, gruntowych i ścieków z zakładów farbiarskich.⁸⁷



Rys.3 Mechanizm usuwania kationów i anionów metali ciężkich na powierzchniowo modyfikowanym klinoptylolicie w formie Na.⁸⁸

Klinoptylolit jest modyfikatorem właściwości fizycznych i chemicznych gleb. Dzięki swojej budowie wewnątrzkryształicznej oraz właściwościom sorpcyjnym i jonowymiennym jego oddziaływanie w glebie ogranicza się do kationów i małych molekuł (o średnicy poniżej 1nm). Selektywność ta nie ma wpływu na właściwości makromolekuł frakcji organicznej gleby.⁸⁹ Zjawisko to wykorzystuje się do minimalizacji przecieków metali (zwłaszcza Fe, Cu, As, Pb, Zn) z gleb, które są podłożami składowisk różnych odpadów. Nie wiadomo jednak jak długo zeolit może utrzymać wbudowane w swoją strukturę metale ciężkie. Należy sądzić, że w warunkach silnego zakwaszenia gleb klinoptylolit będzie mało stabilny i ulegnie rozpadowi w wyniku czego, metale ciężkie mogą z powrotem przejść w formę rozpuszczalną.⁹⁰

Nasycony metalami ciężkimi klinoptylolit można podobnie jak w przypadku pierwiastków promieniotwórczych, poddać cementacji lub zeszkleniu, a następnie zamknięciu w betonowej obudowie. Istnieje również możliwość odzysku metali w procesie regeneracji zeolitu, połączonej z elektrolitycznym wydzielaniem. Efektywność procesu regeneracji limitowana jest zarówno stężeniem roztworu regeneranta jak i czasem kontaktu ze złożem zeolitowym. Podawane w literaturze stężenia NaCl mieszczą się w zakresie 1-7%.^{91,53} Istotne jest przy tym, że zdolność metali do desorpcji wzrasta w kierunku przeciwnym do szeregu selektywności.⁸⁰

2.3.3. Usuwanie azotu amonowego

Klinoptylolit charakteryzuje się szczególną wybiórczą zdolnością do pochłaniania jonów NH_4^+ . Badania Koona i Kaufmana⁹² dowodzą, że azot amonowy usuwany jest z ponad

90% efektywnością. Już w latach 70-tych w Stanach Zjednoczonych używano klinoptylolitu do usuwania azotu amonowego z wód naturalnych oraz w oczyszczalniach ścieków komunalnych, przemysłowych i rolniczych.⁹³ Trzy serie kolumn z wypełnieniem klinoptylolitowym (każda seria o łącznej masie 30 ton) z kompleksową regeneracją oraz odzyskiem amoniaku, jest częścią oczyszczalni ścieków garbarskich na Słowacji.⁹⁴ W Japonii tufy klinoptylolitowe z powodzeniem stosowane są do oczyszczania ścieków z zakładów mydlarskich i produkcji środków piorących oraz obniżania zawartości amoniaku w cyrkulacyjnym obiegu wody w systemach hodowli ryb.⁹⁵

Uważa się, że proces usuwania azotu amonowego na klinoptylolicie ma charakter wymiennie-sorpcyjny, w którym dominującą rolę odgrywa wymiana jonowa. Optymalne warunki usuwania jonów amonowych z roztworów wodnych występują w środowisku słabo-kwaśnym i obojętnym.⁹⁶ Zdolność jonowymienna formy sodowej klinoptylolitu słowackiego w stosunku do jonów amonowych wynosi 0,16 mg/g, a wstępna obróbka chemiczna i termiczna wpływa nieznacznie na jej zwiększenie. Długość cyklu pracy kolumny z wypełnieniem klinoptylolitowym determinowana jest przez twardość wody, a w szczególności przez jony wapniowe, które mogą blokować do 80% dynamicznej pojemności jonowymiennej. Klinoptylolit stanowi również dobre podłoże do rozwoju bakterii nitryfikacyjnych.⁹⁷ Nasycony amoniakiem klinoptylolit wykorzystuje się do poprawy fizycznych i chemicznych właściwości gleb. Można również regenerować go kwasem siarkowym, otrzymując w ten sposób siarczan amonu nadający się do wykorzystania jako nawóz.

2.3.4. Adsorpcja i desorpcja wody

Klinoptylolity charakteryzują się wysoką selektywnością i pojemnością sorpcyjną względem trwałych dipoli, jak np. molekuly wody, dlatego stosuje się je jako adsorbenty do dokładnego osuszania i oczyszczania gazów i cieczy technologicznych. Odwodnione zeolity, zwłaszcza przy niskich ciśnieniach, mają większą pojemność adsorpcyjną względem pary wodnej niż np. tlenku glinu. Ich charakterystyczną cechą jest mała zależność zdolności absorpcyjnej pary wodnej od temperatury.⁹⁸ Klinoptylolit jest szczególnie przydatny do regulacji poziomu wilgoci w warunkach małej wilgotności. Izoterma adsorpcji pary wodnej dla klinoptylolitu charakteryzuje się wyraźną nieliniowością, co w praktyce objawia się dużą różnicą zdolności adsorpcyjno-desorpcyjnej pary wodnej w niskiej i wysokiej temperaturze. Dehydratacja klinoptylolitu w ciągu dnia i pochłanianie wody nocą prowadzi do zmiany temperatury otoczenia w stopniu wystarczającym do klimatyzacji małych pomieszczeń. W

USA wykorzystuje się tą właściwość klinoptylolitu do produkcji chłodziarek oraz tanich nośników energii cieplnej służących chociażby do nagrzewania wody w warunkach domowych.^{99,100}

W przemyśle właściwości osuszające klinoptylolitu wykorzystuje się do osuszania gazów obojętnych, tj. produktów spalania gazu opałowego z małym nadmiarem powietrza oraz do osuszania powietrza atmosferycznego wykorzystywanego w układach pneumatycznych przyrządów kontrolno-pomiarowych. W przemyśle rafineryjnym i petrochemicznym można je zastosować do osuszania gazów pirolitycznych, wodorowych, syntezowych i cieczy węglowodorowych. Zdolność sorpcyjną pary wodnej można zwiększyć np. poprzez dekrystalizowanie minerału ługiem sodowym w temperaturze 100°C po uprzedniej kalcynacji.¹⁰¹

Uzyskiwany z wysypisk odpadów komunalnych metan może być nie tylko efektywnie oczyszczony przez klinoptylolit z pary wodnej, ale również z CO₂, N_xO_y, H₂S. Ponieważ woda stanowi jedną z najsilniejszych trucizn procesu polimeryzacji, klinoptylolit wykorzystuje się również do osuszania surowców i półproduktów przeznaczonych do produkcji różnych materiałów syntetycznych (m.in. chlorku metylu, ciekłych węglowodorów aromatycznych). W rolnictwie wykorzystuje się klinoptylolit jako środek zapobiegający zbrylaniu nawozów mineralnych i do osuszania wilgotnego ziarna.¹⁰²

2.3.5. Adsorpcja gazów

Ze względu na wysoką kwasoodporność i termostabilność klinoptylolit można zastosować do oczyszczania mieszanin gazowych w skład, których wchodzi domieszki agresywne: CO₂, H₂S, SO₂, NH₃, N_xO_y, Cl₂. Przy stężeniu 0,3% obj. siarkowodoru w gazie ziemnym pojemność adsorpcyjna klinoptylolitu wynosi średnio 0,52-0,6% i rośnie wraz z podwyższeniem ciśnienia cząstkowego H₂S. Na skutek adsorpcji wody, obniżenie pojemności nawet 30%, występuje podczas oczyszczania gazu wilgotnego. Zastosowanie klinoptylolitu do usuwania siarkowodoru z naturalnego gazu pochodzącego z odwiertów naftowych jest jedną z najtańszych metod otrzymywania siarki.⁴¹ Równoczesna adsorpcja CO₂, którego ilość w biogazie dochodzi do 40%, powoduje podwyższenie kaloryczności gazu.

Klinoptylolit stosuje się do usuwania dwutlenku siarki z różnych zrzutów przemysłowych i gazów kominowych powstających przy wytopianiu rud siarczków metali, a także w elektrowniach opalanych węglem lub olejem opałowym. Desorpcja SO₂ następuje w wyniku przedmuchiwania zeolitu gorącym powietrzem lub przegrzaną parą wodną. Odzyskany dwutlenek siarki używa się do produkcji np. kwasu siarkowego, czy siarczanu

amonu.¹⁰³ Ze względu na duże różnice w pojemności adsorpcyjnej względem tlenu i azotu, klinoptylolity są stosowane do wzbogacania powietrza w tlen. Właściwość tą wykorzystano m.in. do produkcji przenośnych generatorów tlenu. Koszt takiego tlenu jest znacznie niższy od tlenu wytworzonego przez rektyfikację skroplonego powietrza.¹⁰⁴ Efektywność procesu zależy od formy homojonowej klinoptylolitu i maleje w następującej sekwencji: $K > Rb > Na > Cs > Li$. Z kolei do rozdzielania mieszaniny gazów N_2-CH_4 najbardziej selektywna okazała się forma Ca.¹⁰⁵ Zdolności adsorpcyjne klinoptylolitu wykorzystano również do oczyszczania chloru z domieszek dwutlenku azotu i chlorku nitrozyłu oraz do adsorpcji N_xO_y z gazów odlotowych pieców martenowskich. Sелеktywność klinoptylolitu względem określonego gazu jest funkcją jego formy kationowej. Największą efektywność usuwania NO uzyskano dla formy Li i Mg klinoptylolitu, SO_2 dla formy Li i Mg, natomiast CO i CO_2 dla formy Na i Mg.¹⁰⁶

2.3.6. Sorpcja zanieczyszczeń organicznych

Tufy klinoptylolitowe ze względu na specyficzną budowę krystaliczną odznaczają się zdolnością zatrzymywania zanieczyszczeń ropopochodnych wewnątrz przestrzeni porów (absorpcja) oraz na ich powierzchni (adsorpcja). Porowatość wtórna zeolitu odpowiada za adsorpcję zanieczyszczeń olejowych, natomiast porowatość pierwotna za absorpcję węglowodorów o krótkim łańcuchu węglowym, które mogą wnikać do struktury krystalicznej. Badając możliwość usuwania związków ropopochodnych na klinoptylolicie zauważono, że efektywność tego procesu w dużym stopniu zależy od wartości odczynu pH roztworu adsorptywu. Największy procent usuwania (87,7%) uzyskano przy pH=7. Stwierdzono, że klinoptylolity stanowią dobre podłoże do immobilizacji i rozwoju mikroorganizmów rozkładających produkty ropopochodne. Połączenie procesu sorpcji z biodegradacją zaadsorbowanych zanieczyszczeń wydłuża czas pracy złoża filtracyjnego.¹⁰⁷ Sita molekularne klinoptylolitu są bardzo skuteczne w usuwaniu n-parafin z benzyny w celu podwyższenia jej liczby oktanowej oraz w wydzielaniu n-parafin z ciężkich frakcji naftowych. Zużyte zeolity można regenerować poprzez wyprażanie w temperaturze 500°C, a następnie ponownie wykorzystać, ponieważ ten sposób regeneracji nie zmniejsza ich zdolności sorpcyjnych. Najczęściej jednak klinoptylolity z zaadsorbowanymi olejami są spalane w spalarniach. Ponieważ desorpcja olejów z klinoptylolitu jest niewielka, istnieje możliwość składowania ich na wysypiskach.

Klinoptylolit wykazuje dużą przydatność do usuwania wielu związków chloroorganicznych z roztworów wodnych. Wyznaczona w warunkach nieprzepływowych pojemność adsorpcyjna zeolitu względem chloroformu wynosiła 7.4 mgCHCl₃/g.¹⁰⁸

2.3.7. Procesy katalizy

Do najcenniejszych właściwości zeolitów należą ich zdolności katalityczne. Katalizatory zeolitowe odznaczają się wysoką selektywnością oraz znaczną odpornością na trucizny. Różne formy kationowe klinoptylolitu charakteryzują się różną aktywnością katalityczną. Klinoptylolit naturalny i jego modyfikowane formy mogą być nośnikami metali szlachetnych i przejściowych, co pozwala na wykorzystanie ich do przyspieszania reakcji izomeryzacji, alkilowania, uwodornienia, czy odsiarczania. Postać wodorowa klinoptylolitu charakteryzuje się dużą aktywnością katalityczną w reakcji odwadniania alkoholi.¹⁰⁹ Klinoptylolity używa się również jako nośniki katalizatorów wykorzystywanych w procesach krakingu katalitycznego, reformingu, dehydratacji i wielu innych procesach użytecznych w przeróbce ropy naftowej i gazu ziemnego.¹¹⁰

3. MODELOWANIE PROCESU WYMIANY JONOWEJ

3.1. RÓWNOWAGA PROCESU

Wymian jonowa jest procesem odwracalnym i przebiega w ilościach ekwiwalentnych. Przez analogię z chemiczną reakcją podwójnej wymiany dla **układu jednoskładnikowego** (jeden rodzaj jonów w fazie roztworu zdolny do wymiany, inny niż jon obecny w fazie zeolitu) można opisać ją następującym równaniem:



gdzie: A-ruchliwy jon wymieniacza jonowego, B-przeciwjon zdolny do wymiany, $z_{A,B}$ -wartościowość, indeks dolny: z–faza zeolitu, c–faza roztworu.

Siłą napędową procesu jest gradient stężeń jonów w obu fazach i przeciwny mu gradient potencjału elektrycznego. Początkowa przewaga stężenia kationów w fazie zeolitu i stężenie anionów w roztworze metalu, powoduje ich wzajemne przenikanie do środowiska o niższym stężeniu. Transportowi dyfuzyjnemu jonów towarzyszy powstanie potencjału międzyfazowego zwanego „potencjałem Donnana”, który jest odpowiedzialny za migrację przeciwjonów (A i B) na powrót do ujemnie naładowanej fazy zeolitu, a współjonów (anionów) do dodatnio naładowanej fazy roztworu. Stan równowagi osiągany jest w momencie, gdy różnica stężeń zostaje zrównoważona działaniem pola elektrycznego, przy

czym stężenie współjonów jest wyższe w fazie zeolitu, a przeciwjonów wyższe w fazie roztworu.¹¹¹⁻¹¹²

Matematyczny opis równowagi wymiany jonowej wiąże się z dobraniem adekwatnej do mechanizmu tego procesu korelacji, która odwzoruje podział wymienianych jonów pomiędzy dwie fazy w stanie równowagi. W literaturze można znaleźć wiele prac, w których autorzy podają równania wiążące wielkość zdolności wymiennej sorbentu ze stężeniem jonów w roztworze, brak w nich jednak jednolitego spojrzenia chociażby na sam mechanizm procesu jonowymiennego. Niewykluczone, że fakt ten można wyjaśnić koniecznością stosowania współczynników aktywności do obliczeń równowag procesu wymiany jonowej szczególnie w przypadku roztworów stężonych.¹¹³

Pierwotnie do opisu równowagi jonowymiennej stosowano równania empiryczne, analogiczne jak dla procesu sorpcji. Obecnie rozważania na ten temat można podzielić na dwie grupy:^{114,115}

- modele traktujące ten proces jako równowagę fazową, gdzie odstępstwa od stanu równowagi tłumaczone są heterogenicznością grup funkcyjnych wymieniacza jonowego oraz
- modele bazujące na prawie działania mas, w których uwzględnia się nieidealne zachowanie jonów w fazie ciekłej i stałej jako wynik ich wzajemnego oddziaływania.

Zamieszczone w literaturze rozważania na temat równowag w **układach wieloskładnikowych** (więcej niż jeden rodzaj jonów w fazie roztworu zdolny do wymiany, inny niż jon obecny w fazie zeolitu), jak dotychczas ograniczają się do układów jedynie dwuskładnikowych. W pracy Quinones'a¹¹⁶ można znaleźć przegląd modeli adsorpcji wieloskładnikowej na heterogenicznej powierzchni adsorbenta. Modele te zakładają podział miejsc aktywnych na uprzywilejowane dla konkretnych cząsteczek, które są jednocześnie niedostępne dla innych cząsteczek obecnych w układzie. Żadna z tych teorii nie ujmuje jednak oddziaływań pomiędzy cząsteczkami obdarzonymi ładunkiem elektrycznym, tak jak to ma miejsce w przypadku wymiany jonowej. Ogólnie uważa się, że przewidywanie równowag dla układów wieloskładnikowych powinno odbywać się w oparciu o parametry wyznaczone dla układów jednoskładnikowych.¹¹⁷

3.2. DYNAMIKA PROCESU

Wymienniki jonowe są nieodzownym elementem nowoczesnych systemów technologii wody, dlatego możliwie dokładne ilościowe ujęcie procesów zachodzących w

tych aparatach jest bardzo istotne ze względu na minimalizację kosztów i uzyskanie maksymalnej wydajności. Niewątpliwie najtańszym sposobem badania dynamiki procesu jest modelowanie matematyczne. Niestety zagadnienie to, w odniesieniu do zeolitów naturalnych, nie znalazło jak dotąd właściwego podejścia, a tym bardziej rozwiązania.

Modele używane do symulacji pracy kolumn jonowymiennych są analogiczne do modeli procesów adsorpcyjnych. Ich szeroki opis przeprowadził między innymi Ruthven¹¹⁸ i Burghardt.¹¹⁹ Najogólniej modele adsorpcyjne dzieli się na dwie kategorie:

- Modele heterogeniczne - rozpatrują dwufazową strukturę układu wraz z transportem masy w obu fazach oraz przez granicę faz,
- Modele pseudohomogeniczne – są modelami jednofazowymi, w których nie uwzględnia się w sposób bezpośredni obecności fazy stałej.

Model heterogeniczny, który opisuje pracę kolumny jonowymiennej w sposób najbardziej dokładny to **model ogólny** – G-Ch (General Rate Model). Został sformułowany przy następujących założeniach:¹²⁰

- proces zachodzi w warunkach izotermicznych,
- wypełnienie kolumny stanowią kuliste ziarna o jednakowych rozmiarach,
- dyspersja promieniowa jest do zanedbania
- współczynnik dyspersji wzdłużnej i wnikania masy są wzdłuż kolumny stałe.

Model GCh uwzględnia:

- równanie bilansu masowego składników w płynie,
- równanie bilansu masowego składników w ziarnie,
- dyspersję wzdłużną,
- opory transportu masy z rdzenia płynu do ziarna oraz
- opory transportu masy wewnątrz ziarna.

Model dodatkowo powinien być uzupełniony równaniem izotermy i kinetyki procesu, przy czym wyznaczenie takich parametrów jak: współczynnik dyfuzji w porach ziarna, czy też współczynnik wnikania masy w płynie, odbywa się na drodze eksperymentalnej.¹²¹ Ponieważ czas komputerowej symulacji profili stężeń rośnie wraz ze wzrostem komplikacji modelu, w literaturze można znaleźć kilka modeli będących uproszczeniem modelu ogólnego G-Ch, w których w sposób pośredni uwzględniono opory transportu masy. Są to:

- **model POR** (Lumped Pore Diffusion) - w sposób pośredni ujmuje opory transportu masy wewnątrz ziarna sorbentu, natomiast dyspersja wzdłużna i zewnętrzne opory transportu masy analogiczne jak w modelu G-Ch,
- **modele kinetyczne** (Lumped Kinetic), które uwzględniają dyspersję wzdłużną oraz

- kinetykę procesu adsorpcja-desorpcja,
- opory transportu masy do ziarna w postaci współczynnika przenikania masy,
- **model równowagowo-dyspersyjny** (Equilibrium-Dispersive) – uwzględnia dyspersję wzdłużną przy zaniedbaniu wszelkich oporów transportu masy,
- **model idealny** – zakładający nieskończoną sprawność kolumny, czyli brak dyspersji i oporów transportu masy.¹²²

Obliczenia modelowe rozpoczyna się zazwyczaj od modelu najprostszego, który następnie „komplikuje” się w coraz większym stopniu poprzez uwzględnienie kolejnych parametrów wyznaczonych zazwyczaj doświadczalnie, tak aby możliwie najdokładniej odwzorować warunki rzeczywiste.

4. PODSUMOWANIE CZĘŚCI TEORETYCZNEJ

W poszukiwaniu efektywnych i ekonomicznych materiałów sorpcyjnych jak i wskazywaniu możliwości zastosowania klinoptylolitów w ochronie środowiska, zbyt mało miejsca poświęca się analizie mechanizmów zachodzących procesów sorpcyjnych. Już w 1850 roku angielscy naukowcy Thompson i Way zauważyli, że gleby których składnikami były glinki, glaukonity i zeolity wykazywały zdolność nie tylko do pochłaniania jonów, ale również do ich wymiany na jony wchodzące w skład tych sorbentów. Wyodrębnienie wymiany jonowej nastąpiło dopiero z chwilą otrzymania pierwszych syntetycznych żywic jonowymiennych w 1935r. Nadal jednak nie sprecyzowano do końca różnicy w matematycznym opisie tych procesów. A przecież, w przeciwieństwie do klasycznej sorpcji, wymiana jonowa zachodzi w ilościach stechiometrycznych. W procesie tym następuje nie tylko wymiana masy, ale również przeniesienie ładunków elektrycznych, w czym najbardziej istotną rolę odgrywa zjawisko Donnana.¹¹¹ O „czystej” wymianie jonowej można mówić w odniesieniu do syntetycznych żywic jonowymiennych. W przypadku zeolitów naturalnych, sorpcji jonowymiennej towarzyszy sorpcja powierzchniowa. Przypuszczenia te potwierdzają badania rentgenograficzne i skaningowe struktur i powierzchni klinoptylolitu.¹²³ Oszacowanie udziałów obu procesów wydaje się być niemożliwe chociażby ze względu na złożoność zjawisk przebiegających tylko w samych domieszkach niezeolitowych.

Po raz pierwszy w 1973 roku Chelishchev wskazał możliwość zastosowania klinoptylolitów do usuwania jonów metali ciężkich w końcowym etapie trójstopniowej oczyszczalni ścieków przemysłowych.⁷⁹ Niestety do tej pory, oprócz nielicznych wyjątków mających charakter raczej pilotażowy, nie wykorzystano tej możliwości w praktyce. Badania

naukowe skupiają się na oszacowaniu pojemności jonowymiennej, określeniu selektywności oraz możliwości regeneracji zeolitu w celu wielokrotnego użycia i odzysku metalu. Na podstawie analizy składu chemicznego wylicza się pojemność teoretyczną oraz wyznacza doświadczalnie (w warunkach przepływowych i nieprzepływowych) pojemność roboczą. Zarówno wartości pojemności jonowymiennej jak i wyznaczone szeregi selektywności są jednak bardzo subiektywne, ponieważ odnoszą się do konkretnych tufów klinoptylolitowych, danego procesu ich obróbki i określonych warunków badawczych. Stąd też zamieszczane w publikacjach naukowych wyniki badań eksperymentalnych zazwyczaj nie są takie same. Różnice we właściwościach fizyko-chemicznych tufów klinoptylolitowych stwierdzane nawet w obrębie tego samego złoża geologicznego, wymuszają konieczność przeprowadzenia każdorazowo tzw. badań podstawowych, obejmujących analizę składu chemicznego minerału i określeniu warunków uzyskania maksymalnej efektywności procesu.

Praktyczne zastosowanie klinoptylolitów w procesie usuwania jonów metali ciężkich wymaga zaprojektowania warunków operacyjnych pracy kolumny jonowymiennej w celu minimalizacji kosztów, przy jednoczesnej maksymalnej wydajności. Z informacji zamieszczonych w literaturze wynika, że efektywność procesu jest silnie uzależniona od kierunku przepływu roztworu metalu.¹²⁴ Jeżeli ciecz przypyływa z dołu do góry, to w procesie wymiany bierze udział od 85-100% objętości złoża niezależnie od prędkości przepływu. Z kolei dla kierunku przeciwnego jest to zazwyczaj 40-95%, przy czym prędkość przepływu medium odgrywa tu istotną rolę. Różnica ta wywołana jest nierównomierną dystrybucją cieczy w kolumnie, która sączy się w kanałach pomiędzy ziarnami zeolitu, co powoduje ograniczenie powierzchni kontaktu.¹²⁵

Analizę zachodzących w kolumnie zjawisk można sprowadzić do rozwiązania i dyskusji na temat modeli matematycznych ujętych w postaci równań różniczkowych.¹²⁶ Pełny model powinien być uzupełniony o najważniejsze wielkości charakteryzujące statykę i kinetykę procesu tj. stałe równowagi, współczynniki wymiany masy, czy współczynniki dyfuzji wewnętrznej. Niestety dane te przytaczane są w literaturze raczej sporadycznie, a teorie w oparciu o które zostały wyprowadzone nie są w pełni adekwatne do mechanizmu zachodzących reakcji. Największe trudności sprawia opis równowagi wymiany jonowej, która jak dotąd nie doczekała się poprawnego rozwiązania dla układów dwu- lub więcej składnikowych. Istotny problem stanowi również kinetyka procesu, której znaczenie minimalizuje się do dyfuzji w porach zeolitu.^{121,127} Uproszczenie mechanizmu zachodzących reakcji tylko do wymiany jonowej lub sorpcji powierzchniowej może prowadzić do błędnych interpretacji wyników zarówno eksperymentalnych jak i obliczeniowych. Dlatego też

połączenie metod analitycznych i modelowych jest bardzo przydatne do zrozumienia występujących zjawisk oraz minimalizacji kosztów badań dotyczących praktycznej aplikacji klinoptylolitów. Należy również podkreślić, że właściwie dobrany model dynamiki kolumny jonowymiennej uwzględniający równanie stałej równowagi zachodzącej w rzeczywistości reakcji, stwarza możliwość dalszej rozbudowy. Obejmuje to zarówno uwzględnienie kolejnych składników roztworów rzeczywistych, jak i innych procesów towarzyszących wymianie jonowej, tj. sorpcja powierzchniowa, czy strącanie.

II. CZĘŚĆ BADAWCZA

1. CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy było badanie procesów zachodzących podczas usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych z zastosowaniem klinoptylolitów karpackich oraz próba matematycznego opisu zachodzących zjawisk.

Założono, że:

- równania stosowane do opisu równowag procesów adsorpcyjnych nie odzwierciedlają mechanizmu reakcji usuwania jonów metali ciężkich na klinoptylolicie,
- model matematyczny symulujący rozkład stężeń w kolumnie z wypełnieniem klinoptylolitowym pozwoli na przeniesienie skali procesu w warunkach laboratoryjnych.

Przyjęte założenia starano się udowodnić realizując cel pracy w następujących etapach:

- uzyskanie maksymalnej pojemności jonowymiennej poprzez doprowadzenie klinoptylolitu do formy homojonowej,
- wyznaczenie optymalnych warunków prowadzenia procesu,
- określenie wpływu jonów konkurencyjnych na efektywność usuwania jonów metali,
- wyznaczenie izoplan wymiany jonowej,
- wyznaczenie współczynników aktywności jonów w fazie ciekłej (roztwór) i stałej (zeolit),
- dobranie adekwatnych do mechanizmu przebiegającej reakcji równań opisujących równowagę procesu,
- dobranie modeli dynamiki kolumny jonowymiennej,
- weryfikację modeli w oparciu o dane eksperymentalne.

2. METODYKA BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

2.1. OZNACZENIA ILOŚCIOWE I APARATURA

- Oznaczenie kadmu, miedzi i ołowiu wykonano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej ASA według normy PN-92/C-04570/01 na aparacie Perki-Elmer 3100.
- Oznaczenie odczynu pH wykonano według normy PN- 90/C- 045400/01, metodą potencjometryczną z zastosowaniem pH-metru SQ-100 firmy Merck.
- Oznaczanie chlorków wykonano według normy PN-75/C-04617 metodą analizy miareczkowej.
- Zdjęcia powierzchni klinoptylolitów wykonano mikroskopem skaningowym JOEL JSM 550 LV.

2.2. WSTĘPNE TESTY TECHNOLOGICZNE

Badania laboratoryjne przeprowadzono dla następujących metali ciężkich: ołowiu, kadmu i miedzi. Przy ich wyborze sugerowano się miejscem, jakie zajmują w szeregach selektywności, przedstawionych w rozdziale I.2.3. Wybrano ołów, w stosunku do którego klinoptylolit wykazuje największe powinowactwo oraz kadm i miedź, które stoją zazwyczaj obok siebie w szeregach, ale usuwane są z mniejszą niż ołów efektywnością. Wybór ten podyktowany był możliwością zbadania przyczyn występowania różnic w efektywności ich usuwania oraz wielkości wzajemnego oddziaływania.

Przedmiot badań

Przedmiotem badań były: klinoptylolit słowacki (SŁ) pochodzący z kopalni Nižný Hrabovec i klinoptylolit ukraiński (UK) pochodzący z kopalni Sokirnitskoe, których skład chemiczny przedstawiono w tab.4. Zeolity przesiano wyodrębniając frakcje: 0.75-1.0, 1.0-1.5, 1.5-2.0 [mm], następnie przemyto wodą dejonizowaną w celu wypłukania frakcji pylistej powodującej mętność badanych roztworów i wysuszono w temperaturze 105°C do stałej masy. Tak przygotowane próbki zeolitów nazywane są dalej próbkami surowymi (nieregenerowanymi).

Tab.4 Średni skład chemiczny tufów klinoptylolitowych [%].^{128, 80}

Składnik	Klinoptylolit SŁ	Klinoptylolit UK	Składnik	Klinoptylolit SŁ	Klinoptylolit UK
SiO ₂	70.6	69.43	CaO	3.42	2,1
Al ₂ O ₃	12.32	13.04	MgO	0.96	0,17
Fe ₂ O ₃	1.48	1.05	K ₂ O	2.83	2,64
TiO ₃	0.71	0.18	Na ₂ O	0.68	2,06
P ₂ O ₅	0.05	0.03	udział klinoptyl.	60-75%	60-85%

Wpływ obróbki chemicznej na pojemność jonowymienną

Badanie wpływu stopnia obróbki chemicznej na pojemność jonowymienną klinoptylolitu przeprowadzono w czterech kolejnych procesach wymiany i regeneracji, wychodząc od próbek surowych o granulacji 0.75-1.0 [mm]. Wymiana polegała na 24h kontakcie zeolitów z roztworem azotanu(V) Pb(II) lub Cu(II) lub Cd(II) o stężeniu 0.5 g/dm³. W określonych odstępach czasu w próbkach kontrolowano stężenie jonów metalu. Regeneracja polegała na 24h kontakcie z 3% roztworem NaCl. Po każdej regeneracji klinoptylolit płukano wodą dejonizowaną do zaniku jonów Cl⁻ i suszono w temp. 105°C do stałej masy.

Pozostałe badania z zakresu pracy przeprowadzano wykorzystując próbki zeolitów, które wcześniej kilkakrotnie poddano procesowi wymiany i regeneracji, w celu ustabilizowania ich składu kationowego.

Dobór optymalnego zakresu odczynu pH

Wybierając do badań zakres odczynu pH dla danego metalu, wzięto pod uwagę możliwość hydratacji jonu metalu w środowisku wodnym:



Rodzaj i stężenie uformowanych hydroksykompleksów są ściśle uzależnione od wartości odczynu pH. Uwzględnienie ich obecności jest konieczne, ponieważ cząsteczki te nie biorą udziału w procesie wymiany jonowej ze względu na zbyt duże rozmiary w porównaniu z rozmiarami kanałów sorpcyjnych zeolitu lub też ze względu na możliwość wytrącania w postaci osadu.¹²⁹

Udział poszczególnych form hydroksylowych można oszacować, znając wartości stałych trwałości tych kompleksów β_K (tab.5):

$$\beta_{KM_i} = \frac{[M_m(OH)_n]^{(2m-n)}}{[M^{2+}]^m [OH^-]^n}, \text{ gdzie: } m, n - \text{liczba cząsteczek} \quad (3)$$

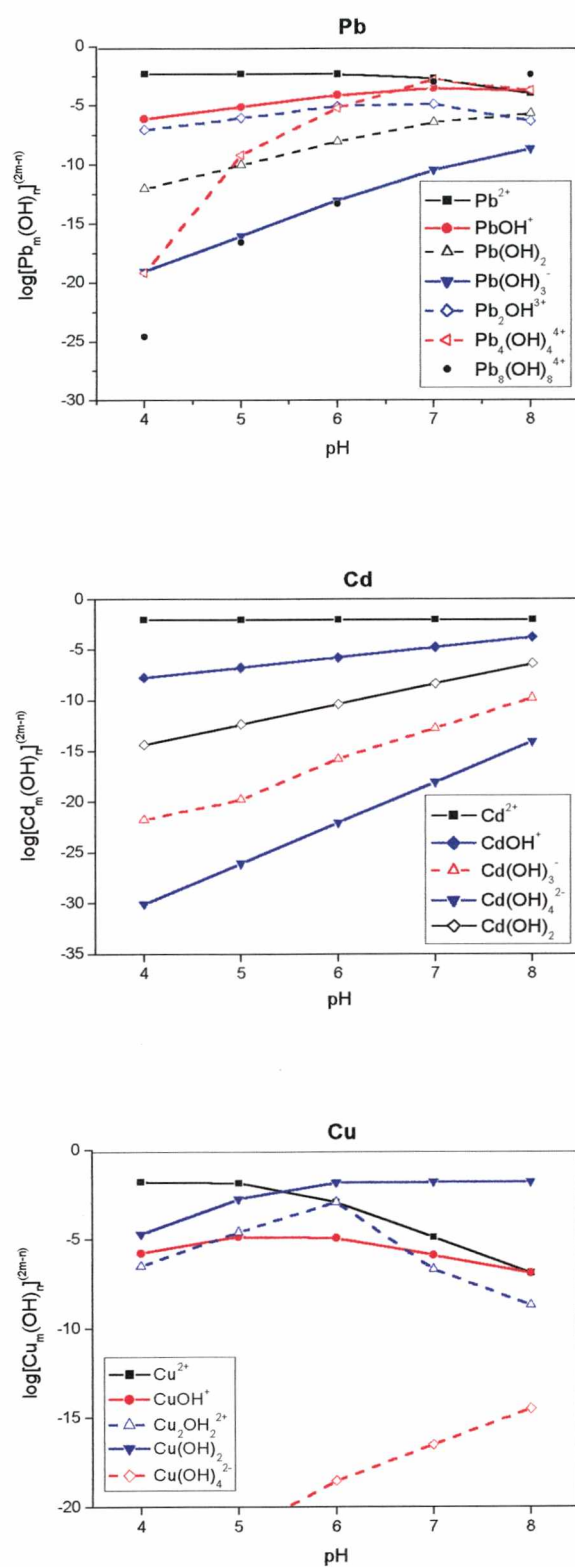
Tab.5 Wartości stałych trwałości hydroksykompleksów metali.¹³⁰

Pb	$\log\beta_K$	Cd	$\log\beta_K$	Cu	$\log\beta_K$
$[\text{Pb}(\text{OH})]^+$	6.2	$[\text{Cd}(\text{OH})]^+$	4.3	$[\text{Cu}(\text{OH})]^+$	6.0
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	10.3	$[\text{Cd}(\text{OH})_3]^-$	7.7	$[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$	17.1
$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^+$	13.3	$[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{-2}$	10.3	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	7.1
$[\text{Pb}_2(\text{OH})]^+$	7.6	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	12	$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$	16.4
$[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{+4}$	36.1				
$[\text{Pb}_6(\text{OH})_8]^{+4}$	69.3				

Ponieważ całkowite stężenie metalu w roztworze jest sumą stężeń kompleksów hydroksylowych metalu oraz kationu dwuwartościowego, to po wstawieniu równ.(1) otrzymujemy:

$$C_{Mi} = [\text{M}^{2+}] + \sum_{n=1}^N \beta_{KMi} [\text{OH}]^n [\text{M}^{2+}]^m \quad (4)$$

Uzyskane dla poszczególnych metali równania m stopnia z jedną niewiadomą $[\text{M}^{2+}]$ rozwiązano metodą Levenberga-Marquardt'a. Obliczenia wykonano dla roztworów $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ o stężeniu całkowitym $C_M = 1 \text{ g/dm}^3$. Stężenia poszczególnych hydroksykompleksów wyznaczono przekształcając równ.(1). Otrzymane wyniki wraz z rodzajem uwzględnionych hydroksykompleksów przedstawiono na rys.4.



Rys.4 Udział form hydroksylowych metali w funkcji odczynu pH

W oparciu o wykresy przedstawione na rys.4, do badań wpływu odczynu pH na efektywność usuwania jonów metali zastosowano roztwory modelowe o odczynie, który zapewniał przeważający udział formy M^{2+} :

- dla roztworu $Pb(NO_3)_2$: pH=4, pH=5;
- dla roztworu $Cd(NO_3)_2$: pH=4, pH=6, pH=8;
- dla roztworu $Cu(NO_3)_2$: pH=4, pH=5;

Korekty odczynu pH dokonywano 0.5% roztworem HNO_3 , co zapobiegło wprowadzeniu dodatkowych anionów do środowiska reakcyjnego.

2.3. BADANIA RÓWNOWAGI WYMIANY JONOWEJ

Do butelek polietylenowych o pojemności 1 dm^3 wprowadzono 5 g naważki klinoptylolitu w formie sodowej (przygotowane według p.II.2.2), które zalano roztworem jedno-, dwu- lub trójskładnikowym metali o objętości 0.25 dm^3 . Zakres stężeń początkowych roztworów metali dobrano w taki sposób, aby otrzymać pełny rozkład stężeń równowagowych.

Roztwory jednoskładnikowe

- ołowiu: $10\text{--}3000\text{ mg/dm}^3$
- kadmu: $10\text{--}1500\text{ mg/dm}^3$
- miedzi: $10\text{--}1200\text{ mg/dm}^3$

Roztwory dwuskładnikowe

1. kadm i miedź

- stałe stężenie miedzi = $2\text{ [mvalCu}^{2+}/\text{dm}^3]$
i zmienne stężenie kadmu = $0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 12\text{ [mvalCd}^{2+}/\text{dm}^3]$;
- stałe stężenie kadmu = $2\text{ [mvalCd}^{2+}/\text{dm}^3]$
i zmienne stężenie miedzi = $1; 2; 3; 4; 6; 8; 10; 14; 20\text{ [mvalCu}^{2+}/\text{dm}^3]$;

2. kadm i ołów

- stałe stężenie kadmu = $2\text{ [mvalCd}^{2+}/\text{dm}^3]$
i zmienne stężenie ołowiu = $2; 3; 4; 6; 8; 10; 14\text{ [mvalPb}^{2+}/\text{dm}^3]$;
- stałe stężenie ołowiu = $2\text{ [mvalPb}^{2+}/\text{dm}^3]$
i zmienne stężenie kadmu = $0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 12\text{ [mvalCd}^{2+}/\text{dm}^3]$;

3. miedź i ołów

- stałe stężenie miedzi = $2\text{ [mvalCu}^{2+}/\text{dm}^3]$
i zmienne stężenie ołowiu = $2; 3; 4; 6; 8; 10; 14\text{ [mvalPb}^{2+}/\text{dm}^3]$;

- stałe stężenie ołowiu = 2 [mvalPb²⁺/dm³]
i zmienne stężenie miedzi = 1; 2; 3; 4; 6; 8; 10; 14; 20[mvalCu²⁺/dm³].

Roztwory trójskładnikowe

- stałe stężenie miedzi = 1 [mvalCu²⁺/dm³] i kadmu = 1 [mvalCd²⁺/dm³]
oraz zmienne stężenie ołowiu = 2; 3; 4; 6; 8; 10; 14 [mvalPb²⁺/dm³];
- stałe stężenie miedzi = 1 [mvalCu²⁺/dm³] i ołowiu = 1 [mvalPb²⁺/dm³]
oraz zmienne stężenie kadmu = 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 12 [mvalCd²⁺/dm³];
- stałe stężenie kadmu = 1 [mvalCd²⁺/dm³] i ołowiu = 1 [mvalPb²⁺/dm³]
oraz zmienne stężenie miedzi = 1; 2; 3; 4; 6; 8; 10; 14; 20 [mval/dm³].

Tak przygotowane próbki wytrząsano mechanicznie przez 5h, po czym odstawiono na kolejne 7h. Po tym czasie w próbkach oznaczano równowagowe stężenie metalu w roztworze oraz wartość odczynu pH. W kolejnych seriach zmianie ulegały granulacja klinoptylolitu i stężenie metalu, a dla roztworów jednoskładnikowych dodatkowo odczyn pH. Równowagowe stężenia jonów metali w fazie zeolitu wyznaczono z równania :

$$q_M = \frac{V}{W}(c^o - c_M) \quad (5)$$

gdzie: c^o i c_M - stężenie jonów metalu początkowe i równowagowe w fazie roztworu, q_M - stężenie równowagowe jonów metalu w fazie zeolitu, V - objętość roztworu, W - masa zeolitu.

2.4. BADANIA DYNAMIKI WYMIANY JONOWEJ

Przeprowadzone badania w warunkach dynamicznych polegały na przepuszczaniu roztworów modelowych metali przez kolumnę jonowymienną, przy użyciu pompki ciśnieniowej. Kolumnę stanowiła rurka poliwęglanowa o średnicy 3.2×10^{-2} [m] i wysokości 50×10^{-2} [m], wypełniona całkowicie klinoptylolitem o granulacji 1-1.5 [mm]. Do celów porównawczych wybrane badania powtórzono na kolumnie o średnicy 1.5×10^{-2} [m] i wysokości 15×10^{-2} [m]. W dnie kolumn zamieszczono kilka otworów, które zapewniały równomierną dystrybucję cieczy. Kierunek przepływu medium odbywał się z dołu do góry, z prędkością (12-15)m/h (kolumna większa) i (20-24)m/h (kolumna mniejsza). W trakcie wymiany oraz regeneracji w określonych odstępach czasu kontrolowano w wycieku stężenie jonów metali.

Cykl pracy kolumn obejmował kolejno etapy:

- wymianę jonów metali ciężkich (do punktu wyczerpania złoża, $c_M = c_M^o$),

- regenerację 3 % NaCl (do zaniku stężenia jonów metali w wycieku),
- płukanie (do zaniku stężenia jonów chlorkowych).

Badania przeprowadzono dla roztworów jedno-, dwu- i trójskładnikowych o stężeniu całkowitym = 4 [mvalM²⁺/dm³].

Roztwory jednoskładnikowe

- ołów lub kadm lub miedź o stężeniu 4 [mvalM²⁺/dm³].

Roztwory dwuskładnikowe

- kadm i miedź = 2 [mvalCd²⁺/dm³] : 2 [mvalCu²⁺/dm³].
- kadm i ołów = 1 [mvalCd²⁺/dm³] : 3 [mvalPb²⁺/dm³].
- miedź i ołów = 1 [mvalCu²⁺/dm³] : 3 [mvalPb²⁺/dm³].

Roztwór trójskładnikowy

- miedź, kadm i ołów = 0.5[mvalCu²⁺/dm³] : 0.5[mvalCd²⁺/dm³] : 3[mvalPb²⁺/dm³].

Wszystkie roztwory użyte w badaniach statycznych i dynamicznych przygotowano na bazie wody dejonizowanej.

3. METODYKA OBLICZEŃ MODELOWYCH

3.1 WYZNACZANIE STAŁYCH RÓWNOWAGI WYMIANY JONOWEJ

Układy jednoskładnikowe

Zgodnie z równ.(1) reakcję wymiany zachodzącą pomiędzy klinoptylolitem w formie Na a roztworem metalu II wartościowego można przedstawić równaniem:



Do matematycznego opisu równowag wymiany jonowej dla układu jednoskładnikowego w niniejszej pracy użyto równań Freundlicha i Langmuira zaliczanych do modeli traktujących zachodzący proces jako równowagę fazową oraz równanie izotermi reakcyjnej zaliczane do modeli opartych na prawie działania mas.

Równanie Freundlicha¹³¹:

$$q_M = K_{eq} c_M^{1/n} \quad (7)$$

Równanie Langmuira¹³²:

$$q_M = \frac{\Gamma K_{eq} c_M}{1 + K_{eq} c_M} \quad (8)$$

gdzie: c_M i q_M - stężenie jonów metalu w fazie ciekłej i stałej w stanie równowagi, Γ - pojemność jonowymienna, K_{eq} i n - stałe charakterystyczne dla danego układu.

Fakt, iż obydwa równania można przedstawić w postaci liniowej uczynił je bardzo popularnym w opisie procesów sorpcyjnych, w tym również sorpcji jonowymiennej. Należy jednak podkreślić, że równanie Freundlicha nie jest termodynamicznie zgodne, a w przypadku małych stężeń stosunek $\frac{q_M}{c_M}$ dąży do nieskończoności. Ponadto nie można zastosować go do opisu równowag roztworów wieloskładnikowych.¹¹¹ Z kolei równanie Langmuira u samych swych podstaw odnosi się do zlokalizowanej sorpcji na jednorodnej powierzchni sorbenta, z czym w praktyce mamy rzadko do czynienia.¹³³

W literaturze można znaleźć szereg równań opartych na teorii adsorpcji, które w różny sposób ujmują heterogeniczność powierzchni sorbenta. Są to izotermy: Langmuir-Freundlich, Toth, Dubinin-Raduszkiewicz, Lineweaver-Burk, czy Nikolskiego. Przegląd tego typu rozwiązań w odniesieniu do usuwania jonów metali ciężkich na sorbentach mineralnych przedstawił Altin i in.¹³⁴ Z tej grupy izoterm najbliższa reakcji wymiany jonowej jest izoterma Nikolskiego (przedstawiana w literaturze również jako Competitive Langmuir Model). Równanie to ujmuje obecność w fazie roztworu jonów (Na^+) wypartych z fazy zeolitu w postaci całkowitego stężenia jonów w fazie ciekłej (C) w stanie równowagi:¹³⁵⁻¹³⁷

$$q_M = \frac{K_{eq} \Gamma c_M}{C + c_M (K_{eq} - 1)} ; \quad C = c_{Na} + c_M \quad (9)$$

Równanie izotermy reakcyjnej wynika ze stechiometrii reakcji opisanej równ.(6) i w przeciwieństwie do poprzedniej teorii, uwzględnia różne wartościowości przeciwnionów:

$$K_{eq} = \frac{c_{Na}^2 q_M}{q_{Na}^2 c_M} \quad (10)$$

przy czym: $q_{Na} = \Gamma - q_M$

W równaniu tym założono idealne zachowanie jonów w obu fazach. W tej postaci termodynamiczna stała równowagi K_{eq} jest równa współczynnikowi separacji, którego wartość zgodnie z tym zapisem zależy od stężenia składników w roztworze.¹³⁸

Jeżeli udziały jonów w obu fazach przedstawimy jako ułamki ekwiwalentne:

$$X_{Na} = \frac{c_{Na}}{C} ; \quad X_M = \frac{c_M}{C} \quad (11)$$

$$Y_{Na} = \frac{q_{Na}}{\Gamma} ; \quad Y_M = \frac{q_M}{\Gamma} \quad (12)$$

to po wstawieniu ich do równ.(10) i założeniu występowania wzajemnych oddziaływań jonów tylko w fazie roztworu, równanie izotermi reakcyjnej przyjmie postać:¹³⁹

$$K_{eq} = \frac{f_{Na}^2 (1 - X_M)^2 Y_M C}{(1 - Y_M)^2 f_M X_M \Gamma} \quad (13)$$

gdzie: f - współczynnik aktywności jonu w fazie roztworu.

Termodynamiczna stała równowagi, która uwzględnia występowanie wzajemnych oddziaływań w fazie ciekłej i stałej pomiędzy jonami biorącymi udział w reakcji wymiany jonowej, dana jest równaniem:

$$K_{eq} = \frac{f_{Na}^2 (1 - X_M)^2 Y_M \bar{f}_M C}{\bar{f}_{Na}^2 (1 - Y_M)^2 f_M X_M \Gamma} \quad (14)$$

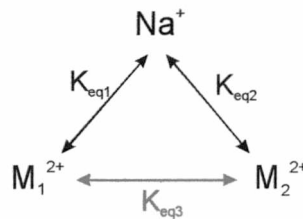
gdzie: $\bar{f}$ - współczynnik aktywności jonu w fazie zeolitu.

Układy wieloskładnikowe

Rozpatrując równowagi w układach wieloskładnikowych, równania izoterm (7-10,13,14) rozszerzono o kolejne składniki, uwzględniając następujące podstawienia:

$$c_{Na} = C - \sum_{i=1}^{CN} c_{Mi} ; \quad q_{Na} = \Gamma - \sum_{i=1}^{SN} q_{Mi} ; \quad X_{Na} = 1 - \sum_{i=1}^{CN} X_{Mi} ; \quad Y_{Na} = 1 - \sum_{i=1}^{SN} Y_{Mi}$$

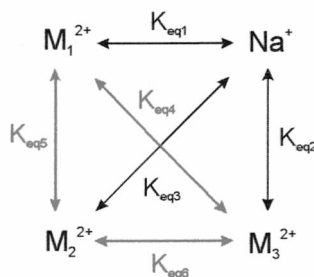
W przypadku układów dwuskładnikowy ilość zachodzących reakcji wymiany jonowej jest następująca:



Ponieważ pomiędzy stałymi równowag poszczególnych reakcji zachodzi następująca zależność $K_{eq1} \cdot K_{eq2} = K_{eq3}$, ostatecznie rozpatruje się dwie reakcje:



Analogicznie dla układów trójskładnikowych ilość zachodzących reakcji wymiany jonowej jest następująca:



a ilość ostatecznie rozpatrywanych równań:



Wartości stałych równowag wymiany jonowej, dla układów jedno-, dwu- i trójskładnikowych, wyznaczono w oparciu o wyniki badań eksperymentalnych (p.II.2.3).

3.2 WYZNACZANIE WSPÓŁCZYNNIKÓW AKTYWNOŚCI W FAZIE CIEKŁEJ

W literaturze można znaleźć kilka metod wyznaczania współczynników aktywności w fazie ciekłej, które bazują na teorii Debye'a-Hückle. Najbardziej znane to model Bromleya,¹⁴⁰ rozszerzony model Bromleya (OLI System),¹⁴¹ model Pitzera¹⁴² i model LIQUAC.¹⁴³ We wszystkich tych modelach wartość współczynników aktywności wyznacza się niezależnie od równania na stałą równowagi wymiany jonowej, posługując się stężeniami molalnymi składników. W niniejszej pracy do wyznaczenia wartości współczynników aktywności jonów w fazie ciekłej użyto dwu najczęściej stosowanych modeli: Bromleya i Pitzera. Obliczenia przeprowadzono przy uwzględnieniu obecności w roztworze następujących jonów: M^{2+} , H^+ , Na^+ , NO_3^- , OH^- .

Model Bromley'a uwzględnia występowanie oddziaływań Coulombowskich pomiędzy jonami jako poprawkę do teorii Debye'a-Hückle, która zakłada obecność jedynie sił długiego zasięgu.¹⁴⁴

Siłę jonową roztworu obliczono ze wzoru:

$$I = \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^{NC_i} c_{mi} z_i^2 + \sum_{j=1}^{NC_j} c_{mj} z_j^2 \right) \quad (20)$$

gdzie: z - wartościowość jonu, c_m - stężenie molalne jonu, indeks dolny: i - kation, j - anion.

$$\log f_{Mi} = - \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_i \quad (21)$$

$$F_i = \sum_{j=1}^{NC_j} B_{ij} \cdot Z_{ij}^2 c_{mj} \quad (22)$$

$$Z_{ij} = \frac{z_i + z_j}{2} \quad (23)$$

$$B_{ij} = \frac{(0.06 + 0.6B_{ij})|z_i z_j|}{\left(1 + \frac{1.5}{|z_i z_j|} I\right)^2} + B_{ij} \quad (24)$$

gdzie: A - stała Debye'a-Hückle (równa 0.511 w temp. 25°C), B_{ij} - zależny od temperatury parametr Bromleya, którego wartości zmieniają się nieliniowo w roztworach stężonych lub takich gdzie występuje asocjacja jonów.¹⁴⁰

Model Pitzera uwzględnia obecność w roztworze niezdysocjowanych cząsteczek oraz oddziaływań elektrostatycznych średniego zasięgu typu jon-dipol. W praktycznych obliczeniach dla roztworów o sile jonowej $I < 1$ mol/kg model redukuje się do równań:

$$\ln f_{Mi} = z_i^2 F + \sum_{j=1}^{NC_j} c_{mj} (2B_{ij} + ZC_{ij}^*) + |z_i| \sum_i^{NC_i} \sum_j^{NC_j} c_{mj} c_{mi} C_{ij}^* \quad (25)$$

$$F = -A^\Phi \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + 1.2\sqrt{I}} + \frac{2}{1.2} \ln(1 + 1.2\sqrt{I}) \right] + \sum_i^{NC_i} \sum_j^{NC_j} c_{mj} c_{mi} B'_{ji} \quad (26)$$

gdzie: A^Φ - współczynnik charakteryzujący rozpuszczalnik (równy 0.39 dla wody w temp. 25°C).

$$C_{ij}^* = C_{ij}^\Phi \frac{1}{2|z_i z_j|^{0.5}} \quad (27)$$

$$B_{ij} = \beta_{ij}^0 + \beta_{ij}^1 g(x) + \beta_{ij}^2 g(x) \quad (28)$$

$$g(x) = \frac{2[1 - (1+x)\exp(-x)]}{x^2};$$

$$B'_{ij} = \frac{\beta_{ij}^1 g'(x) + \beta_{ij}^2 g'(x)}{I} \quad (29)$$

$$g'(x) = \frac{-2[1 - (1+x+0.5x^2)\exp(-x)]}{x^2};$$

$$x = \alpha_1 \sqrt{I} \text{ lub } x = \alpha_2 \sqrt{I}$$

gdzie: α_l - stała charakterystyczna dla danego typu elektrolitu, $\alpha_2=12$, β_{ij}^0 , β_{ij}^1 , β_{ij}^2 - parametry Pitzera uwzględniające wzajemne oddziaływania par jonów, zależne od siły jonowej oraz stężenia i rodzaju jonów w roztworze.¹⁴²

3.3 WYZNACZANIE WSPÓŁCZYNNIKÓW AKTYWNOŚCI W FAZIE STAŁEJ

Obliczanie wartości liczbowych współczynników aktywności ułamkowej składników fazy stałej jest znacznie trudniejsze od obliczania wartości współczynników aktywności roztworu. Zagadnienie to nie znalazło dotychczas zadowalającego rozwiązania. W obecnym stanie wiedzy znane są tylko różne empiryczne ujęcia opisujące współczynniki aktywności ułamkowej jako funkcję ich stężenia przedstawione m.in. w opracowaniu Kyle.¹⁴⁵ Do opisu zjawisk wymiany jonowej znalazły zastosowanie:

- równanie Margulesa, które ujmuje nieidealne zachowanie jonów jednocześnie w fazie ciekłej i stałej,^{146,147}
- przybliżenie Gainesa i Thomasa, które przewiduje równowagę wymiany jonowej niezależnie od współczynników aktywności w fazie stałej,¹⁴⁸
- model Wilsona, w którym uwzględniane są wzajemne oddziaływania przeciwnionów w fazie stałej.¹⁴⁹

W niniejszej pracy do obliczeń wartości współczynników aktywności w fazie stałej zastosowano model Wilsona. Jego ważną zaletą jest możliwość wykorzystania wyliczonych dla układów pojedynczych i podwójnych parametrów (Λ) wzajemnych oddziaływań wszystkich par kationów obecnych w fazie zeolitu, do przewidywania równowag w układach trój- i więcej składnikowych^{150,151}. Ogólna postać równania Wilsona jest następująca:

$$\ln \bar{f}_{Mi} = 1 - \ln \left(\sum_{m=1}^{NZ_i} Y_m \Lambda_{im} \right) - \sum_{k=1}^{NZ_i} \left(\frac{Y_k \Lambda_{ki}}{\sum_{m=1}^{NZ_i} Y_m \Lambda_{km}} \right) \quad (30)$$

przy czym: $\Lambda_{ii} = \Lambda_{kk} = \Lambda_{mm} = 1$. Odchylenie pozostałych kombinacji parametrów Wilsona od jedności jest miarą niedoskonałości fazy stałej.

Parametry Wilsona wyznacza się jednocześnie ze stałą równowagi K_{eq} . Oznacza to, że dla układów jednoskładnikowych (typu $M_i \leftrightarrow Na$) należy rozwiązać układ trzech równań (K_{eq} , $\bar{f}_{Mi}$, $\bar{f}_{Na}$) z trzema niewiadomymi (K_{eq} , Λ_{NaMi} , Λ_{MiNa}). Aby wyeliminować jedną niewiadomą wprowadzono założenie Allena i in.:^{152,153}

$$\Lambda_{NaMi} \cdot \Lambda_{MiNa} = 1 \quad (31)$$

Uzyskane parametry Wilsona ($Na \leftrightarrow M_1$, $Na \leftrightarrow M_2$, $Na \leftrightarrow M_3$) dla układów jednoskładnikowych wprowadzono następnie do równań dla układów dwuskładnikowych, z których wyznaczono parametry wzajemnych oddziaływań par metali ($M_1 \leftrightarrow M_2$, $M_2 \leftrightarrow M_3$, $M_1 \leftrightarrow M_3$). W celu wyeliminowania jednej niewiadomej wprowadzono założenie Hála:¹⁵⁴

$$\Lambda_{M_1M_2} \cdot \Lambda_{M_2Na} \cdot \Lambda_{NaM_1} = \Lambda_{NaM_2} \cdot \Lambda_{M_2M_1} \cdot \Lambda_{M_1Na} \quad (32)$$

W ten sposób uzyskano wszystkie parametry niezbędne do wyznaczenia równowag dla układów trój- i więcej składnikowych.

Aproksymacja

W praktycznych obliczeniach wartości stałych równowag wymiany jonowej, wygodnie jest skorzystać z postaci liniowej równań Langmuira i Freundlicha. Okazuje się jednak, że wyniki dopasowania punktów doświadczalnych do równań liniowych i nieliniowych są często rozbieżne.¹⁵⁵ Tłumaczone jest to faktem, iż równania te nie są w pełni adekwatne do mechanizmu reakcji wymiany jonowej.¹⁵⁶ Z kolei równanie izotermi reakcyjnej nie można przekształcić do postaci liniowej ze względu na uwikłaną wartość q_M . W związku z powyższym, nieznane wartości stałych równowag (K_{eq}) oraz parametrów Wilsona (Λ) wyznaczono przez dopasowanie punktów eksperymentalnych do modelowych równań izoterm opisanych równaniami (7-10,13,14) metodą **nieliniowej regresji** opartą na algorytmie Marquardta.¹⁵⁷

W wyniku aproksymacji otrzymuje się powierzchnię rozwiązań, na której oprócz minimum globalnego – będącego oczekiwanym rozwiązaniem, znajdują się również minima lokalne.¹¹⁶ W celu wyeliminowania błędnych rozwiązań, obliczenia powtórzono kilkakrotnie dla różnych wartości startowych stosując zamiennie dwie funkcje celu:

$$R = \sum_{i=1}^{NC} \left(\frac{c_{M\ doś.} - c_{M\ obl.}}{c_{M\ doś.}} \right)^2 \quad (33)$$

$$R = \sum_{i=1}^{NC} (c_{M\ doś.} - c_{M\ obl.})^2 \quad (34)$$

3.4. MODELOWANIE KOLUMN JONOWYMIENNYCH

Do symulacji profili stężeń w kolumnie jonowymiennej użyto **model równwagowo-dyspersyjny** oraz model **kinetyczno-dyspersyjny**, zaliczane do modeli pseudohomogenicznych. O ich wyborze zdecydował czas pojedynczej symulacji, który zgodnie z Antos¹⁵⁸ może być kilkaset razy krótszy niż przy użyciu modelu G-Ch. Niestety jak do tej pory w literaturze nie podano kryteriów, według których G-Ch może być zastąpiony modelem R-D lub K-D. Przyjmuje się, że modele pseudohomogeniczne należy stosować wówczas, gdy występuje mała różnica stężeń składników pomiędzy obydwoma fazami.

Sytuacja taka występuje wówczas, gdy czynnikiem limitującym ogólną szybkość procesu jest np. dyfuzja wewnątrz ziarna.¹⁵⁹ Krótki opis zastosowanych modeli przedstawiono poniżej.

Model równowagowo-dyspersyjny (R-D)

Oprócz założeń modelu G-Ch (punkt I.3.2), model R-D przyjmuje, że wszelkie opory wnikania masy są zanedbywalnie małe. Jest to równoważne warunkowi, iż stężenia danego składnika fazy ciekłej w rdzeniu płynu, na powierzchni ziarna oraz w jego porach są takie same. W modelu tym zjawisko dyspersji wzdłużnej oraz kinetyki wnikania masy uwzględnia się poprzez zastępczy współczynnik dyspersji D_L , który jest wielkością stałą, niezależną od stężenia składników w fazie ciekłej.¹²²

Bilans masowy i -tego składnika dany jest równaniem:

$$\varepsilon_i \frac{\partial c_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon_i) \frac{\partial q_i}{\partial t} + u \frac{\partial c_i}{\partial l} = \varepsilon_e D_L \frac{\partial^2 c_i}{\partial l^2} \quad (35)$$

przy czym zakłada się, że faza ciekła zajmuje jedynie objętość swobodną kolumny.

Zgodnie z tym zapisem, ilość jonów metalu wprowadzona do danego elementu warstwy

kolumny $-\varepsilon_e \frac{\partial c_i}{\partial l}$ i skierowana dalej na skutek dyfuzji $\varepsilon_e D_L \frac{\partial^2 c_i}{\partial l^2}$, zostaje częściowo

zaadsorbowana przez ziarna zeolitu $(1 - \varepsilon_i) \frac{\partial q_i}{\partial t}$, a częściowo przechodzi do roztworu między

ziarnami powodując zwiększenie stężenia w płynie $\varepsilon_i \frac{\partial c_i}{\partial t}$.¹¹³

Rozwiązanie równania różniczkowego bilansu masy, w celu uzyskania funkcji określającej zależność stężenia składnika od położenia w kolumnie i czasu prowadzenia procesu, wymaga sprecyzowania warunków początkowych i brzegowych całkowania:

- warunki początkowe:

$$\text{dla } t = 0 \quad c_i(0, l) = 0 \quad \text{dla } 0 < l < L \quad (36)$$

- warunki brzegowe:

$$\text{dla } t > 0; \quad l = 0; \quad C_i - c_i(t, 0) = -\varepsilon_e D_L \frac{\partial c_i(t, 0)}{\partial l}; \quad (37)$$

$$\text{dla } t > 0; \quad l = L; \quad \frac{\partial c_i(t, L)}{\partial l} = 0 \quad (38)$$

Równanie bilansowe uzupełniono dodatkowo równaniem odpowiedniej izotermi $q_i = f(c_i)$, przy czym obliczenia przeprowadzono kolejno dla wszystkich równań równowagi przedstawionych w rozdziale II.3.1.

Jeżeli równanie bilansowe przedstawimy w postaci:

$$\left[\varepsilon_i + (1 - \varepsilon_i) \frac{\partial q_i}{\partial c_i} \right] \frac{\partial c_i}{\partial t} + u \frac{\partial c_i}{\partial l} = \varepsilon_e D_L \frac{\partial^2 c_i}{\partial l^2};$$

to wyrażenie $\left[\varepsilon_i + (1 - \varepsilon_i) \frac{\partial q_i}{\partial c_i} \right]$ jest zawsze dodatnie bez względu na wartość nieznanej

funkcji $f(c_i)$, ponieważ: $0 < \varepsilon_i < 1$ oraz $\frac{\partial q_i}{\partial c_i} \geq 0$ (ze względu na kształt izoterm - funkcji

$f(c_i)$). Tak więc równanie bilansowe modelu R-D jest parabolicznym równaniem nieliniowym II rzędu z dwiema niewiadomymi.¹⁶⁰

Do praktycznych obliczeń model R-D przedstawia się w postaci bezwymiarowej, definiując zmienne bezwymiarowe w następujący sposób:¹⁶¹

$$x = \frac{l}{L}; \quad \tau = \frac{ut}{L\varepsilon_e}; \quad Pe = \frac{uL}{D_L\varepsilon_e}; \quad Y_i = \frac{q_i}{\Gamma}; \quad X_i = \frac{c_i}{C_i}; \quad (39)$$

po wstawieniu do równ.(35) otrzymujemy:¹⁶²

$$\varepsilon_i \frac{\partial X_i}{\partial \tau} + (1 - \varepsilon_i) \frac{\partial Y_i}{\partial \tau} + \varepsilon_e \frac{\partial X_i}{\partial x} = \varepsilon_e \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial x^2}; \quad (40)$$

lub
$$\left[\varepsilon_i + (1 - \varepsilon_i) \frac{\partial Y_i}{\partial X_i} \right] \frac{\partial X_i}{\partial \tau} + \varepsilon_e \frac{\partial X_i}{\partial x} = \varepsilon_e \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial x^2};$$

- warunki początkowe całkowania:

dla $\tau = 0; \quad X_i(0, x) = 0 \quad \text{dla} \quad 0 < x < 1 \quad (41)$

- warunki brzegowe całkowania:

dla $\tau > 0; \quad x = 0; \quad 1 - X_i(\tau, 0) = -\frac{1}{Pe} \frac{\partial X_i(\tau, 0)}{\partial x}; \quad (42)$

dla $\tau > 0; \quad x = 1 \quad \frac{\partial X_i(\tau, 1)}{\partial x} = 0 \quad (43)$

Model kinetyczno-dyspersyjny (K-D)

Model K-D, w przeciwieństwie do modelu R-D, zakłada, że kinetyka procesu przebiega za skończoną prędkością:



Aby z modelu R-D przejść na model K-D należy w równ.(35) w miejsce wyrażenia $\frac{\partial q}{\partial t}$ wprowadzić człon kinetyczny wynikający z równ.(44):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1 (c_i q_{Na}^2 - \frac{k_2}{k_1} q_i c_{Na}^2) \quad (45)$$

Ponieważ $\frac{k_2}{k_1} = \frac{1}{K_{eq}}$, postać członu kinetycznego będzie uwarunkowana rodzajem

zastosowanej izotermi. Po wykonaniu stosownych przekształceń ostatecznie otrzymano dla izotermi

Langmuira:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1 \left[c_i (\Gamma - q_i)^2 - \frac{\Gamma q_i}{(1 + K_{eq} c_i) K_{eq}} \right] \quad (46)$$

Nikolskiego:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1 \left[c_i (\Gamma - q_i)^2 - \frac{\Gamma q_i (C - c_i)^2}{[C + (K_{eq} - 1)] K_{eq}} \right] \quad (47)$$

reakcyjnej:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1 \left[c_i (\Gamma - q_i)^2 - \frac{1}{K_{eq}} q_i (C - c_i)^2 \right] \quad (48)$$

Warunki początkowe i brzegowe dla modelu K-D przyjęto takie same jak dla modelu R-D.

3.4.1 Numeryczne rozwiązanie modelu dynamicznego

Modele kolumn jonowymiennych nie posiadają rozwiązań analitycznych jeżeli zależność $q_i = f(c_i)$ jest funkcją nieliniową, dlatego poszukiwanie rozwiązania układu równań modelu R-D i K-D wymaga zastosowania metod numerycznych. Zamieszczone w literaturze algorytmy można ogólnie podzielić na dwie grupy: algorytmy oparte na metodach różnic skończonych (MRS) i algorytmy bazujące na różnych typach metod elementów skończonych (MES).

Metody różnicowe posiadają prosty algorytm obliczeniowy polegający na zastąpieniu każdego z członów pochodnych cząstkowych występujących w modelu R-D przez odpowiednie przybliżenie różnicowe. Posługiwanie się schematem różnicowym wymaga doboru odpowiedniego kroku całkowania oraz kontroli nawarstwiających się błędów numerycznych. Należy jednak podkreślić, że nieliniowość zagadnienia znacznie komplikuje wykonanie obliczeń przy użyciu schematu różnicowego.

Istota metody elementów skończonych polega na podziale obszaru obliczeniowego na podobszary, w których rozwiązanie poszukuje się za pomocą pewnych funkcji kształtu. Współczynniki tych funkcji mogą być wyznaczone metodą kolokacji lub aproksymacji całkowej. W porównaniu z metodami różnicowymi, metody elementów skończonych są bardziej stabilne, zwłaszcza w odniesieniu do równań nieliniowych.

Najczęściej do rozwiązywania modeli procesów sorpcyjnych, w których dyspersja oraz opory transportu masy są duże (średnice ziaren rzędu milimetra), zalecana jest metoda kolokacji ortogonalnej na stałych elementach skończonych zaproponowana przez Villadsena i in.¹⁶³ Ponieważ w niniejszej pracy metodę tą zastosowano do rozwiązania modeli kolumny jonowymiennej, jej skrócony opis dla modelu R-D przedstawiono poniżej.

Metoda kolokacji ortogonalnej na elementach skończonych wymaga podziału znormalizowanej współrzędnej przestrzennej x ($x \in [0,1]$) na NS podprzedziałów z $NS+1$ węzłami spełniającymi następujące warunki:

$$0 = S_0 < S_1 < \dots < S_{NS-1} < S_{NS} = 1 \quad (49)$$

Rozwiązanie dla $x \in (0,1)$ jest sumą rozwiązań z każdego elementu SN , obliczonych z zastosowaniem kolokacji ortogonalnej¹⁶⁴. Szerokość podprzedziału k ($1 \leq k \leq NS$) równa: $\Delta_k = S_k - S_{k-1}$ jest niezależna od czasu. Lokalna zmienna przestrzenna ρ^k w podprzedziale k jest zdefiniowana następująco:

$$\rho^k = \frac{x - S_{k-1}}{\Delta_k}; \quad \rho^k \in [0,1] \quad (50)$$

Teraz rozwiązanie dla całego przedziału $[0,1]$ będzie miało następującą postać:

$$X_i(x, \tau) = X_i^k(\rho^k, \tau); \quad x \in [S_{k-1}, S_k] \quad (51)$$

Zgodnie z zasadą metody kolokacji ortogonalnej dla każdego podprzedziału k wybiera się $N(k)$ wewnętrznych punktów kolokacji, jako zera wielomianu Jacobiego $P_{N(k)}^{\alpha\beta}$ z wartościami parametrów $\alpha = \beta = 0$. Poszukiwane rozwiązanie wewnątrz elementu k , ($k = 1, 2, \dots, NS$) jest aproksymowane interpolacyjną formułą Lagrange'a:

$$X_i^k(\rho^k, \tau) = \sum_{j=0}^{N(k)+1} \bar{X}_{ij}^k(\tau) l_j^k(\rho^k) \quad (52)$$

gdzie $l_j^k(\rho^k)$ jest wielomianem Lagrange'a stopnia $N(k)+2$ o węzłach w punktach $(0, \rho_1^k, \dots, \rho_{N(k)}^k, 1)$, spełniającym warunek:

$$l_j^k(\rho_m^k) = \delta_{jm}; \quad m = 0, 1, \dots, N(k) + 1$$

$$\text{gdzie } \delta_{jm} = \begin{cases} 1 & \text{dla } m = j \\ 0 & \text{dla } m \neq j \end{cases} \text{ jest deltą Kronekera.}$$

Nieznane, zależne od czasu funkcje $\bar{X}_{ij}^k(\tau)$ wyznaczane są metodą kolokacji względem współrzędnej przestrzennej. Analogiczną procedurę dyskretyzacji należy zastosować w odniesieniu do wszystkich składników fazy ciekłej X_i , ($i = 1, \dots, NC$) i dla każdego podprzedziału k , ($k = 1, \dots, NS$). Ostatecznie należy wyznaczyć $NC \sum_{k=1}^{NS} N(k) + 2$ nieznanymi

parametrów. Pierwszą sumę $\sum_{k=1}^{NS} N(k)$ parametrów wyznacza się całkując układ równań różniczkowych zwyczajnych dla modelu równowagowo-dyspersyjnego:

$$\left. \frac{\partial X_i}{\partial \tau} + \frac{(1 - \varepsilon_t)}{\varepsilon_t} \frac{\partial Y_i}{\partial \tau} \right|_{x=[\Delta_k \rho_m^k + S_{k-1}]} = - \frac{1}{\varepsilon_t \Delta_k} \sum_{j=0}^{N(k)+1} A_{jm}^k \bar{X}_{ij}^k(\tau) + \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_t Pe \Delta_k^2} \sum_{j=0}^{N(k)+1} B_{jm}^k \bar{X}_{ij}^k(\tau) \quad (53)$$

wymuszając spełnienie równania we wszystkich elementach kolokacji m każdego z podprzedziałów k .

Z warunkami początkowymi:

$$X_{ij}^k(0) = 0,$$

$$\text{gdzie } i = 1, \dots, NC, j = 0, \dots, N(k) + 1, k = 1, \dots, NS \quad (54)$$

Następnie $NC \cdot NS \cdot 2$ parametrów wyznacza się z warunków brzegowych i ciągłości:

- warunki brzegowe:

dla $x = 0$, $k = 1$

$$\frac{1}{\varepsilon_t} \left(1 - \bar{X}_i^1(0) \right) = - \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_t Pe} \frac{1}{\Delta_1} \sum_{j=0}^{N(1)+1} A_{0j}^1 \bar{X}_{ij}^1 \quad (55)$$

dla $x = S_{SN}$, $k = NS$

$$\frac{1}{\Delta_{NS}} \sum_{j=0}^{N(NS)+1} A_{N(NS)+1,j}^{NS} \bar{X}_{ij}^{NS} = 0 \quad \text{gdzie } i = 1, \dots, NC$$

- warunek ciągłości rozwiązania na granicy między podprzedziałami:

$$\bar{X}_{i,N(k)+1}^k = \bar{X}_{i0}^{k+1}, \quad \text{gdzie } i = 1, \dots, NC, k = 1, \dots, NS - 1 \quad (56)$$

- warunek ciągłości pierwszej pochodnej przestrzennej:

$$\frac{1}{\Delta_k} \sum_{j=0}^{N(k)+1} A_{N(k)+1,j}^k \bar{X}_{ij}^k = \frac{1}{\Delta_{k+1}} \sum_{j=0}^{N(k)+1} A_{0,j}^{k+1} \bar{X}_{ij}^{k+1}$$

gdzie $i = 1, \dots, NC$, $k = 1, \dots, NS - 1$ (57)

Współczynniki A_{jm}^k , B_{jm}^k w powyższych równaniach zdefiniowane są następująco:

$$A_{jm}^k = \left(\frac{\partial l_j^k}{\partial \rho^k} \right)_{\rho=\rho_m}$$

$$B_{jm}^k = \left(\frac{\partial^2 l_j^k}{\partial \rho^{k2}} \right)_{\rho=\rho_m}$$

Układ równań algebraicznych (55-57) może być użyty do wyeliminowania odpowiedniej liczby niewiadomych z układu równań różniczkowych (53-54) prowadząc do układu $2NC \sum_{k=1}^{NS} N(k) + NS$ równań różniczkowych zwyczajnych, które mogą być rozwiązane standardową procedurą numeryczną.

4. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

4.1. BADANIA W WARUNKACH NIEPRZEPŁYWOWYCH

4.1.1. Wpływ obróbki chemicznej na pojemność jonowymienną

Punktem wyjścia w badaniach eksperymentalnych było doprowadzenie klinoptylolitu słowackiego i ukraińskiego do formy homojonowej (forma Na) w celu uzyskania maksymalnej pojemności jonowymiennej. Do badań zastosowano zeolity surowe (nieregenerowane), które następnie poddano 4-krotnie procesowi wymiany i regeneracji.

Na rys.5 przedstawiono obraz powierzchni zeolitów w postaci: (A) surowej, (B) surowej po procesie płukania wodą dejonizowaną, (C) w formie Na (po 4 cyklach wymiany i regeneracji). Porównując otrzymane zdjęcia widać, że powierzchnia klinoptylolitów surowych (A) niepłukanych, pokryta jest bardzo drobną frakcją zeolitową powstałą w trakcie procesu rozdrabniania zeolitów. Obecność frakcji pylistej jest niepożądana ze względu na blokowanie dostępu do porów wewnętrznych i tym samym spowalnianie kinetyki procesu.⁷³ Dlatego do badań wpływu stopnia obróbki chemicznej na pojemność jonowymienną zastosowano próbki zeolitów „surowych”, które poddano wstępnie procesowi płukania wodą dejonizowaną w celu usunięcia frakcji pylistej.

Wyniki badań przedstawione na rys.6 wskazują, że zastosowana obróbka chemiczna (3% NaCl) powodowała systematyczny wzrost efektywności usuwania metali z roztworu.

Ustabilizowanie składu kationów wymiennych uzyskano po 3 cyklach wymiany i regeneracji. Dalsza kontynuacja procesu nie wpłynęła na zwiększenie efektywności usuwania jonów metali. Wiadomym jest, że każda kolejna regeneracja powoduje wzrost ilości jonów sodu w zeolicie. Odbywa się to kosztem innych kationów wymiennych: K, Ca i Mg, jednak pewien procent tych jonów nie ulega wymianie.⁷¹ Fakt, iż wraz ze wzrostem stopnia obróbki obserwowano wzrost efektywności usuwania metali ciężkich, dowodzi, że jony metali podstawiały w fazie zeolitu głównie jony Na^+ , natomiast pozostałe „ruchliwe” kationy podstawiane były głównie przez jony Na^+ w trakcie kolejnych regeneracji. Wynika stąd, że łatwiej w zeolicie zachodzi wymiana $\text{Na} \rightarrow \text{K}$, $\text{Na} \rightarrow \text{Mg}$, $\text{Na} \rightarrow \text{Ca}$ oraz $\text{M} \rightarrow \text{Na}$ niż wymiana $\text{M} \rightarrow \text{K}$, $\text{M} \rightarrow \text{Mg}$, czy $\text{M} \rightarrow \text{Ca}$. Przypuszczenia te potwierdzają dalsze spostrzeżenia. Porównując bowiem wyniki uzyskane dla klinoptylolitu słowackiego i ukraińskiego widać, że w odniesieniu do wszystkich metali, efektywność ich usuwania z zastosowaniem zeolitu surowego jest większa dla klinoptylolitu ukraińskiego niż dla klinoptylolitu słowackiego. Różnica ta spowodowana jest różną pierwotną zawartością jonów Na^+ w obu minerałach (tab.4), które jako bardziej ruchliwe w pierwszej kolejności podstawiane są przez jony metalu.¹⁶⁵

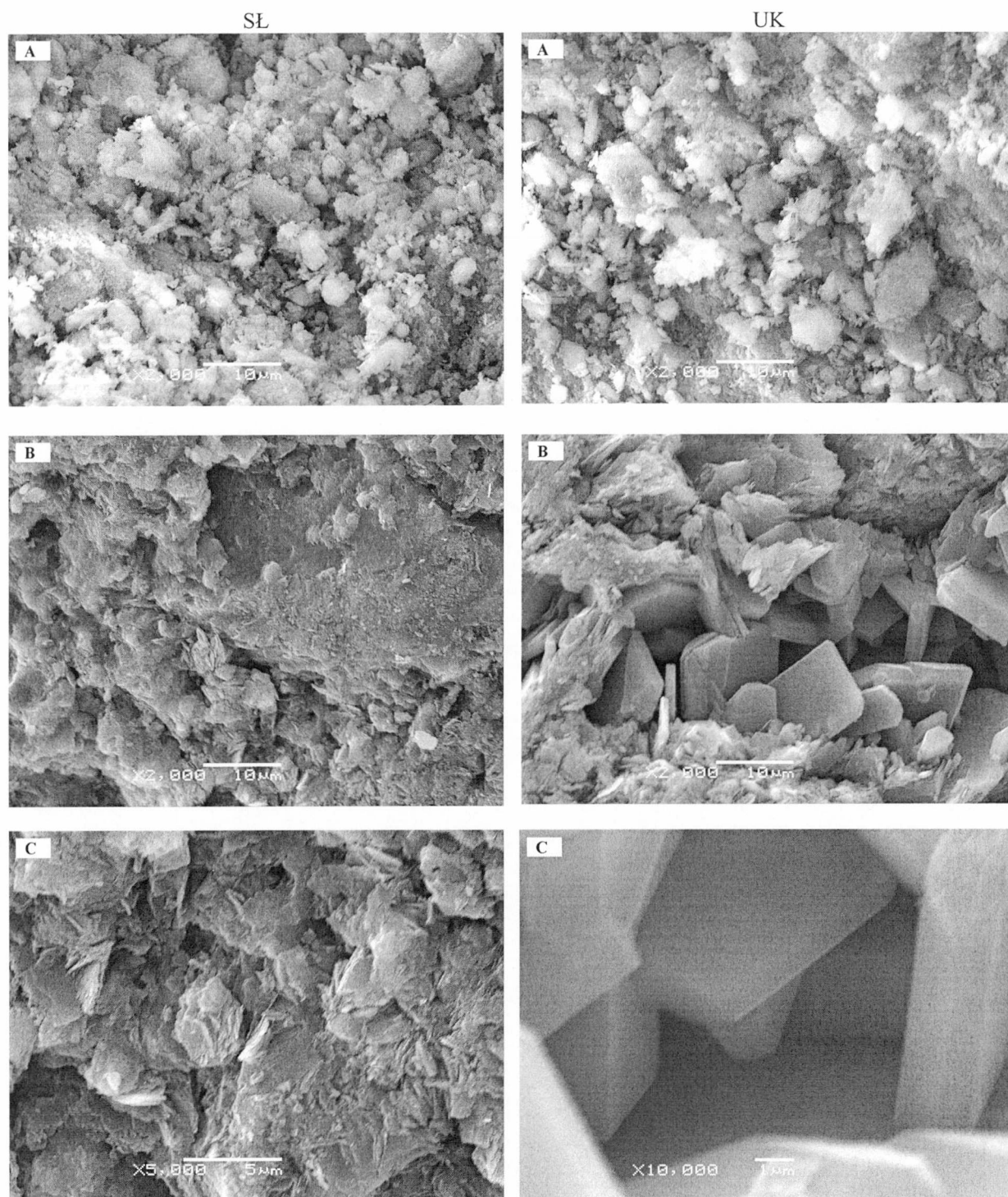
Analizując przebieg krzywych na wykresach widać, że czas konieczny do osiągnięcia stanu równowagi wynosi ok. 5-6 h, a więc równowaga procesu nie ustala się natychmiastowo. Czynnikiem determinującym szybkość procesu mogą być zarówno opory transportu masy w płynie i w ziarnie, jak i szybkość podstawiania jonów w miejscu aktywnym.

Przyjmując jako kryterium maksymalną ilość jonów, która przeniknęła do fazy zeolitu po 4 cyklach wymiany i regeneracji, powinowactwo zastosowanych w badaniach zeolitów do jonów metali ciężkich można przedstawić w następujących szeregach:

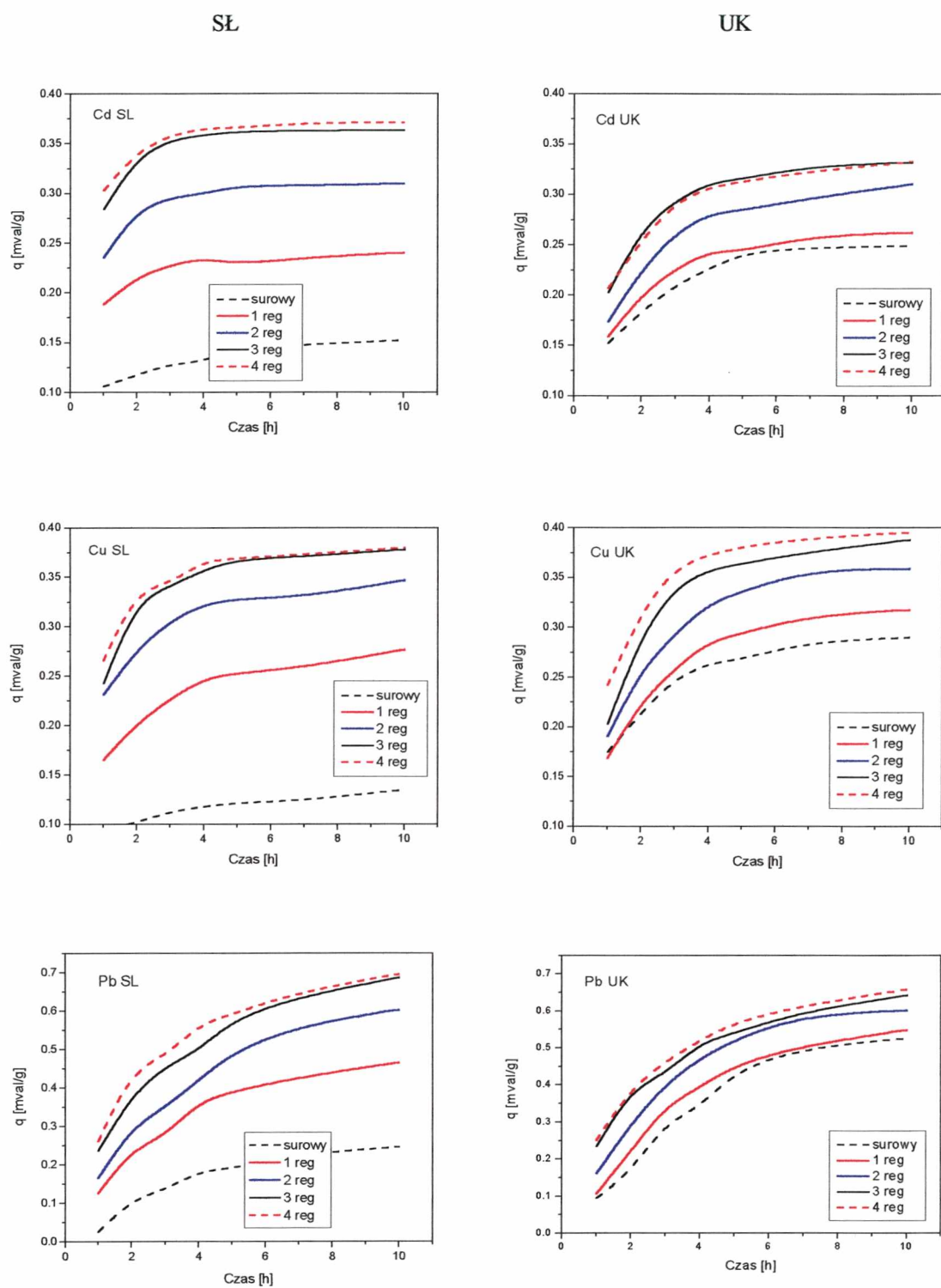
$\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu}$ SŁ

$\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$ UK

Należy zaznaczyć, że jony Pb^{2+} usuwane są w znacznie większym stopniu niż jony Cu^{2+} i Cd^{2+} , których usuwanie zachodziło z porównywalną efektywnością.



Rys.5 Obraz powierzchni klinoptylolitu w stanie: (A) surowym, (B) surowy po procesie płukania wodą dejonizowaną, (C) w formie Na

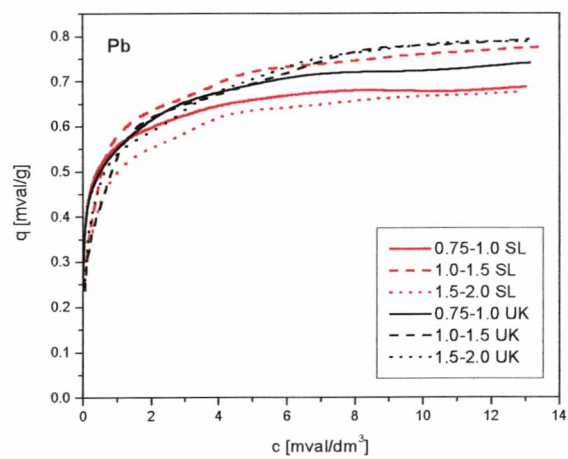
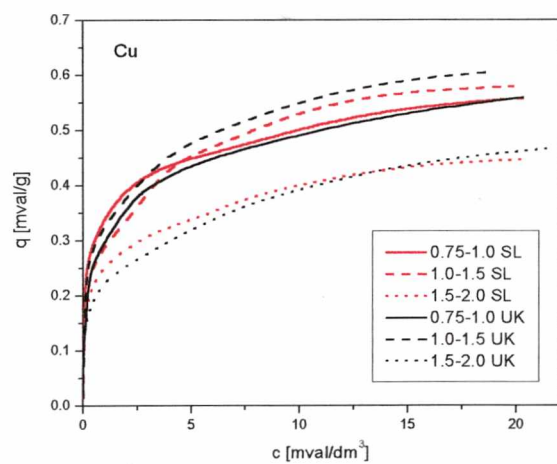
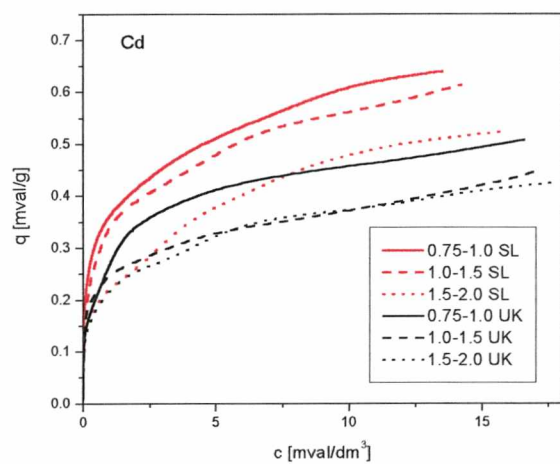


Rys.6 Wpływ obróbki chemicznej klinoptylolitu na efektywność usuwania jonów metali ciężkich

4.1.2. Wpływ wielkości uziarnienia

Do badań wpływu wielkości uziarnienia klinoptylolitu na efektywność usuwania jonów metali ciężkich użyto trzech granulacji: 0.75-1, 1-1.5, 1.5-2 mm. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys.7. Analizując przebieg krzywych można zauważyć, że tylko w odniesieniu do jonów Cd^{2+} usuwanych na klinoptylolicie słowackim, wraz ze zmniejszeniem rozmiarów ziaren zeolitu następował wzrost stopnia ich usuwania. W pozostałych przypadkach nie zaobserwowano takiej systematycznej zależności, jednak najmniejszą efektywność procesu uzyskano dla największej zastosowanej granulacji 1.5-2 mm. Zarówno dla jonów Cu^{2+} jak i Pb^{2+} najlepsze rezultaty usuwania otrzymano dla frakcji 1-1.5 mm. Z kolei dla jonów Cd^{2+} najbardziej optymalną była najmniejsza granulacja 0.75-1 mm.

Uzyskane wyniki nie wyjaśniają mechanizmu zachodzących reakcji, sugerują natomiast, że proces nie jest czystą wymianą jonową, ponieważ wymiana zachodzi w całej objętości ziarna i jego rozmiar nie powinien wpływać na efektywność procesu. Nie wykluczone zatem, że zachodzący proces ma częściowo charakter sorpcji powierzchniowej.¹⁶⁶



Rys.7 Wpływ wielkości uziarnienia klinoptylolitu SŁ i UK na efektywność usuwania jonów metali ciężkich

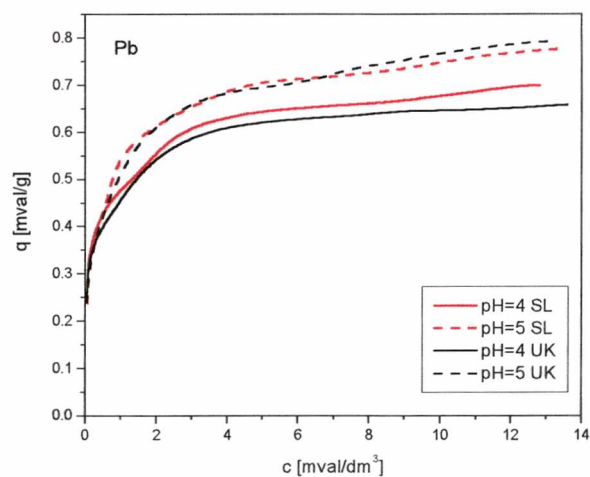
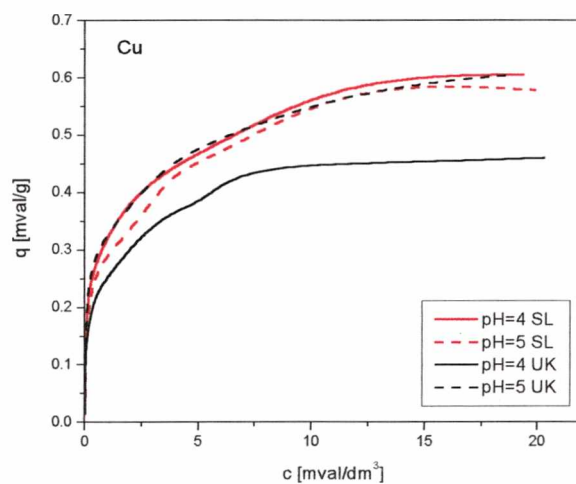
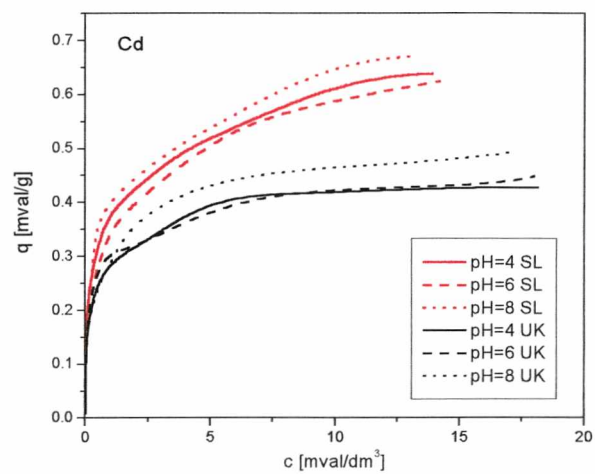
4.1.3. Wpływ odczynu pH roztworu metalu

Wyniki badań wpływu wartości odczynu pH roztworu danego metalu na efektywność jego usuwania przedstawiono na rys.8. Porównując przebieg krzywych można zauważyć, że jedynie proces usuwania jonów Cu^{2+} na klinoptylolicie słowackim z roztworu o pH=4 i pH=5 zachodził z porównywalną efektywnością. Dla wszystkich pozostałych przypadków, najlepsze rezultaty uzyskano dla najwyższych zastosowanych w badaniach wartości odczynu pH (pH=5 dla Pb i Cu, pH=8 dla Cd). Za spadek efektywności procesu wraz z obniżeniem odczynu pH odpowiedzialny jest wzrost stężenia jonów H^+ , które ze względu na mniejszy promień hydrodynamiczny łatwiej przenikają w głąb struktury zeolitu i konkurencyjnie ulegają wymianie jonowej. Z drugiej jednak strony, odczyn pH roztworu metalu powinien być na tyle niski, aby nie następowało formowanie hydroksykompleksów metali. Stworzyłoby to możliwość usuwania metali nie w procesie wymiany jonowej, ale w procesie strącania trudno rozpuszczalnych związków.^{167, 81}

Prowadzone podczas eksperymentu pomiary odczynu pH wskazują, iż początkowa wartość pH roztworów metali wzrosła do równowagowego pH=4.5-7.5 dla Cu i Pb oraz do pH=4.5-8.6 dla Cd. Jest to spowodowane zachodzącymi jednocześnie procesami:

- usuwania z roztworu metalu jonów H^+ , które konkurencyjnie ulegają wymianie jonowej oraz
- hydrolizą, tworzącą się po procesie wymiany, soli NaNO_3 , która jako mocny elektrolit ulega w roztworze wodnym dysocjacji uwalniając jony OH^- .¹⁶⁸

Równowagowa wartość pH była tym większa im mniejsze było stężenie metalu w roztworze. Dlatego można przyjąć, że nawet przy pH=7.5 dla Cu i Pb oraz pH=8.6 dla Cd, nie następowało wytrącanie w roztworze hydroksykompleksów tych metali. Należy jednak podkreślić, że jony OH^- mogą na zasadzie równowagi Donnana przenikać do fazy zeolitu powodując „lokalną” zmianę odczynu pH. Stwarza to niebezpieczeństwo wytrącania się trudnorozpuszczalnych form metali wewnątrz struktury zeolitu, co powodowałoby fizyczne zapychanie kanałów sorpcyjnych, a tym samym obniżało efektywność wymiany jonowej.⁷²



Rys.8 Wpływ odczynu pH roztworu na efektywność usuwania jonów metali ciężkich

4.2. BADANIA DYNAMICZNE

W oparciu o wnioski wyciągnięte z badań w warunkach nieprzepływowych, do badań w warunkach przepływowych zastosowano klinoptylolit słowacki i ukraiński o granulacji 1-1.5 mm, który poddano przynajmniej 4 procesom wymiany i regeneracji oraz roztwory modelowe metali dla których nie przeprowadzono korekty odczynu pH, aby uniknąć wprowadzania dodatkowych jonów do środowiska reakcji. Całkowite stężenie jonów w układach jedno-, dwu- i trójskładnikowych wynosiło 4 mval/dm³.

4.2.1. Wymiana i regeneracja w układach jednoskładnikowych

Ważnym elementem, ze względu na praktyczne zastosowanie klinoptylolitów do usuwania jonów metali ciężkich są badania procesu w warunkach przepływowych. W celu sprawdzenia wpływu warunków hydrodynamicznych na efektywność usuwania jonów metali z roztworów jednoskładnikowych, badania przeprowadzono z zastosowaniem dwu kolumn różniących się niemal dwukrotnie rozmiarami. Uzyskane wyniki zamieszczono na rys.9.

Analizując przebieg krzywych można stwierdzić, że zarówno dla klinoptylolitu słowackiego jak i ukraińskiego najbardziej efektywnie usuwane były jony Pb²⁺, później Cd²⁺, a najslabiej jony Cu²⁺. Wyznaczony w badaniach przepływowych szereg selektywności dla klinoptylolitu ukraińskiego różni się od szeregu uzyskanego w warunkach nieprzepływowych:

Pb > Cu > Cd UK Nieprzepływowe

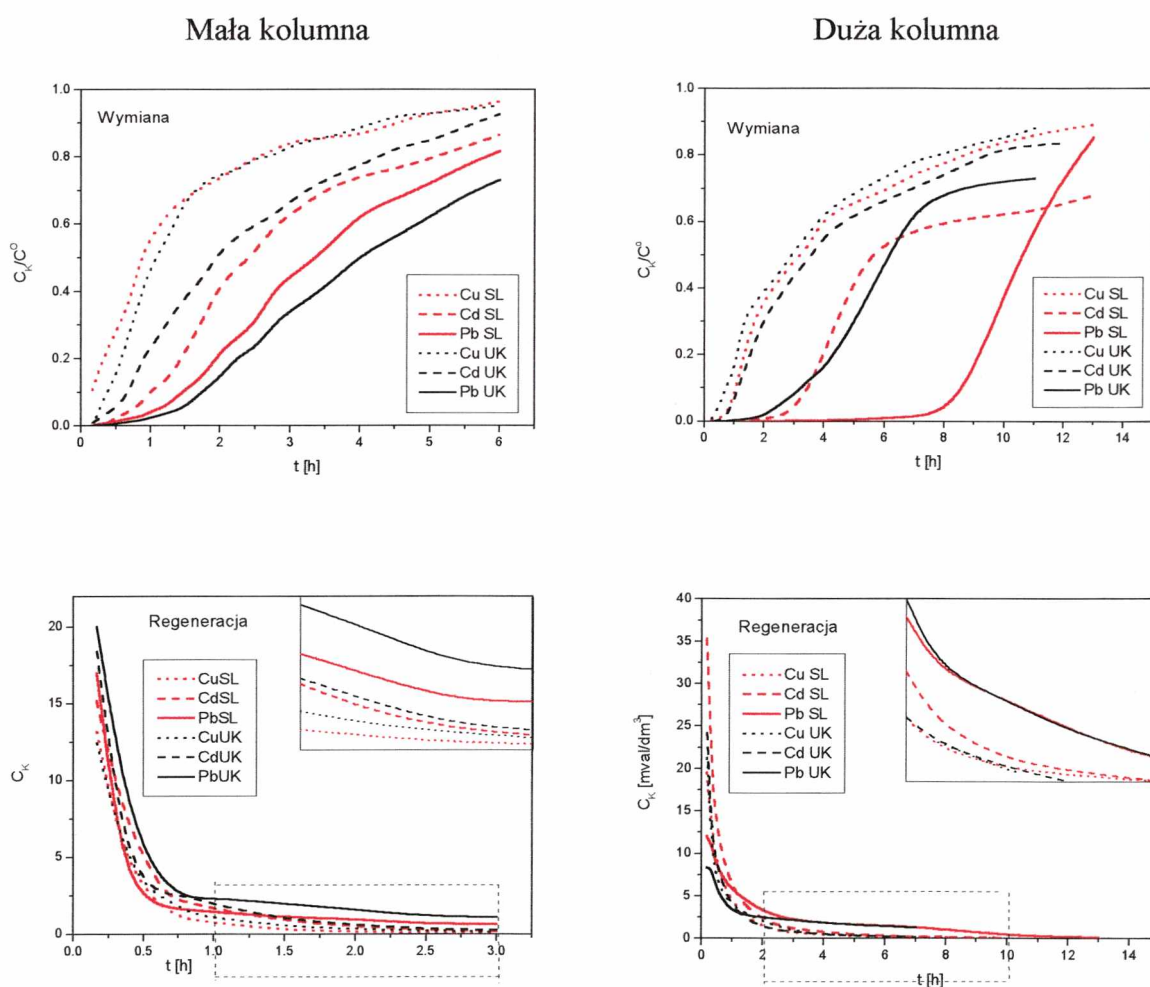
Pb > Cd > Cu UK Przepływowe

Spowodowane to może być zarówno innym sposobem prowadzenia procesu (przyjmuje się, że w warunkach przepływowych dochodzi do wielokrotnego ustalania się stanu równowagi), jak i zbliżonym powinowactwem klinoptylolitu ukraińskiego do jonów Cu²⁺ i Cd²⁺.

Porównując wyniki uzyskane z zastosowaniem kolumny małej i dużej widać, że zwiększenie czasu kontaktu roztworu metalu z masą klinoptylolitową poprzez zwiększenie wysokości złoża i zmniejszenie prędkości przepływu medium wydłuża czas pracy kolumny jonowymiennej i zwiększa efektywność usuwania jonów metali. Przebieg krzywych otrzymanych dla dużej kolumny wskazuje, że znacznie większy stopień poprawy, szczególnie w odniesieniu do jonów Pb²⁺, uzyskano dla klinoptylolitu słowackiego. Różnica ta mogła być spowodowana niewłaściwie przeprowadzonym wcześniej procesem regeneracji kolumny wypełnionej klinoptylolitem ukraińskim, co w znaczącym stopniu obniżyło efektywność pracy tego złoża.

Wysycone jonami metali zeolity poddano następnie procesowi regeneracji. Dla obu kolumn widać, że znaczna większość metali usuwana jest z zeolitu na samym początku prowadzenia regeneracji. Później obserwowany jest duży spadek efektywności procesu, a czas potrzebny na przywrócenie złożu formy sodowej zależy od rodzaju jonów metalu wprowadzonych wcześniej do zeolitu. Jak widać z przebiegu krzywych, do usunięcia ze złoża jonów Pb^{2+} konieczny jest dłuższy czas dawkowania roztworu NaCl niż do usunięcia jonów Cd^{2+} lub Cu^{2+} . Wynika stąd, że jony w stosunku do których klinoptylolit wykazuje większe powinowactwo są jednocześnie trudniej usuwane z fazy zeolitu.

Ponieważ czas przeprowadzenia jednego cyklu dla dużej kolumny był ponad 2-krotnie dłuższy niż dla kolumny małej, dalsze badania z zastosowaniem kolumny dużej przeprowadzono dla wybranych układów wieloskładnikowych. Uzyskane wyniki posłużyły do obliczeń modelowych zamieszczonych w rozdz.4.6.



Rys.9 Dynamika procesu usuwania jonów metali ciężkich dla układów **jednoskładnikowych** i regeneracja złożów klinoptylolitowych

4.2.2. Wymiana i regeneracja w układach dwuskładnikowych

Jedną z najbardziej istotnych cech wymienniczy jonowych jest selektywność, czyli wybiórcza sorpcja jednego przeciwjonu w obecności innych przeciwjonów znajdujących się w roztworze. Do czynników które determinują selektywność w odniesieniu do danego jonu należą: wartościowość i stężenie.¹¹²

Na rys.10 porównano efektywność usuwania jonów Cu^{2+} i Cd^{2+} z roztworów dwuskładnikowych o różnych proporcjach miliwalowych. Oba metale mają taką samą wartościowość, a zastosowane w badaniach zeolity wykazują w stosunku do nich zbliżone powinowactwo. Przebieg uzyskanych krzywych wskazuje, że zmiana stężenia obu jonów w roztworze nie spowodowała preferencyjnej sorpcji jednego nich. Dla wszystkich zastosowanych w badaniach stosunków stężeń (2:2, 1:3, 3:1) uzyskano porównywalną efektywność usuwania obu jonów. Należy jednak podkreślić, że zastosowane stężenia metali są 2-3 razy mniejsze niż użyte do badań w układach jednoskładnikowych. Porównując zatem wykresy otrzymane dla układów jedno- i dwuskładnikowych można stwierdzić, że usuwanie jonów Cu^{2+} i Cd^{2+} z roztworów dwuskładnikowych zachodzi z mniejszą efektywnością niż z roztworów jednoskładnikowych.

Porównując zamieszczone również na rys.10 wyniki procesu regeneracji złóż wysycanych jonami Cu^{2+} i Cd^{2+} widać, że ilość obu jonów w wycieku w każdym momencie procesu odpowiadała stosunkowi w jakim poprzednio usuwane były z roztworu. 3-godzinna regeneracja była niewystarczająca do usunięcia jonów tego metalu, którego udział w fazie zeolitu był przeważający. Proces regeneracji kontynuowano do zaniku jonów metali w wycieku (ok. 2h).

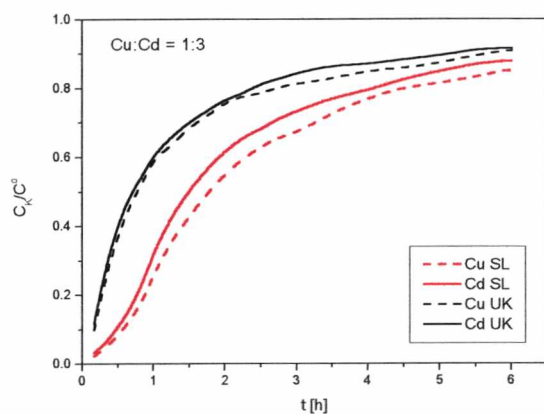
Na rys.11 przedstawiono wyniki takich samych badań przeprowadzonych dla układu Cd-Pb. We wszystkich rozpatrywanych stosunkach stężeń jony Pb^{2+} usuwane były ze znacznie większą efektywnością niż jony Cd^{2+} . Jak widać z przebiegu krzywych, obecność jonów Pb^{2+} w stosunku do których klinoptylolit wykazuje większe powinowactwo, spowodowało najpierw obniżenie efektywności usuwania jonów Cd^{2+} (w porównaniu z układami jednoskładnikowymi), a następnie ich wypieranie z fazy zeolitu ($c_K/c^0 > 1$), nawet w przypadku, gdy przeważający udział w roztworze miały jony Cd^{2+} (Cd:Pb=3:1). Dla stosunku stężeń Cd:Pb=1:3 w końcowym etapie procesu (ok. 5-tej godziny cyklu) zaobserwowano spadek stężenia jonów Cd^{2+} w wycieku i jednoczesny wzrost stężenia jonów Pb^{2+} . W tym etapie ilość jonów Cd^{2+} w fazie zeolitu, która może ulec wymianie na jony Pb^{2+} cały czas się zmniejsza. Sugeruje to, że pewna część miejsc aktywnych jest w jednakowym stopniu

dostępna dla obu jonów. Przypuszczalnie w miejscach tych wymiana przebiegałaby do momentu, gdy dla obu metali $c_K = c^0$.

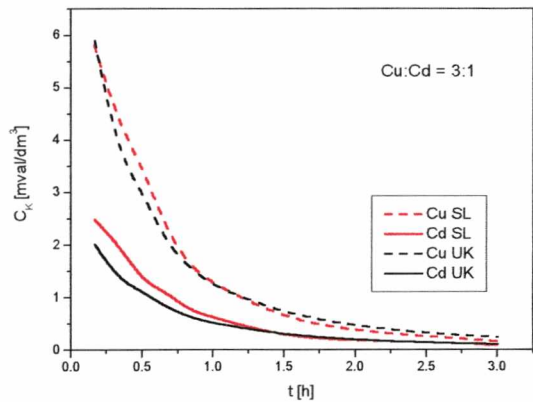
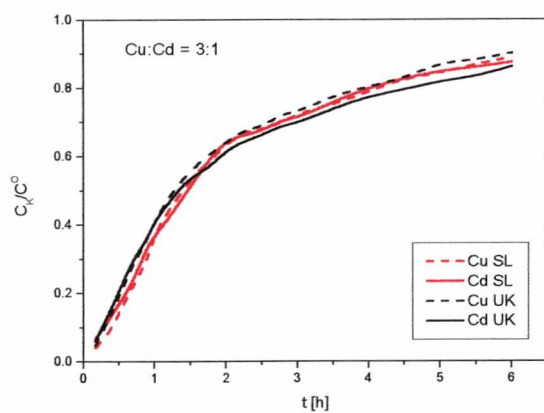
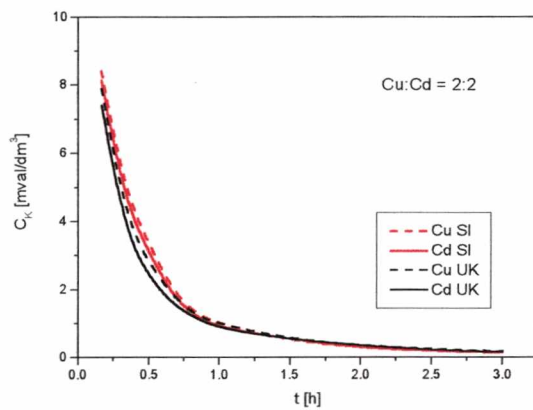
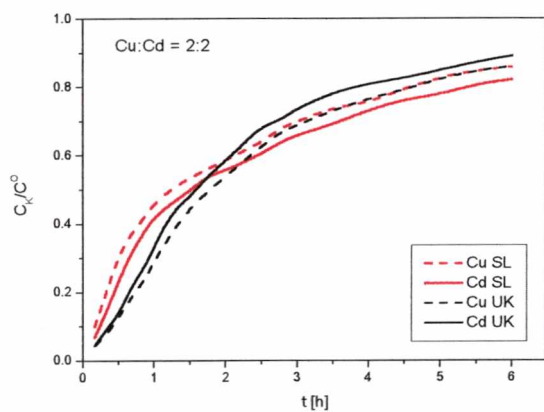
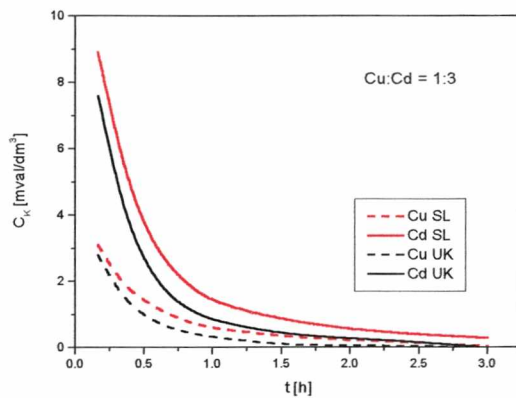
Na tym samym rysunku (rys.11) zamieszczono wykresy obrazujące przebieg procesu regeneracji dla złóż wysyconych Cd i Pb w różnych proporcjach. Jak widać, w każdym przypadku w wycieku stwierdzano obecność jonów Cd^{2+} , co oznacza że nie zostały one całkowicie wyparte z fazy zeolitu przez jony Pb^{2+} . Najwidoczniej pewne miejsca aktywne dostępne dla Cd są niedostępne lub trudno dostępne dla Pb. Analizując położenie krzywych na wykresach widać, że ilość obu jonów w wycieku w żadnym momencie procesu nie odpowiada stosunkowi w jakim poprzednio usuwane były z roztworu. Przeważający udział w zeolicie mają jony Pb^{2+} , w stosunku do których klinoptylolit wykazuje większe powinowactwo i usuwane są z większą efektywnością. Ze względu na obecność jonów Pb^{2+} czas regeneracji był o 3h dłuższy niż w przypadku złóż wysycanych Cd i Cu.

Analogiczne wyniki otrzymane dla układu Cu-Pb przedstawiono na rys.12 .

Wymiana

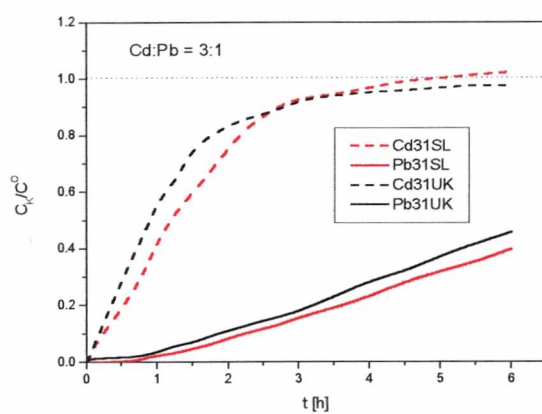
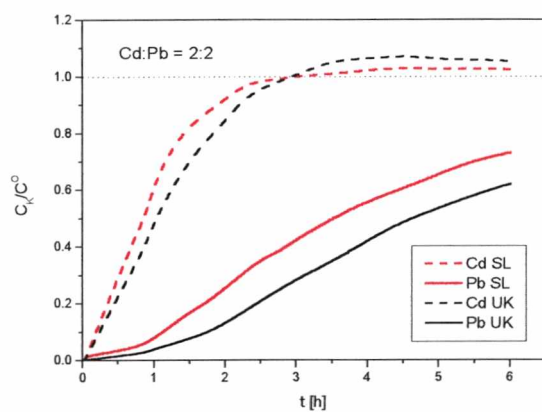
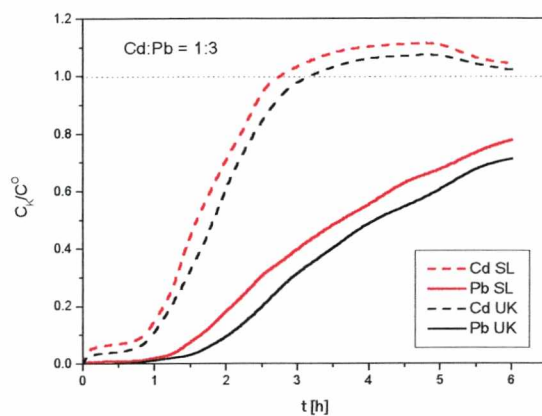


Regeneracja

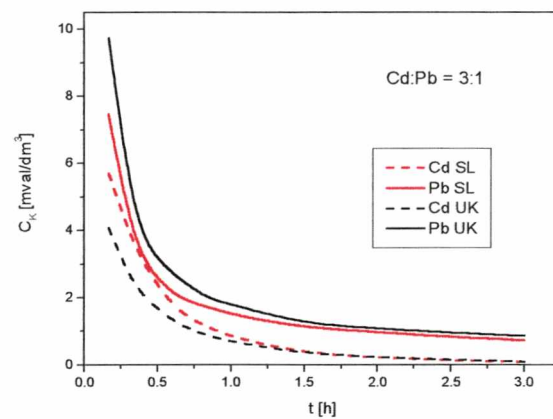
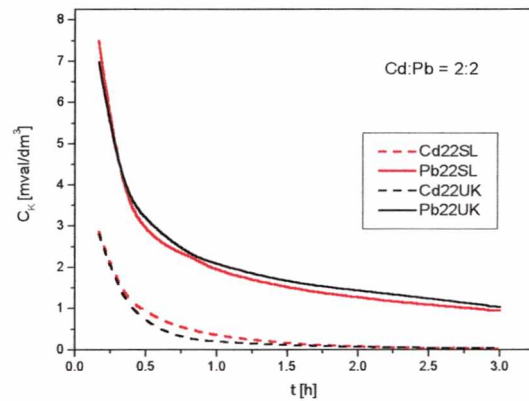
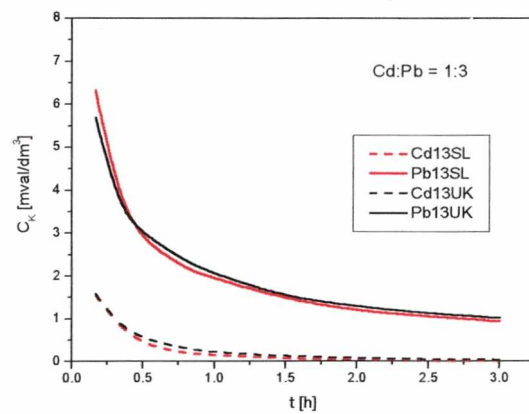


Rys.10 Dynamika procesu usuwania jonów Cu i Cd z układów **dwuskładnikowych** oraz regeneracja złóż klinoptylolitowych

Wymiana

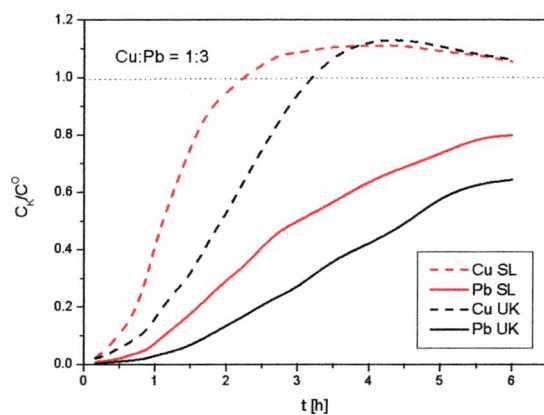


Regeneracja

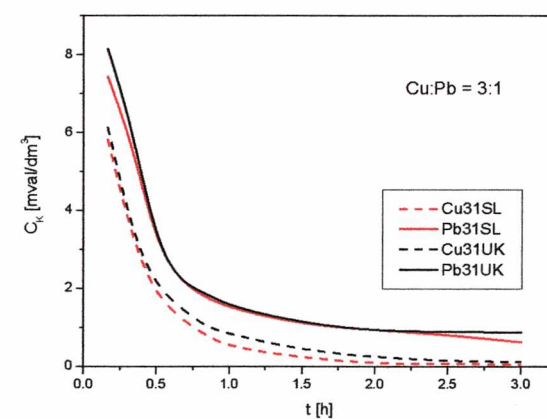
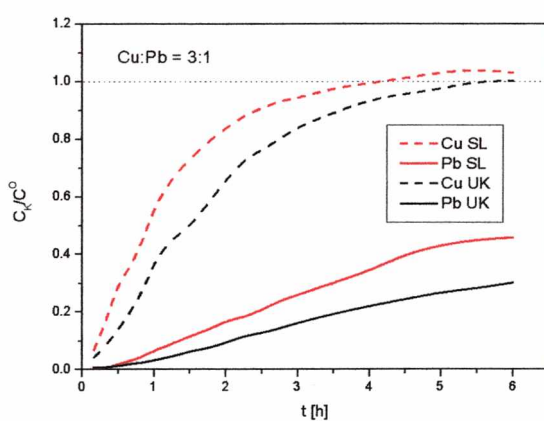
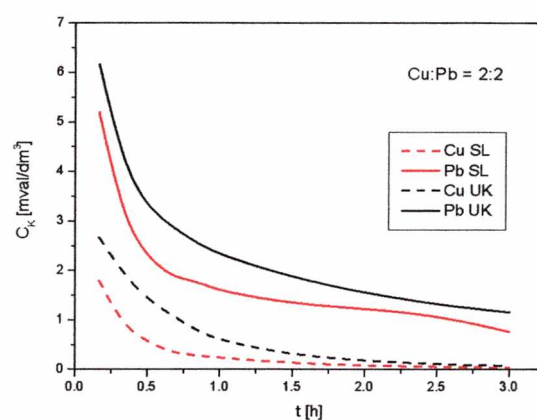
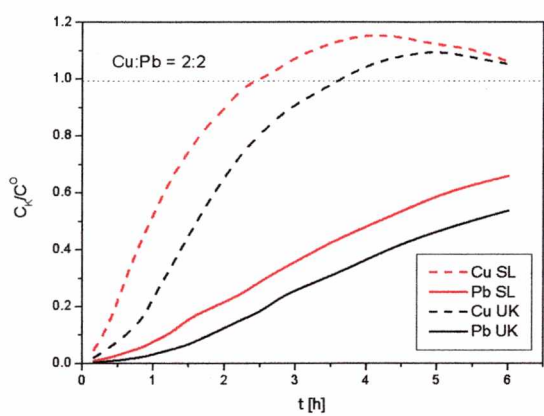
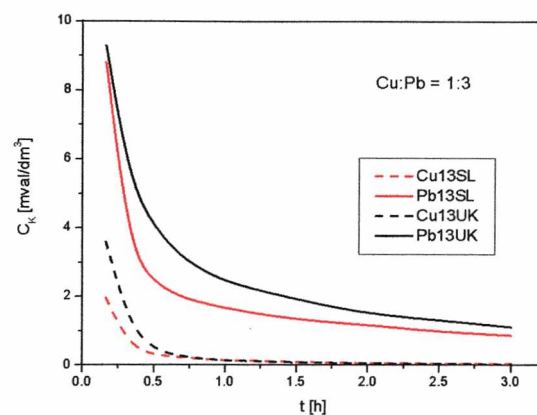


Rys.11 Dynamika procesu usuwania jonów Cd i Pb z układów **dwuskładnikowych** oraz regeneracja złóż klinoptylolitowych

Wymiana



Regeneracja



Rys.12 Dynamika procesu usuwania jonów Cu i Pb z układów dwuskładnikowych oraz regeneracja złóż klinoptylolitowych

4.2.3. Wymiana i regeneracja w układach trójskładnikowych

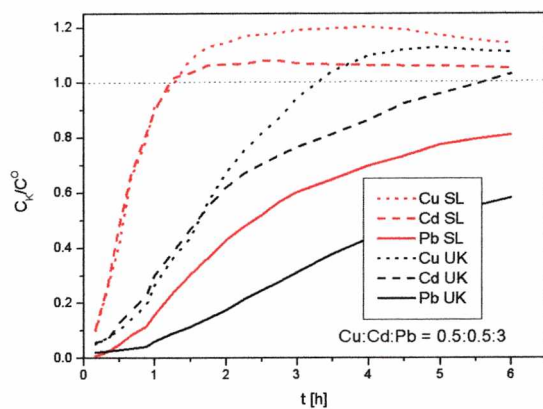
Wyniki badań procesu wymiany i regeneracji w układach trójskładnikowych zamieszczono na rys.13. Poddając analizie otrzymane wykresy widać, że krzywe wyznaczone dla jonów Cd^{2+} i Cu^{2+} mają bardzo zbliżony przebieg. Oznacza to, że jony te usuwane są z porównywalną selektywnością. Podobnie jednak jak w układach dwuskładnikowych efektywność usuwania danego metalu jest mniejsza w obecności jonów konkurencyjnych, zwłaszcza jonów Pb^{2+} . Jak się można było spodziewać, oddziaływanie jonów jest obustronne. Dlatego od początku prowadzenia procesów dla układów trójskładnikowych, w wycieku stwierdzano obecność jonów Pb^{2+} , co dowodzi, że efektywność ich usuwania również zmalała. Wynika stąd, że stopień oddziaływania jonów konkurencyjnych na efektywność usuwania danego jonu metalu maleje wraz ze wzrostem powinowactwa klinoptylolitu do tego jonu.

Porównując otrzymane wykresy można również zauważyć, że siła oddziaływania jonów Pb^{2+} na pozostałe jony jest tym większa im większe jest stężenie Pb w roztworze. Analizując przebieg krzywych dla przypadku, gdy $\text{Cu}:\text{Cd}:\text{Pb} = 0.5:0.5:3$, widać, że początkowo jony Na^+ podstawiane są w jednakowym stopniu przez wszystkie metale (Pb, Cu, Cd całkowicie usuwane roztworu). Później ilość miejsc aktywnych dostępnych dla Cu i Cd jest mniejsza niż dla Pb (jony Cu^{2+} i Cd^{2+} pojawiają się w wycieku i ich stężenie szybko rośnie). W następnej kolejności ograniczeniu ulegają również miejsca dostępne dla Pb, obecność tych jonów stwierdzana jest w wycieku, ale ich stężenie wzrasta powoli, gdyż jednocześnie podstawiają one jony Cd^{2+} i Cu^{2+} w zeolicie ($c_K \text{ Cu i Cd} > c^0$). Zarówno dla klinoptylolitu słowackiego jak i ukraińskiego, początkowo Cu i Cd wymieniane są z taką samą efektywnością, jednak później w znacznie większym stopniu podstawiane są jony Cu^{2+} . Obserwowany proces wynika niewątpliwie z selektywności zeolitów do badanych metali. Wymiana $\text{Pb} \rightarrow \text{Cu}$ i $\text{Pb} \rightarrow \text{Cd}$ zachodzi wolniej niż wymiana $\text{Pb} \rightarrow \text{Na}$, dlatego krzywe dla poszczególnych metali stopniowo zbliżają się do linii obrazującej wyczerpanie pojemności jonowymiennej złoża ($c_K/c^0=1$). Prawdopodobnie proces przebiegałby do całkowitego usunięcia jonów Cd^{2+} i Cu^{2+} z fazy zeolitu, w wyniku podstawienia przez jony Pb^{2+} .

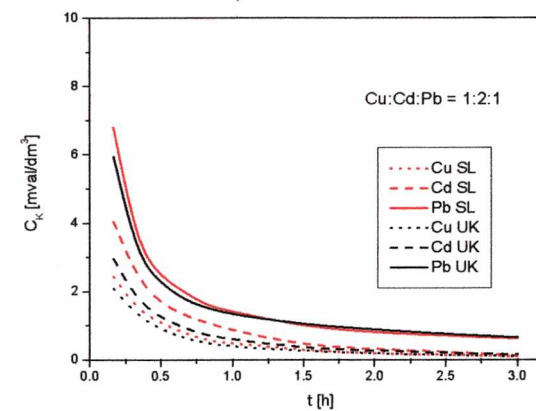
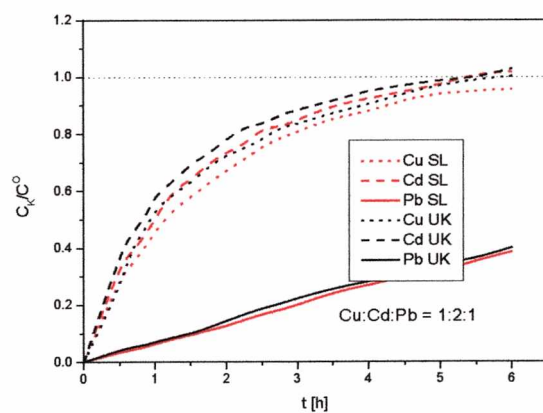
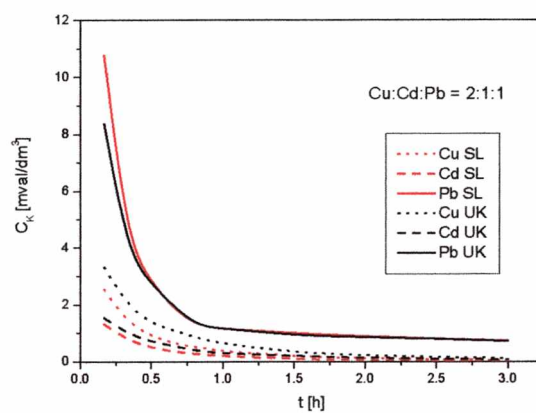
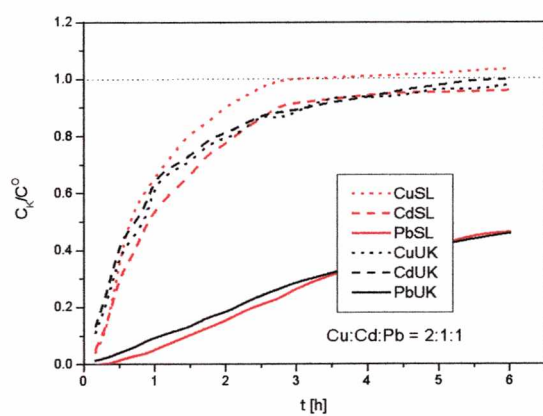
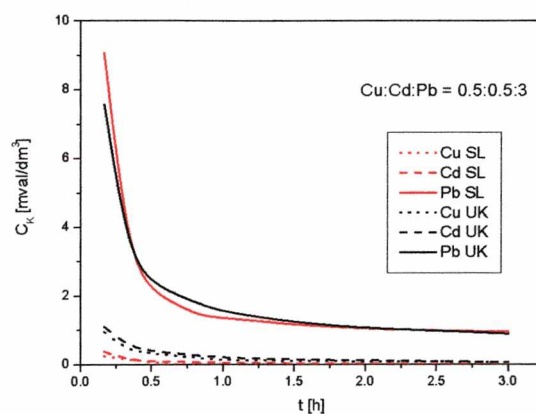
Wysycone jonami metali zeolity poddano następnie procesowi regeneracji, a uzyskane wyniki zamieszczono również na rys.13. Podobnie jak dla układów dwuskładnikowych największy udział w fazie zeolitu miały jony Pb^{2+} , bez względu czy ich stężenie w roztworze z którego były wcześniej usuwane było mniejsze, czy większe od stężenia pozostałych jonów.

Wynika stąd, że jony w stosunku do których klinilptylolit wykazuje większe powinowactwo najpierw podstawiają jony Na^+ w fazie zeolitu, a po ich wyczerpaniu, podstawiają pozostałe jony konkurencyjne, które przeniknęły do zeolitu. Kolejność podstawiania jest w większym stopniu zależna od powinowactwa zeolitów do tych jonów niż od ich stężenia. Należy również zaznaczyć, że stosunek stężeń Cd i Cu w każdym z rozpatrywanych zbiorów jest proporcjonalny do udziału stężeń tych jonów w roztworze, z którego były usuwane. Potwierdza to porównywalną selektywność zeolitów w stosunku do obu jonów.

Wymiana



Regeneracja



Rys.13 Dynamika procesu usuwania jonów Cu, Cd i Pb z układów trójskładnikowych oraz regeneracja złóż klinoptylolitowych

4.3. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

Analiza wyników eksperymentalnych wskazuje, że zeolity o podobnym składzie chemicznym i zbliżonej procentowej zawartości czystego klinoptylolitu w mineralu, które poddano takiej samej obróbce wstępnej wykazują zbliżoną efektywność usuwania metali ciężkich. Każda kolejna regeneracja 3% NaCl powoduje wzrost roboczej pojemności jonowymiennej zeolitu, jednak w celu uzyskania formy homojonowej należy zeolit poddać co najmniej 3 procesom wymiany i regeneracji.

Zarówno klinoptylolity ukraiński jak i słowacki okazały się bardziej selektywne w stosunku do jonów Pb^{2+} niż do jonów Cd^{2+} i Cu^{2+} . Przejawia się to wybiórczym usuwaniem jonów Pb^{2+} z roztworów wieloskładnikowych, bez względu na to czy ich udział jest mniejszy, czy większy od pozostałych jonów. Jony Pb^{2+} , w stosunku do których klinoptylolit wykazuje większe powinowactwo, usuwane są z większą efektywnością niż pozostałe jony i jednocześnie trudniej uwalniane z fazy zeolitu w trakcie procesu regeneracji. Należy jednak podkreślić, że selektywność w odniesieniu do wszystkich metali nie jest wielkością stałą i zmienia się w trakcie prowadzenia procesu. Sugeruje to, że siły wiążące kationy metali z miejscem aktywnym są słabe, dlatego jony mogą być kilka razy podstawiane, a stabilizacja układu osiągnięta jest tylko w stanie równowagi.

Przyjmuje się, że powinowactwo wymiennicza jonowego do danego jonu uwarunkowane jest jego wartościowością, wielkością promienia hydrodynamicznego oraz „ruchliwością” czyli energią wymiany.¹¹² W przypadku równowartościowych jonów decydujące znaczenie powinien mieć rozmiar promienia hydrodynamicznego i energia wymiany. Efektywne promienie jonów hydratowanych wg Convaya są następujące: Pb – 0.45, Cd -0.5, Cu - 0.6 Å.¹⁶⁹ Mimo, że różnica w rozmiarach promieni pomiędzy Pb i Cd jest mniejsza niż pomiędzy Cd i Cu, to właśnie te ostatnie usuwane są ze zbliżoną efektywnością. Możliwe że ze względu na „efekt sitowy” graniczna średnica kanałów sorpcyjnych wynosi ok. 0.45 Å i wszystkie większe jony mają dostęp do mniejszej ilości miejsc aktywnych. Większa efektywność usuwania Pb może wynikać również z faktu, że Cd i Cu, w przeciwieństwie do Pb, są koordynowane przez 4 cząsteczki wody, co tłumaczyłoby ich utrudnione poruszanie się w kanałach sorpcyjnych.¹⁶⁸ Przedstawione próby wytłumaczenia różnego powinowactwa klinoptylolitu do zastosowanych w badaniach jonów metali ciężkich są tylko hipotezami, które należałoby poprzeć badaniami eksperymentalnymi. Wydaje się, że najwięcej światła na ten problem mogłyby rzucić badania struktur zeolitów w różnych formach kationowych, połączone z obserwacją przemieszczania się cząsteczek wody oraz zmianami kątów nachylenia tetraedrów.¹⁷⁰

4.4. WSPÓŁCZYNNIKI AKTYWNOŚCI W FAZIE CIEKŁEJ

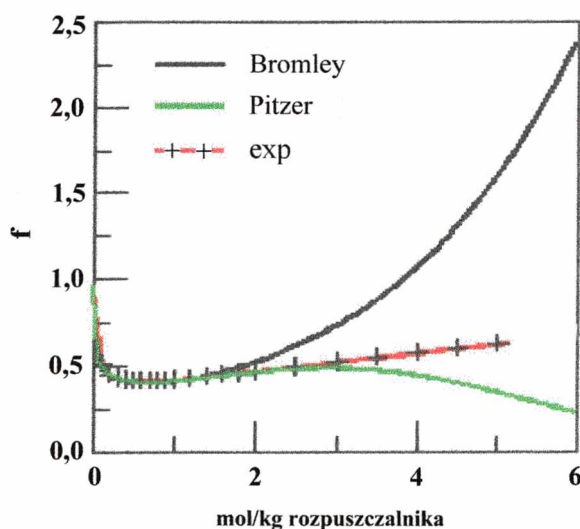
Współczynniki aktywności jonów obejmują wszystkie czynniki charakteryzujące oddalenia układu od stanu idealnego. Miarą niedoskonałości roztworu jest odchylenie współczynnika f od wartości 1. Głównymi przyczynami odstępstw są:

- oddziaływanie jonów z rozpuszczalnikiem prowadzące do ich solwatacji (w przypadku wody jako rozpuszczalnika – do hydratacji),
- oddziaływania Coulombowskie pomiędzy jonami.

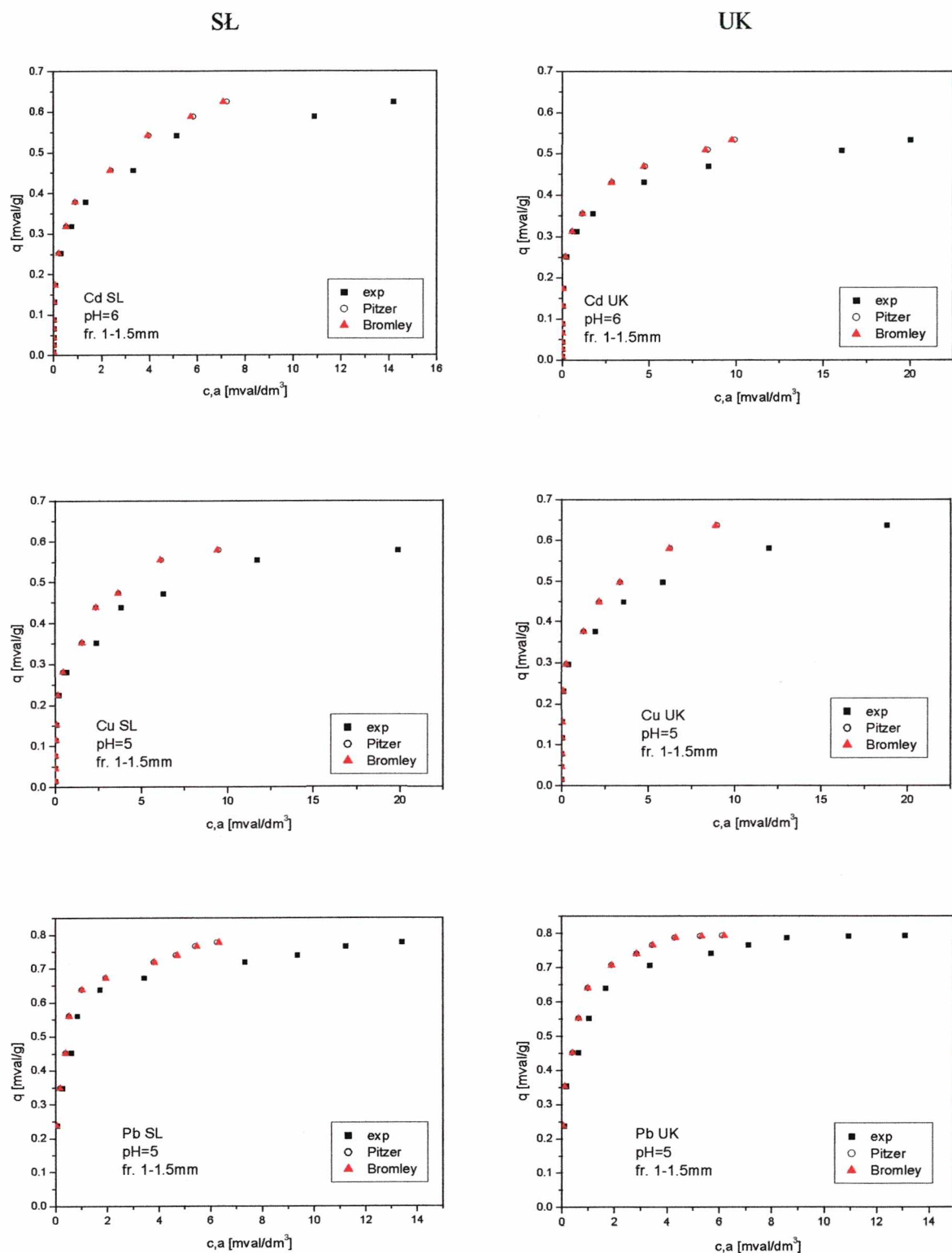
Na rys.15 porównano wartości stężeń rzeczywistych jonów metali w roztworach jednoskładnikowych z obliczonymi wartościami aktywności. Aktywność jonów wyznaczono z równania:

$$a = f \cdot c \quad (58)$$

We wszystkich przedstawionych zbiorach obliczone wartości aktywności są mniejsze niż mierzone w roztworach wartości stężeń. Wielkość odchylen od stanu doskonałego rosła wraz ze wzrostem stężenia roztworu. Dla największych zastosowanych w badaniach doświadczalnych stężeń, różnica między a i c przekraczała 40%. Jak widać na wykresach, wyniki obliczeń otrzymane dla metody Pitzera i Bromleya są bardzo zbliżone. Jest to zgodne z doniesieniami literaturowymi, według których dokładność obliczeń obydwoma metodami jest porównywalna jeżeli, stężenie soli nie przekracza 2 mol/kg rozpuszczalnika (rys.14).¹⁷¹ Analogiczne obliczenia wykonano dla roztworów dwu- i trójskładnikowych.



Rys.14 Zmiana wartości współczynników aktywności jonów w roztworach wodnych w funkcji stężenia roztworu



Rys.15 Wartości stężeń i aktywności jonów metali policzonych metodą Pitzera i Bromleya w stanie równowagi dla roztworów jednoskładnikowych.

4.5. WYZNACZANIE STAŁYCH RÓWNOWAGI WYMIANY JONOWEJ

4.5.1. Układy jednoskładnikowe

Do przewidywania równowagi procesu usuwania jonów metali ciężkich na klinoptylolicie w układach jednoskładnikowych zastosowano izotermy: Freundlicha (F), Langmuira (L), Nikolskiego (N) i reakcyjną (T). Dla wymienionych równań obliczenia wykonano przy uwzględnieniu wartości stężeń jonów w fazie ciekłej i stałej. Dodatkowo dla izotermy reakcyjnej obliczenia przeprowadzono stosując:

- aktywności jonów tylko w fazie ciekłej oraz
- aktywności jonów w fazie ciekłej i stałej.

Uzyskane wyniki ilustrują rys.16-17. Każdy punkt na wykresach odpowiada równowagowemu stężeniu jonów w fazie zeolitu i w fazie roztworu.

Obliczenia rozpoczęto od dwu najczęściej stosowanych w opisywaniu równowagi procesów sorpcyjnych modeli: Freundlicha i Langmuira, dla których estymowano dwie wartości: K_{eq} i Γ (w modelu Langmuira) oraz K_{eq} i n (w modelu Freundlicha). Przebieg krzywych na rys.16 wskazuje, że za wyjątkiem zbioru Cd SL izoterma Freundlicha nie pasuje do opisu równowagi zachodzącego procesu. Znacznie lepsze przybliżenia punktów doświadczalnych, szczególnie w zakresie liniowym, uzyskano dla izotermy Langmuira. Dla każdego obliczanego zbioru, wyliczone wartości pojemności jonowymiennej, zamieszczone w tab.6, były mniejsze niż q_{max} (max. ilości jonów metalu, która przeniknęła do fazy zeolitu). Niewykluczone, że różnica pomiędzy Γ -obliczeniowym i q_{max} -doświadczalnym wynika z procesu adsorpcji wielowarstwowej. Zgodnie z założeniami teorii adsorpcji, wyznaczona wartość Γ nie uwzględniała obecności jonów Na^+ w fazie zeolitu w stanie równowagi. W związku z tym, w kolejnym kroku wyznaczania stałych równowag wymiany jonowej do równań Langmuira i Nikolskiego wprowadzono wartości pojemności jonowymiennej, które były wartościami wyestymowanymi przez program komputerowy dla danego zbioru (jonu metalu) z zastosowaniem izotermy reakcyjnej.

Tab.6 Wartości K_{eq} wyznaczone z równania Langmuira i Freundlicha przy estymowaniu dwu parametrów.

zbiór	Cu SL	Cd SL	Pb SL	Cu UK	Cd UK	Pb UK
K_{eq} (L)	2.91	2.60	3.18	5.20	9.1	3.53
Γ (L)	0.496	0.56	0.762	0.529	0.41	0.765
$q_{max}(\text{exp})$	0.579	0.625	0.777	0.636	0.469	0.793
K_{eq} (F)	0.27	0.267	0.504	0.179	0.28	0.509
n (F)	3.55	4.9	5.49	3.3	3.79	5.29

Obliczenia powtarzano dla różnych wartości startowych w celu zlokalizowania minimum globalnego. Pozwoliło to na zawężenie obszaru występowania rzeczywistych wartości pojemności jonowymiennej do zakresu **1.0-1.3** mval/g dla Cd i Cu i **1.0-1.4** mval/g dla Pb (tab.7). Wyznaczenie stałych równowag wykraczających poza przedstawiony zakres było niemożliwe ze względu na:

- brak stałości otrzymywanego rozwiązania dla różnych warunków startowych
- wskazywanie rozwiązań nierzeczywistych.

Tab.7 Wartości K_{eq} wyznaczone z równania izotermi reakcyjnej dla różnych pojemności jonowymiennych przy uwzględnieniu stężeń jonów w obu fazach.

Γ (T)	Cu SŁ	Cd SŁ	Pb SŁ	Cu UK	Cd UK	Pb UK
1.0	22.45	44.29	280.34	39.48	18.81	368.25
1.1	14.91	28.03	141.41	24.84	13.5	175.14
1.2	10.65	19.37	85.7	17.11	10.17	102.83
1.3	7.21	12.3	57.65	12.52	7.94	67.83
1.4	-	-	41.51	-	-	48.18

Analizując wyniki obliczeń zamieszczone w tab.7 widać, że wraz ze wzrostem pojemności jonowymiennej maleje wartość stałej równowagi. Z kolei biorąc pod uwagę wielkość stałych równowagi wyznaczonych dla danej pojemności jonowymiennej, jony metali można przedstawić w następującej kolejności:

$$\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu} \quad \text{SŁ}$$

$$\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} \quad \text{UK}$$

Uzyskane szeregi dla klinoptylolitu słowackiego i ukraińskiego są analogiczne do otrzymanych w warunkach doświadczalnych (nieprzepływowych, rozdz.II.4.1.1). Oznacza to, że wartość stałej równowagi reakcji wymiany $\text{Na} \leftrightarrow \text{M}$ jest wyższa dla tego jonu metalu, w stosunku do którego zeolit wykazuje większe powinowactwo.

Wybrane na postawie minimalnego odchylenia standardowego, optymalne wartości pojemności jonowymiennej dla układów jednoskładnikowych wynosiły **1** mval/g dla Cu i Cd oraz **1.2** mval/g dla Pb. Wielkości te zastosowano w dalszych obliczeniach, w których pominięto równanie Freundlicha, ponieważ jego matematyczny zapis nie pozwala na uwzględnienie pojemności jonowymiennej zeolitów. Wyznaczone dla izoterm Langmuira i Nikolskiego wartości stałych równowag zamieszczono w tabl.8. Analiza zamieszczonych w tabeli danych wskazuje, że również na podstawie wartości stałych równowag uzyskanych z równań Langmuira i Nikolskiego, powinowactwo klinoptylolitu słowackiego i ukraińskiego do zastosowanych w obliczeniach jednoskładnikowych układów metali można przedstawić w kolejności analogicznej do uzyskanej wcześniej dla izotermi reakcyjnej.

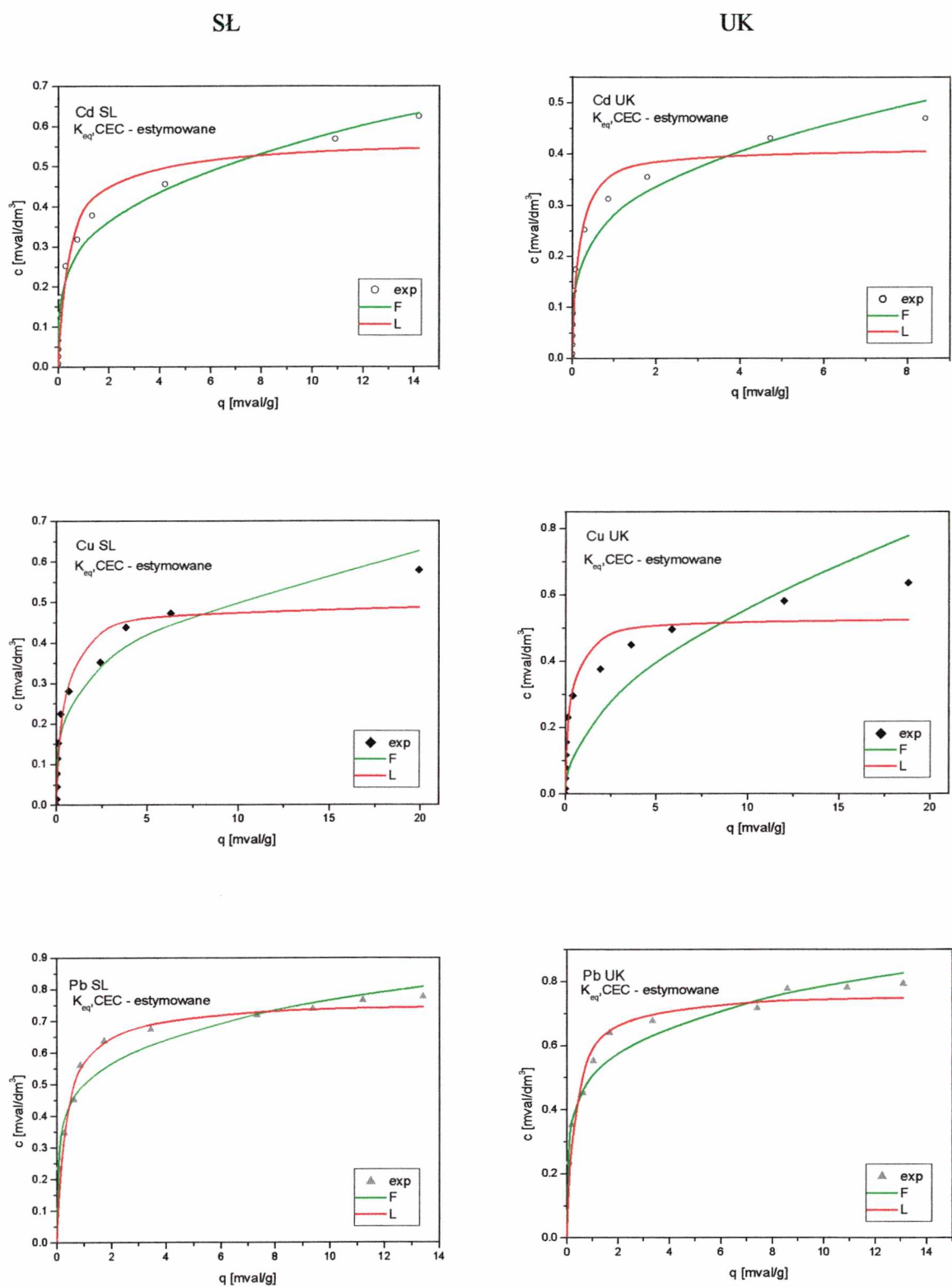
Tab.8 Wartości stałych równowag wyznaczone z równań Langmuira i Nikolskiego dla Γ optymalnego (wyznaczonego z izotermy reakcyjnej).

$\Gamma = 1.0$ dla Cu i Cd $\Gamma = 1.2$ dla Pb	Cu SŁ	Cd SŁ	Pb SŁ	Cu UK	Cd UK	Pb UK
$K_{eq}(L)$	0.18	0.23	1.03	0.19	0.2	1.01
$K_{eq}(N)$	1.47	2.29	10.78	1.81	1.86	11.17

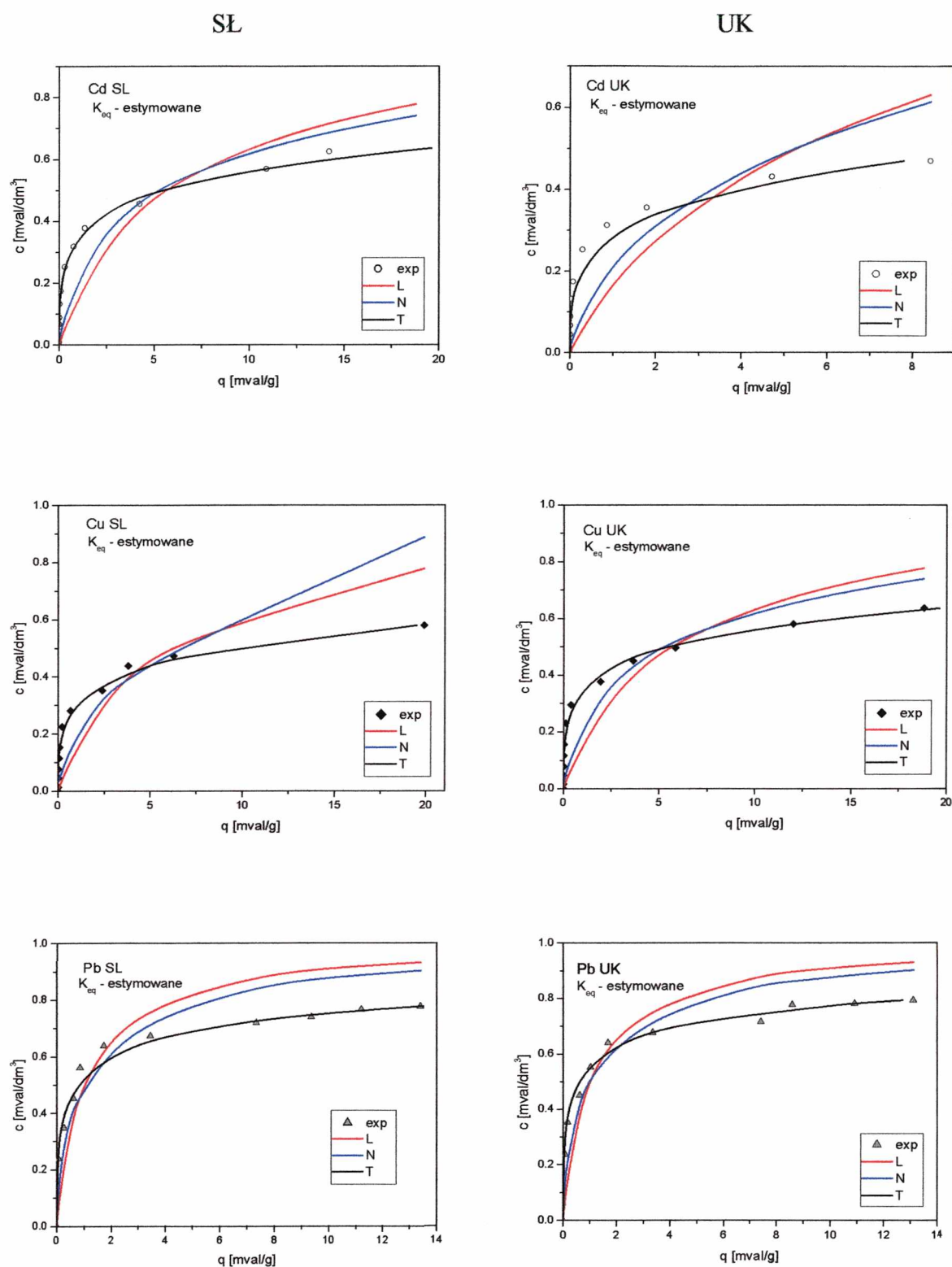
Wyniki obliczeń komputerowych otrzymane dla równania Langmuira, Nikolskiego i izotermy reakcyjnej porównano z danymi eksperymentalnymi na rys.17. Analizując przebieg krzywych widać, że dokładność przybliżeń punktów rzeczywistych wzrastała w następującym szeregu użytych w obliczeniach równań: Langmuir < Nikolski < reakcyjna. Zastosowanie izotermy reakcyjnej pozwoliło na bardzo dokładne przybliżenie punktów doświadczalnych mimo, że w obliczeniach nie uwzględniono występowania wzajemnych oddziaływań jonów w fazie ciekłej i stałej. Wprowadzenie do równania izotermy reakcyjnej współczynników aktywności jonów tylko w fazie ciekłej lub w obu fazach nie było już konieczne. Obliczenia takie jednak wykonano, aby wyznaczyć stałe równowagi oraz współczynniki wzajemnych oddziaływań jonów. Wprowadzenie do równań izoterm aktywności jonów pozwoliło na rozszerzenie zakresu poszukiwania optymalnego Γ (0.8-1.4 mval/g). Uzyskane wartości K_{eq} zamieszczone w tab.9, posłużyły do przewidywania równowag procesu w układach wieloskładnikowych. Dla wszystkich obliczanych zbiorów, współczynniki Wilsona (Λ_{Na-M} i Λ_{M-Na}) mieściły się w zakresie 0.998-1.002. Świadczy to o bardzo małym stopniu wzajemnego oddziaływania par jonów (Na^+ i M^{2+}) obecnych w fazie zeolitu.

Tab.9 Wartości K_{eq} wyznaczone z równania izotermy reakcyjnej dla różnych pojemności jonowymiennych przy uwzględnieniu aktywności jonów.

Γ (T)	Cu SŁ	Cd SŁ	Pb SŁ	Cu UK	Cd UK	Pb UK
0.8	108.05	261.6	-	250.58	59.86	-
0.9	52.41	108.1	-	99.93	36.21	-
1.0	31.17	59.29	405.91	54.13	24.23	532.59
1.1	20.76	37.54	205.21	34.11	17.47	253.66
1.2	14.85	25.96	124.67	23.53	13.17	149.14
1.3	11.17	19.4	84.02	17.24	10.29	98.51
1.4	-	-	60.58	-	-	70.05



Rys.16 Zastosowanie izotermy Langmuira (L) i Freundlicha (F) do opisu równowagi procesu usuwania jonów metali ciężkich z roztworów **jednoskładnikowych** przy estymowanej wartości Γ i K_{eq} .



Rys.17 Zastosowanie izotermy Langmuira (L), Nikolskiego (N) i reakcyjnej (T) do opisu równowagi procesu usuwania jonów metali ciężkich z roztworów **jednoskładnikowych** przy estymowanej wartości K_{eq} .

4.5.2. Układy dwuskładnikowe

Do wyznaczania równowagi procesu usuwania jonów metali ciężkich z roztworów dwuskładnikowych wykorzystano wartości stałych równowagi wyznaczone dla układów jednoskładnikowych. Obliczenia polegały na rozwiązaniu układu dwu równań opisujących równowagę procesu (dla danej pary jonów metali) z jedną niewiadomą (Γ). Uzyskane wyniki przyjmowały wartości nierealne (zawyżone). W związku z tym, w dalszych obliczeniach rozróżniono pojemności jonowymienne dla każdego rodzaju jonów metalu, poprzez rozwiązywanie układu dwu równań z dwiema niewiadomymi (Γ_{M1} , Γ_{M2}).

Używając stałych równowag wyznaczonych w układach jednoskładnikowych dla Γ optymalnego, nie zawsze można było przeprowadzić obliczenia z zastosowaniem izoterm reakcyjnej. Komputer nie mógł znaleźć rozwiązania układu równań i przy zmianie warunków startowych podawał rozbieżne wyniki. Prawdopodobną przyczyną tych nieprawidłowości było wskazywanie jako rozwiązań tzw. minimów lokalnych. Wynika stąd, że pojemność jonowymienna danego metalu w układach jednoskładnikowych różni się od pojemności jonowymiennej tego samego metalu w układach dwuskładnikowych (w obecności jonów konkurencyjnych). Ostatecznie, do przewidywania równowag w układach dwuskładnikowych, dla izoterm reakcyjnej stosowano inne stałe równowagi niż dla izoterm Nikolskiego i Langmuira. Optymalne wartości K_{eq} poszukiwano w zakresie pojemności jonowymiennej przedstawionych w tab.7 (rozdz.II.4.2.1). Uzyskane wyniki obliczeniowe przedstawia tab.10.

Tab.10 Wartości Γ wyznaczone z równania Langmuira, Nikolskiego i izoterm reakcyjnej dla układów dwuskładnikowych.

izoterma	CEC mval/g	CuCd SŁ	CuPb SŁ	CdPb SŁ	CuCd UK	CuPb UK	CdPb UK
<i>Langmuir</i>	Γ_1	0.56	0.61	0.54	0.39	0.47	0.54
	Γ_2	0.53	1.23	1.35	0.37	1.03	1.37
<i>Nikolski</i>	Γ_1	0.47	0.53	0.49	0.31	0.39	0.53
	Γ_2	0.40	1.31	1.36	0.28	1.04	1.43
<i>reakcyjna</i>	Γ_1	0.57	0.8	0.88	0.52	0.73	1.0
	Γ_2	0.54	1.05	1.14	0.6	0.98	1.17

Porównanie obliczeń komputerowych z danymi eksperymentalnymi zamieszczono na rys.A-18,19,20. Podobnie jak dla układów jednoskładnikowych, dokładność przewidywań równowagi dla układów dwuskładnikowych, można przedstawić w następującej kolejności zastosowanych w obliczeniach izotermach: reakcyjna > Nikolski > Langmuira. W przeciwieństwie jednak do układów jednoskładnikowych, izoterma reakcyjna wyznaczana w

oparciu o mierzone stężenia jonów w obu fazach, nie odwzorowała dokładnie przebiegu punktów doświadczalnych. Dlatego dalsze obliczenia przeprowadzono przy uwzględnieniu:

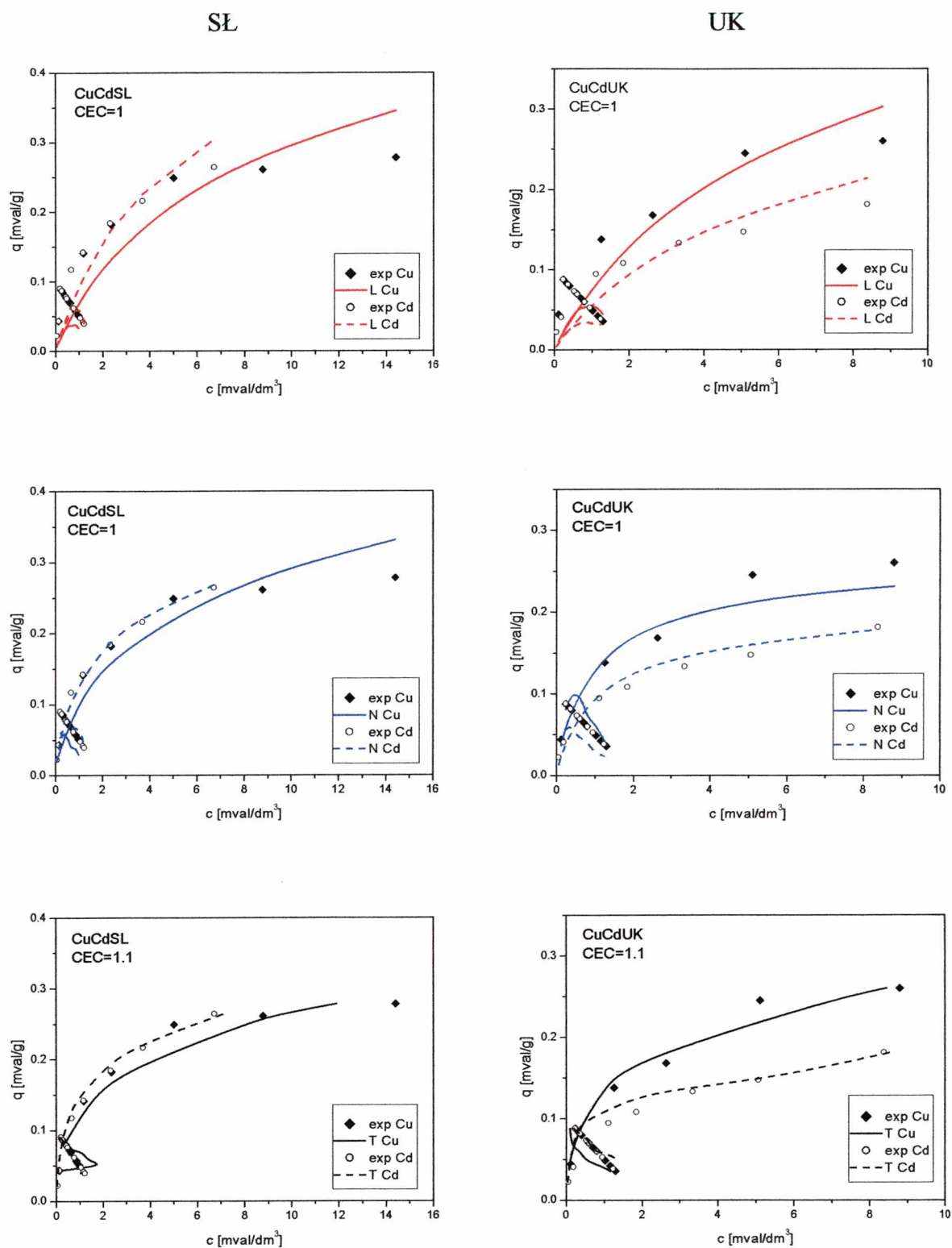
- aktywności jonów w fazie ciekłej oraz
- aktywności jonów w obu fazach,

korzystając z wartości stałych równowagi zamieszczonych w tab.9 (rozdz.4.2.1). Uzyskane wyniki zamieszczono w tab.11.

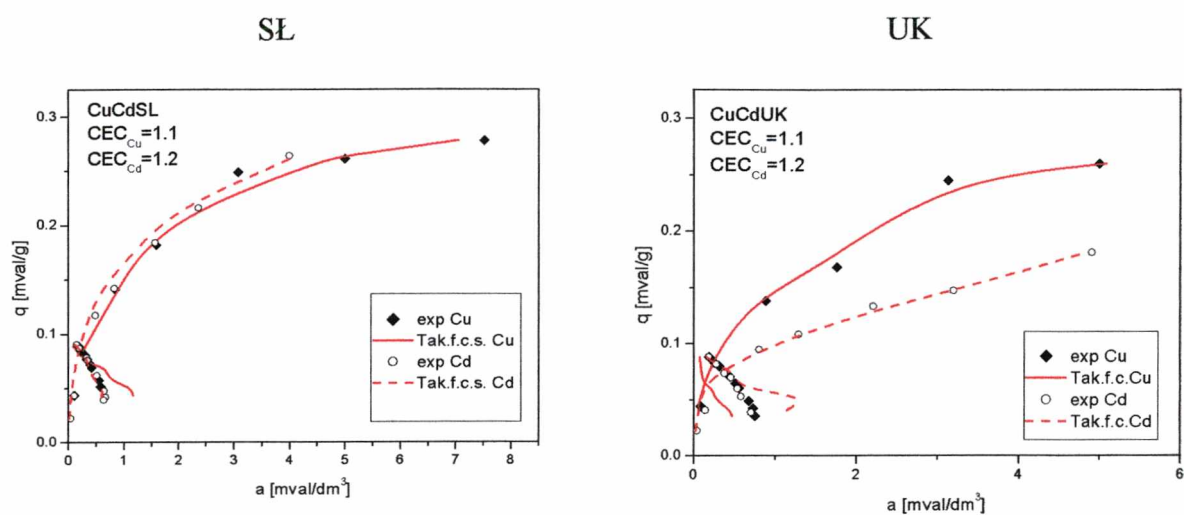
Tab.11 Wartości Γ i współczynników Wilsona wyznaczone z równania izotermi reakcyjnej przy uwzględnieniu aktywności jonów dla układów dwuskładnikowych.

	CuCd SŁ	CuPb SŁ	CdPb SŁ	CuCd UK	CuPb UK	CdPb UK
Γ_1	0.56	0.51	0.49	0.48	0.50	0.62
Γ_2	0.59	1.38	1.42	0.67	1.24	1.35
Λ_{12}	1.01	1.86	1.01	0.99	0.59	0.98
Λ_{21}	1.00	1.99	1.12	0.96	0.32	0.58

Wyniki obliczeniowe porównano z danymi eksperymentalnymi na rys.B-18,19,20. Porównując rys.A-18,19,20 i rys.B-18,19,20 można zauważyć, że wprowadzając do izotermi reakcyjnej współczynniki aktywności w fazie ciekłej zwiększa się dokładność przewidywania warunki rzeczywistych. Natomiast uwzględnienie dodatkowo współczynników aktywności jonów również w fazie stałej nie poprawiło dokładności przybliżeń dla zbiorów CuCd SŁ, CuCd UK, CdPb SŁ. Zamieszczone w tab.11 wartości współczynników Wilsona dla tych zbiorów są bliskie jedności, co wskazuje, że jony obecne w fazie zeolitu w bardzo małym stopniu oddziałują na siebie. W związku z tym, regulowanie dokładności obliczeń przy pomocy współczynników Wilsona było niemożliwe. Poprawę wyników obliczeniowych uzyskano natomiast dla pozostałych zbiorów. Należy jednak podkreślić, że parametry Wilsona można zastosować do przewidywania równowagi w układach dwuskładnikowych tylko wtedy, gdy: $Y_{M1} + Y_{M2} + Y_{Na} = 1$. Ponadto parametry te są bardzo czułe na drobne zmiany danych eksperymentalnych, dlatego stosując do obliczeń algorytm Marquardta nie zawsze można jednoznacznie oszacować wielkość wzajemnych oddziaływań jonów w fazie stałej.



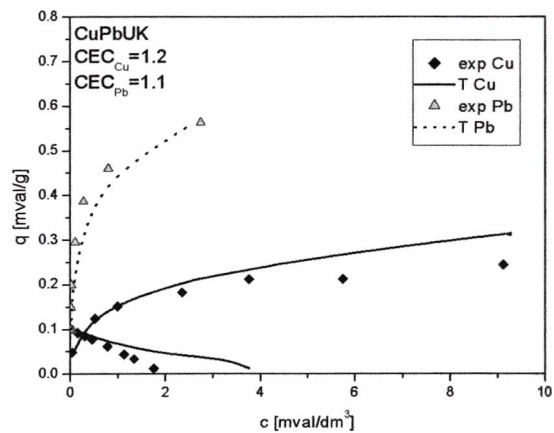
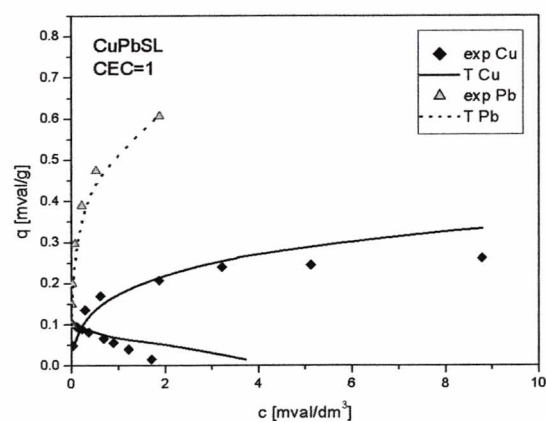
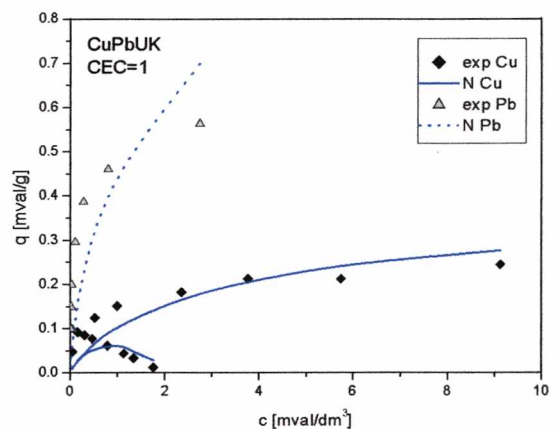
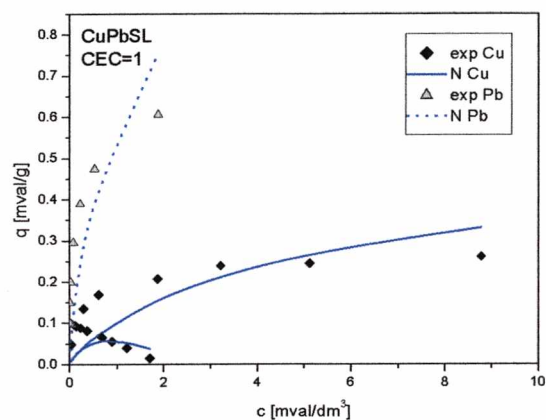
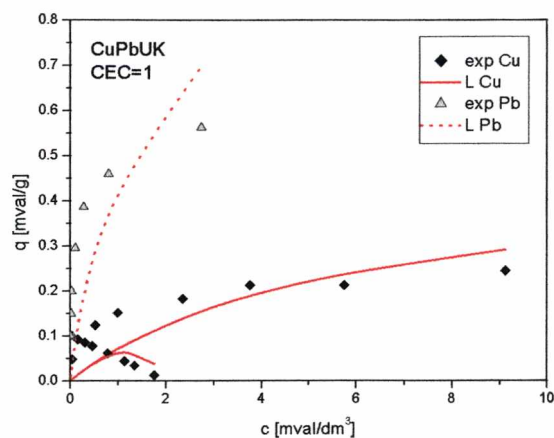
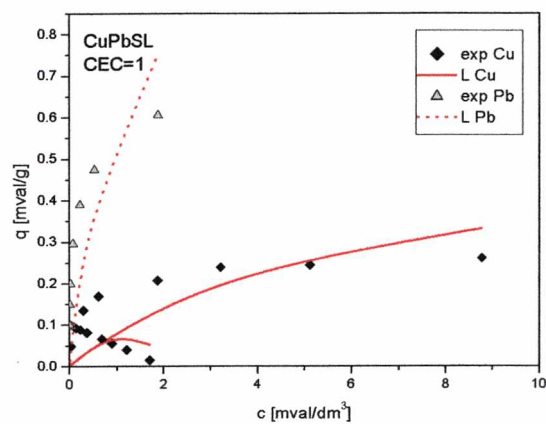
Rys.18A Zastosowanie izoterm Langmuira (L), Nikolskiego (N) i reakcyjnej (T) do opisu równowagi procesu usuwania Cd i Cu z roztworów dwuskładnikowych.



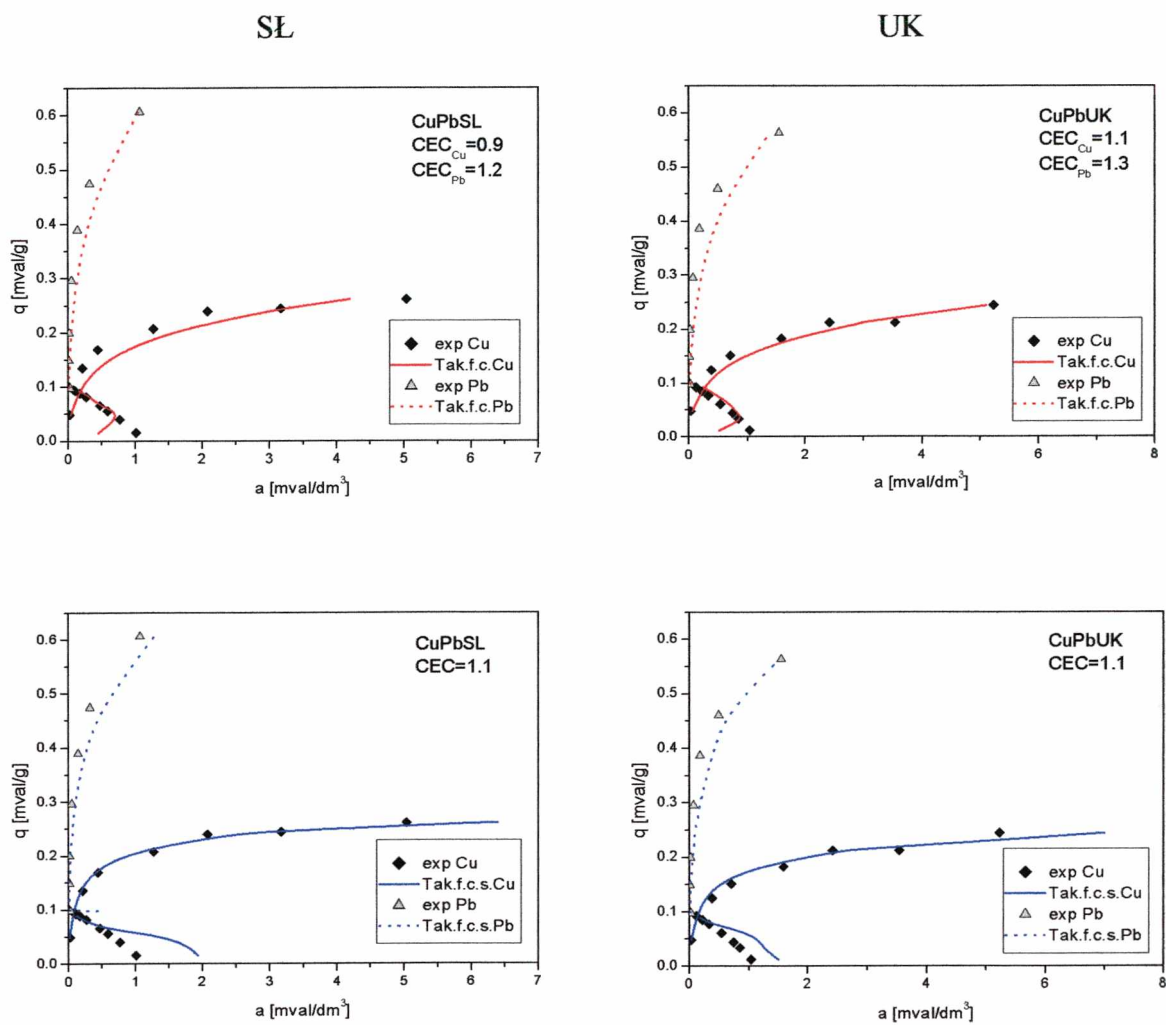
Rys.18B Zastosowanie izotermy reakcyjnej oraz (wspl. aktyw. w f. ciekłej) do opisu równowagi procesu usuwania Cd i Cu z roztworów dwuskładnikowych.

SL

UK

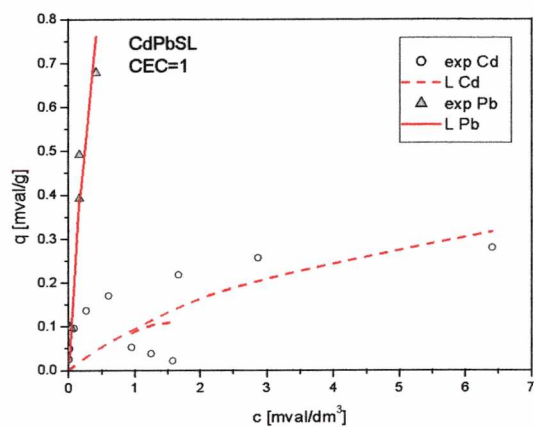


Rys.19A Zastosowanie izoterm Langmuira (L), Nikolskiego (N) i reakcyjnej (T) do opisu równowagi procesu usuwania Cu i Pb z roztworów dwuskładnikowych.

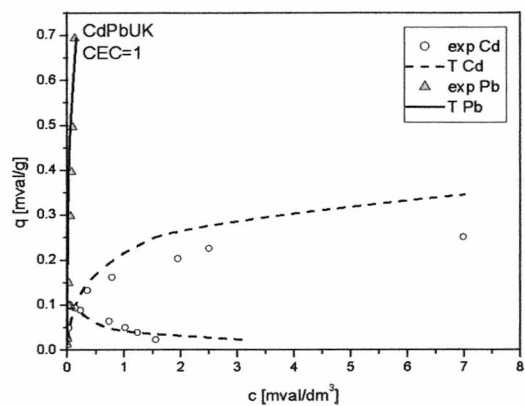
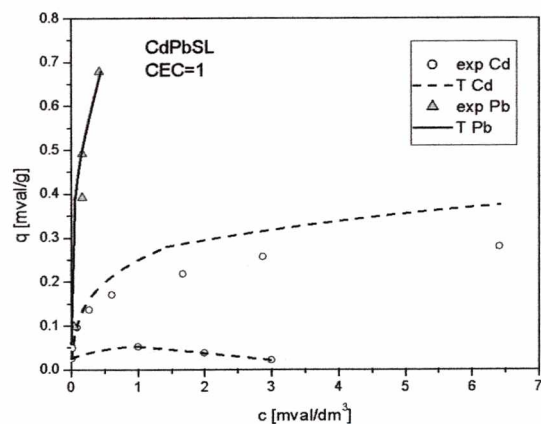
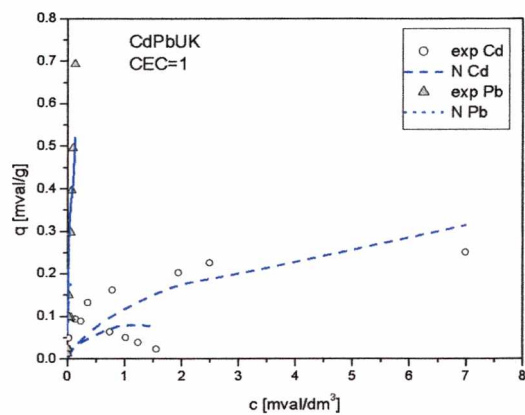
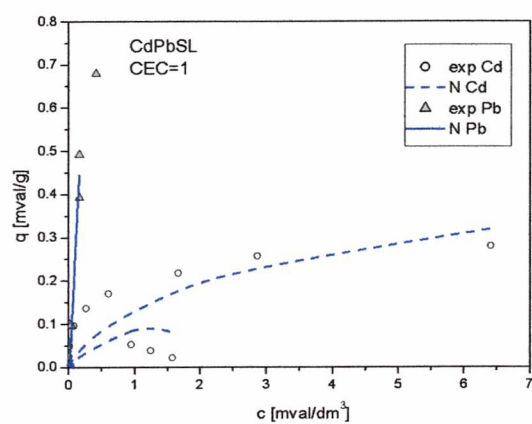
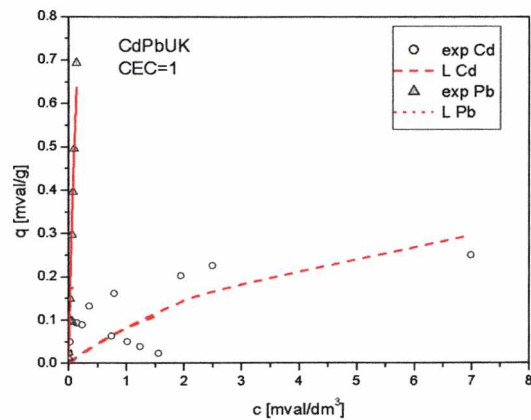


Rys.19B Zastosowanie izotermy reakcyjnej oraz (wspl. aktyw. w f. ciekłej) lub (wspl. aktyw. w obu fazach) do opisu równowagi procesu usuwania Cu i Pb z roztworów dwuskładnikowych.

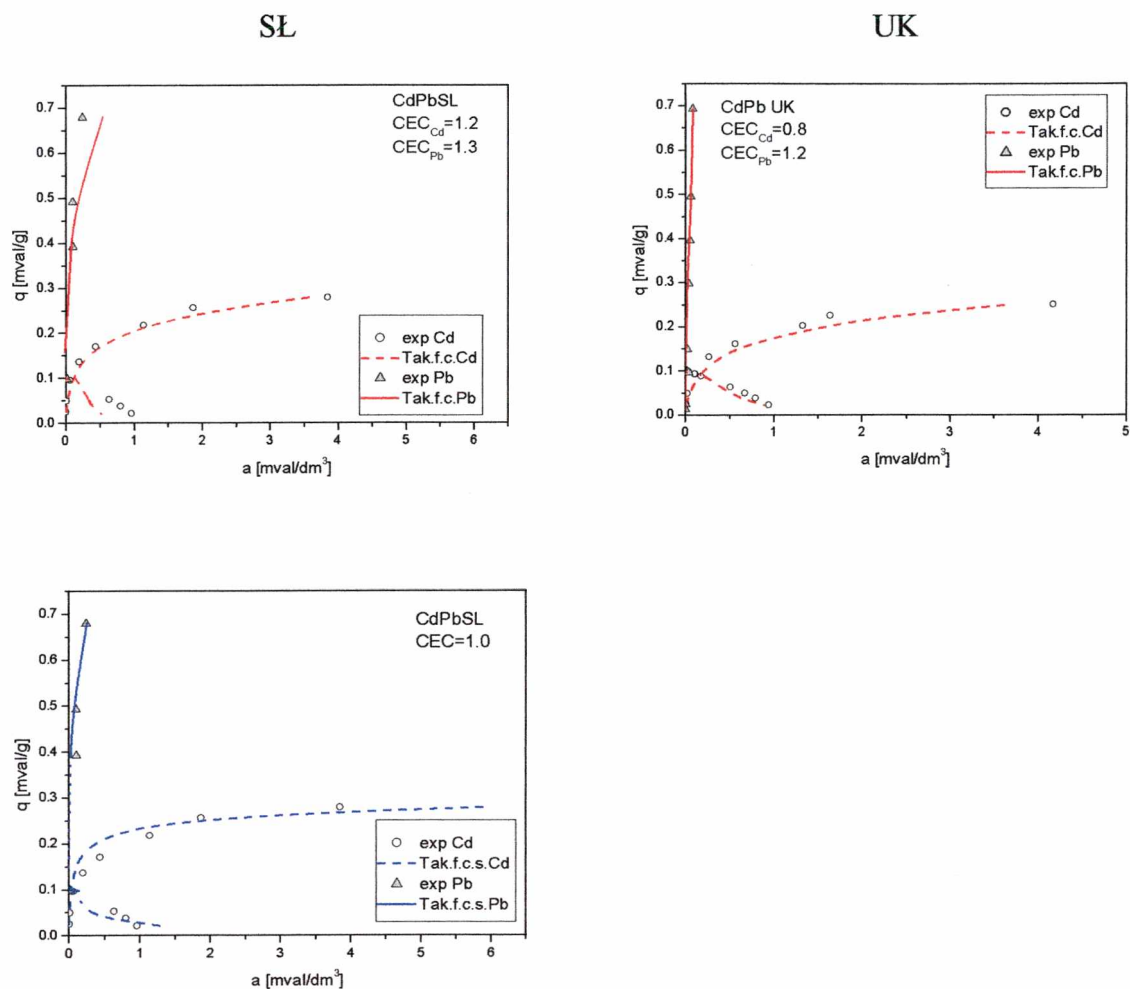
SL



UK



Rys.20A Zastosowanie izotermi Langmuira (L), Nikolskiego (N) i reakcyjnej (T) do opisu równowagi procesu usuwania Cd i Pb z roztworów dwuskładnikowych.



Rys.20B Zastosowanie izotermi reakcyjnej oraz (wspl. aktyw. w f. ciekłej) lub (wspl. aktyw. w obu fazach) do opisu równowagi procesu usuwania Cd i Pb z roztworów dwuskładnikowych.

4.5.3. Układy trójskładnikowe

Sposób obliczania równowagi w układach trójskładnikowych był analogiczny jak dla układów dwuskładnikowych. Uzyskane wyniki obliczeń z zastosowaniem stężeń oraz aktywności jonów przedstawiono w tab.12 i 13 oraz na rys.21A i 21B. Najmniejszą dokładność obliczeń otrzymano dla izotermi Langmuira, największą dla izotermi reakcyjnej przy uwzględnieniu aktywności jonów w obu fazach. Bardzo istotne jest, że do wykonania obliczeń dla izotermi reakcyjnej z użyciem stężeń jonów w obu fazach nie zawsze można zastosować takie same pojemności jonowymienne dla wszystkich jonów uczestniczących w procesie. Rozbieżność z danymi eksperymentalnymi dotyczy przede wszystkim obszar, w którym następuje podstawianie jednego metalu przez drugi w fazie zeolitu. Z kolei przewidywanie równowag z uwzględnieniem współczynników wzajemnych oddziaływań jonów w fazie stałej wymaga

spełnienia warunku: $Y_{M1} + Y_{M2} + Y_{M3} + Y_{Na} = 1$. Tylko w tym przypadku możliwe jest regulowanie dokładności przybliżeń punktów rzeczywistych parametrami Wilsona, które zostały wyznaczone w układach jedno- i dwuskładnikowych.

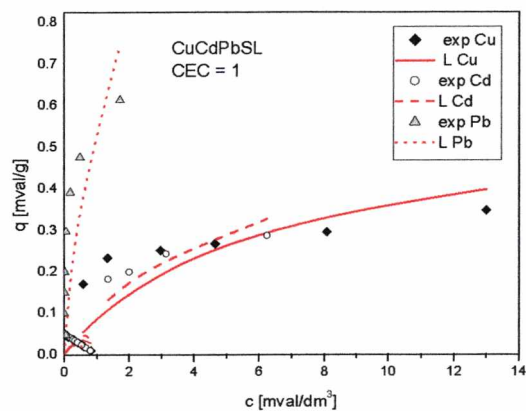
Tab.12 Wartości Γ wyznaczone z równania Langmuira, Nikolskiego i izotermy reakcyjnej dla układów trójskładnikowych.

izoterma	CEC mval/g	CuCdPb SŁ	CuCdPb UK
<i>Langmuir</i>	Γ_{Cu}	0.6	0.42
	Γ_{Cd}	0.59	0.6
	Γ_{Pb}	1.3	1.25
<i>Nikolski</i>	Γ_{Cu}	0.9	0.35
	Γ_{Cd}	0.48	0.53
	Γ_{Pb}	1.4	1.28
<i>reakcyjna</i>	Γ_{Cu}	0.75	0.68
	Γ_{Cd}	0.75	0.79
	Γ_{Pb}	1.09	1.04

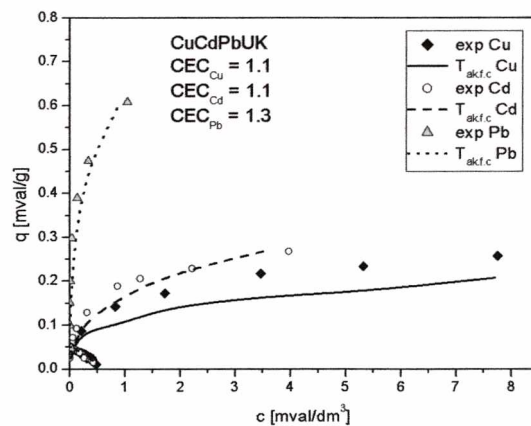
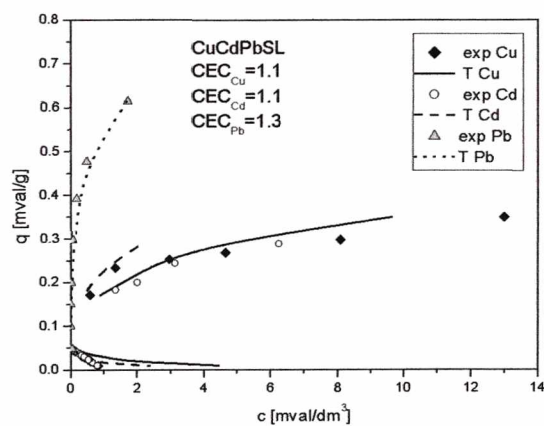
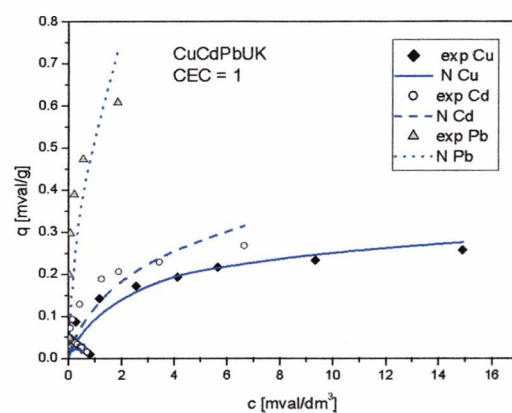
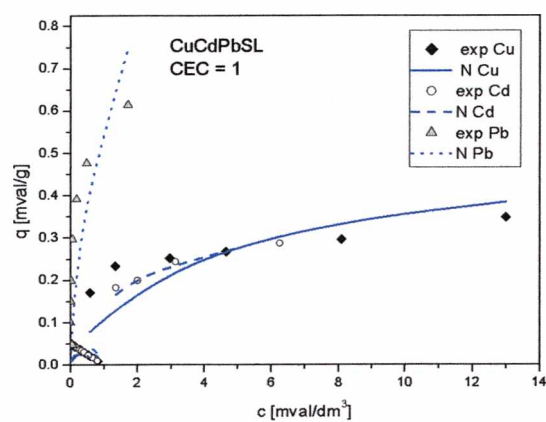
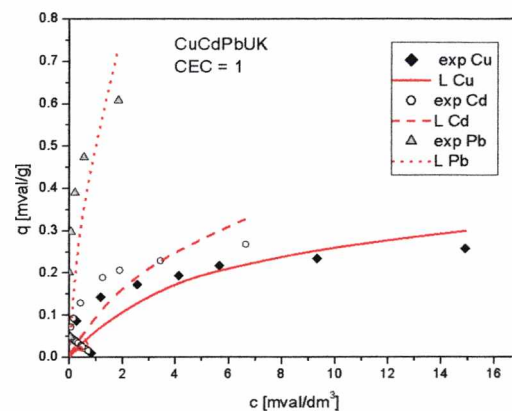
Tab.13 Wartości Γ wyznaczone z izotermy reakcyjnej z uwzględnieniem aktywności jonów dla układów trójskładnikowych.

izoterma	CEC mval/g	CuCdPb SŁ	CuCdPb UK
<i>reakcyjna</i>	Γ_{Cu}	0.65	0.46
	Γ_{Cd}	0.51	0.52
	Γ_{Pb}	1.3	1.57

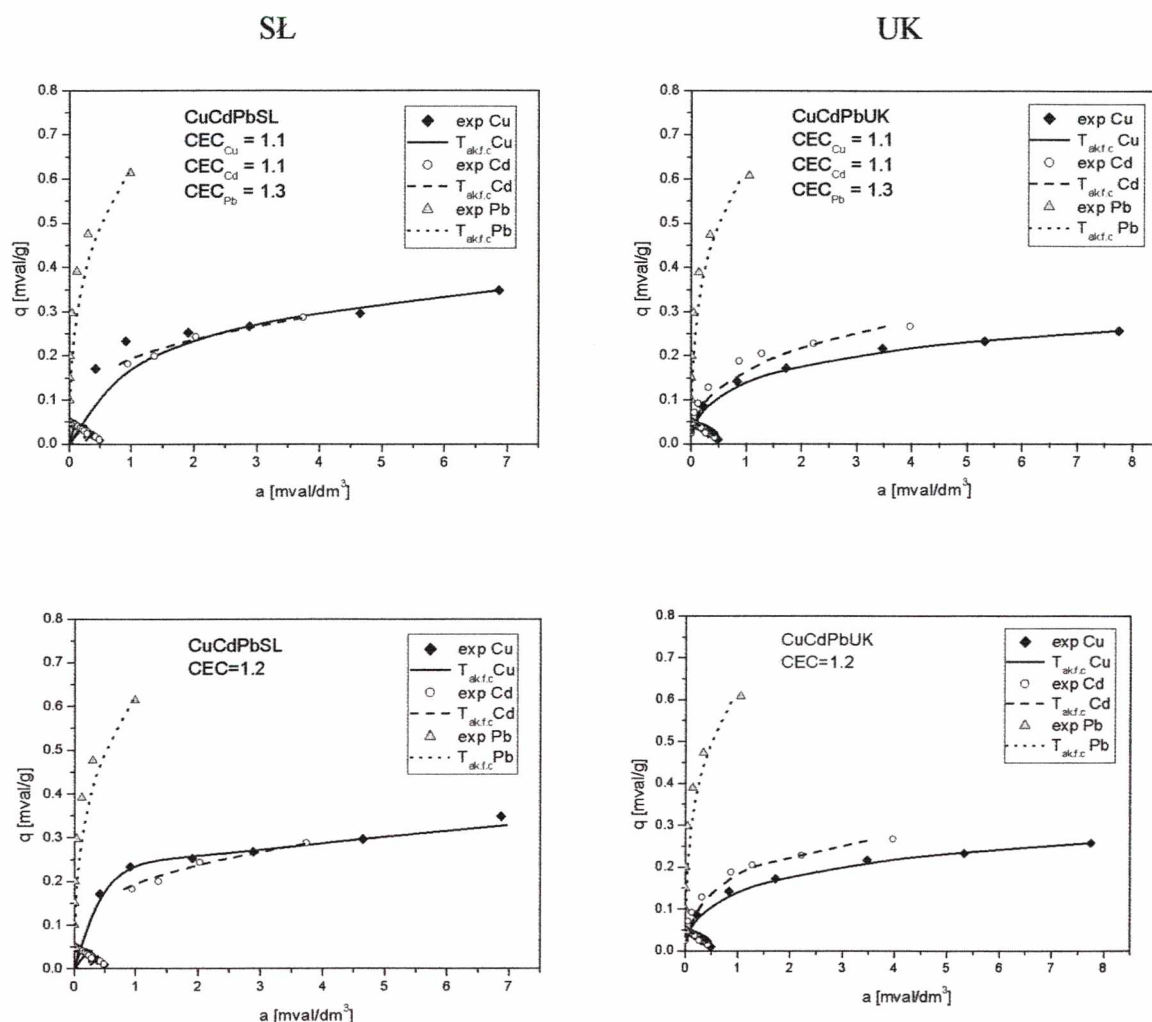
SL



UK



Rys.21A Zastosowanie izotermi Langmuira (L), Nikolskiego (N) i reakcyjnej (T) do opisu równowagi procesu usuwania Cu, Cd i Pb z roztworów trójskładnikowych.



Rys.21B Zastosowanie izotermy reakcyjnej oraz (wspl. aktyw. w f. ciekłej) lub (wspl. aktyw. w obu fazach) do opisu równowagi procesu usuwania Cu, Cd i Pb z roztworów trójskładnikowych.

4.5.4. Podsumowanie opisu matematycznego równowagi procesu

Do matematycznego opisu równowagi procesu usuwania jonów metali ciężkich na złożu klinoptylolitytowym można zastosować zarówno modele traktujące ten proces jako równowagę fazową, jak i modele bazujące na prawie działania mas. Dokładność obliczeń limitowana jest przede wszystkim ilością estymowanych parametrów oraz wartością pojemności jonowymiennej. Najlepszym przykładem jest izoterma Langmuira, która stosunkowo dobrze odwzorowuje stężenia równowagowe dla układów jednoskładnikowych przy estymowanych dwu parametrach (K_{eq} i n). W literaturze można znaleźć podobne wyniki uzyskane dla innych izoterm z dwoma regulowanymi parametrami tj. równania Redlich-Petersen, Toth, czy Langmuir-Freundlich.^{137,134} Należy jednak zaznaczyć, że dobre odwzorowanie punktów doświadczalnych dla układów jednoskładnikowych z zastosowaniem

izotermy, która nie opisuje w pełni zachodzącej reakcji, nie oznacza jeszcze, że mechanizm reakcji odpowiada teorii na której oparto tą izotermę.⁶⁶ Możliwe, że obok wymiany jonowej pewien udział w procesie usuwania jonów metali ciężkich na klinoptylolicie ma również adsorpcja. Nie należy jednak minimalizować faktu, że adsorpcja może zachodzić głównie na domieszkach niezeolitowych, których udział w zastosowanych w badaniach zeolitach naturalnych dochodził do 40% całkowitej masy.

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń stwierdzono, że przewidywanie stężeń równowagowych, w układach jedno-, dwu- i trójskładnikowych, wymaga zastosowania różnych wartości pojemności jonowymiennej. Wynika stąd, że pojemność jonowymienna danego jonu nie jest wielkością stałą. Jej wartość zależy od rodzaju i stężenia pozostałych „ruchliwych” jonów występujących w fazie zeolitu. Potwierdzają to liczne doniesienia literaturowe, w których przedstawiono różne pojemności jonowymienne uzyskane dla jonów ołowiu w zależności od zastosowanej formy homojonowej klinoptylolitu.^{82,172,55} Rzeczywista wartość pojemności nie będzie zatem odpowiadać całkowitej ilości jonów Na^+ obecnych w fazie zeolitu, którą można wyznaczyć na podstawie analizy składu chemicznego. Teoretyczna pojemność jonowymienna musi być pomniejszona o ilość jonów Na^+ znajdującą się w domieszkach niezeolitowych (przy założeniu, że domieszki te nie wykazują właściwości jonowymiennych) oraz pomniejszona o ilość jonów Na^+ obecnych w zeolicie, ale niedostępnych ze względu na rozmiary kanałów sorpcyjnych. W związku z powyższym, równowagowa ilość jonów Na^+ stanowi tylko tą część, która równoważy potencjał elektrochemiczny w fazie zeolitu. Oszacowanie tej wartości może się odbywać na drodze obliczeń modelowych z zastosowaniem izotermy reakcyjnej, w których poszukiwaną wartość można estymować prowadząc obliczenia dla różnych układów reakcyjnych. Uwzględnienie przy tym, występowania wzajemnych oddziaływań jonów w fazie ciekłej i stałej jest konieczne do dokładnego przewidywania stężeń równowagowych. Jednak wprowadzenie do równań izoterm współczynników aktywności jonów w fazie stałej, w znacznym stopniu komplikuje obliczenia.¹⁷³

Istotnym mankamentem jest również brak stałości parametrów Wilsona przy zmianie wartości pojemności jonowymiennej. Powtarzalność wyników trudno uzyskać nawet poprzez regulowanie zapisu funkcji odchylenia standardowego.^{174,175} Jedynym rozsądnym rozwiązaniem wydaje się być zastosowanie algorytmu obliczeniowego, który pozwoliłby na oszacowanie minimum globalnego jako właściwego rozwiązania lub też poszukiwanie innych równań matematycznych, które opisywałyby wzajemne oddziaływania jonów w fazie zeolitu.

4.6. SYMULACJA PROFILI STĘŻEŃ W KOLUMNIE JONOWYMIENNEJ

4.6.1. Układy jednoskładnikowe

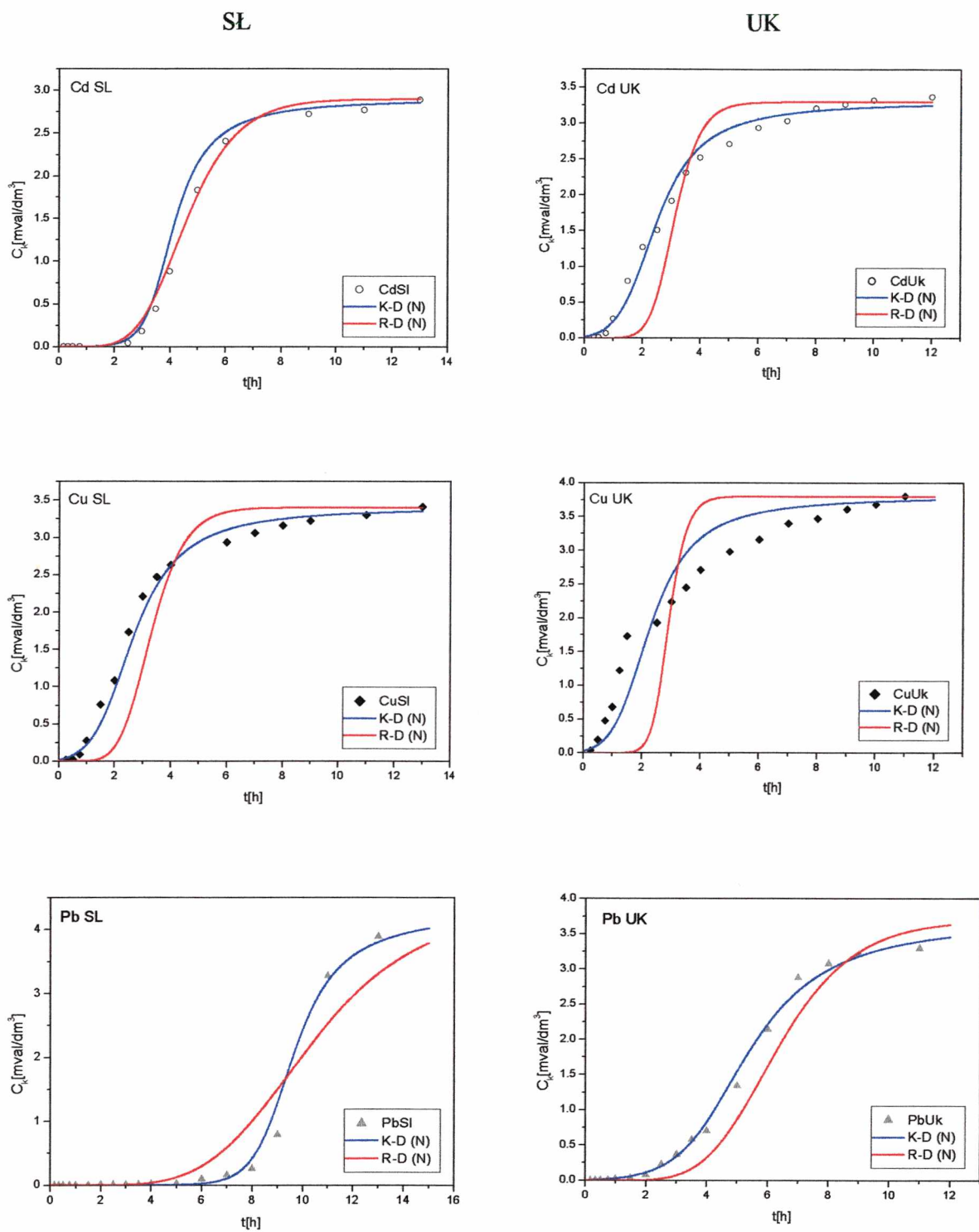
Do symulacji rozkładu stężeń jonów metali ciężkich w kolumnie jonowymiennej wypełnionej klinoptylolitem ukraińskim lub słowackim zastosowano model równowagowo-dyspersyjny (R-D) oraz model kinetyczno-dyspersyjny (K-D). Wymienione modele uzupełniano równaniem odpowiedniej izotermy wraz z wartością stałej równowagi wyznaczoną w rozdz.II.4.4 dla układów jednoskładnikowych z uwzględnieniem stężeń jonów w obu fazach.

Obliczenia rozpoczęto od porównania dokładności obliczeń obu modeli uzupełnionych równaniem Nikolskiego. Otrzymane wyniki symulacji komputerowej przedstawiono na rys.22. Jak widać z przebiegu krzywych, z wyjątkiem zbioru Cd SL, profile stężeń wyznaczone przy użyciu modelu R-D znacznie odbiegały od punktów eksperymentalnych. Wynika stąd, że zachodząca w kolumnie reakcja wymiany jonowej przebiega ze skończoną kinetyką, a czynnikiem limitującym jest szybkość podstawiania jonów w miejscu aktywnym. W związku z tym, dalsze obliczenia wykonano z zastosowaniem modelu K-D, który dawał poprawne wyniki symulacji.

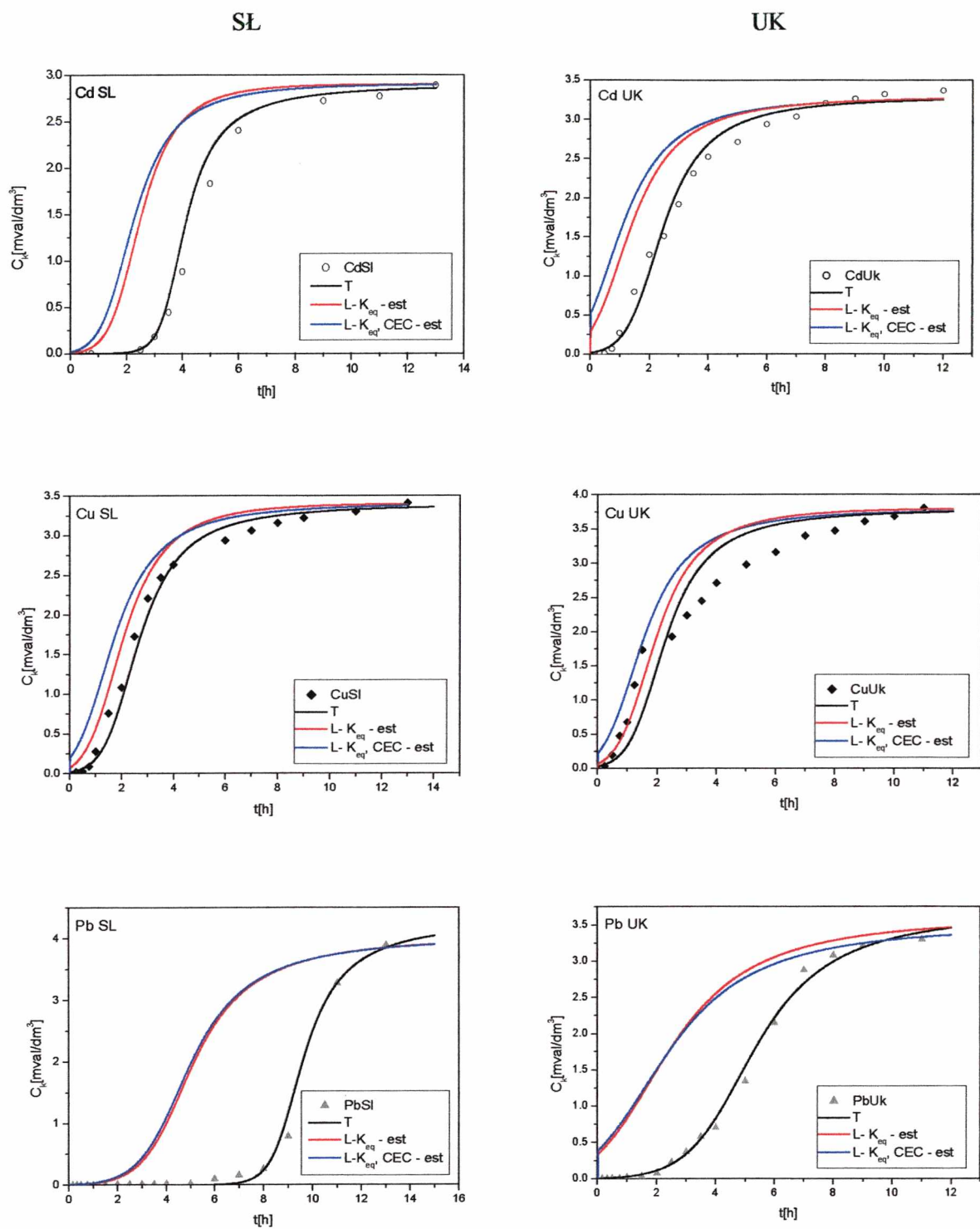
Na rys.23 porównano wyniki obliczeń modelowych z zastosowaniem równania Langmuira i izotermy reakcyjnej. Obliczenia dla izotermy Langmuira przeprowadzono stosując wartość stałych równowagi wyznaczonych przy uwzględnieniu:

- pojemności jonowymiennej, która ujmowała obecność jonów Na^+ w fazie zeolitu w stanie równowagi (wynikającej z teorii wymiany jonowej), jak i
- pojemności jonowymiennej równej maksymalnej ilości jonów metalu, które przeniknęły do fazy zeolitu (wynikającej z teorii adsorpcji).

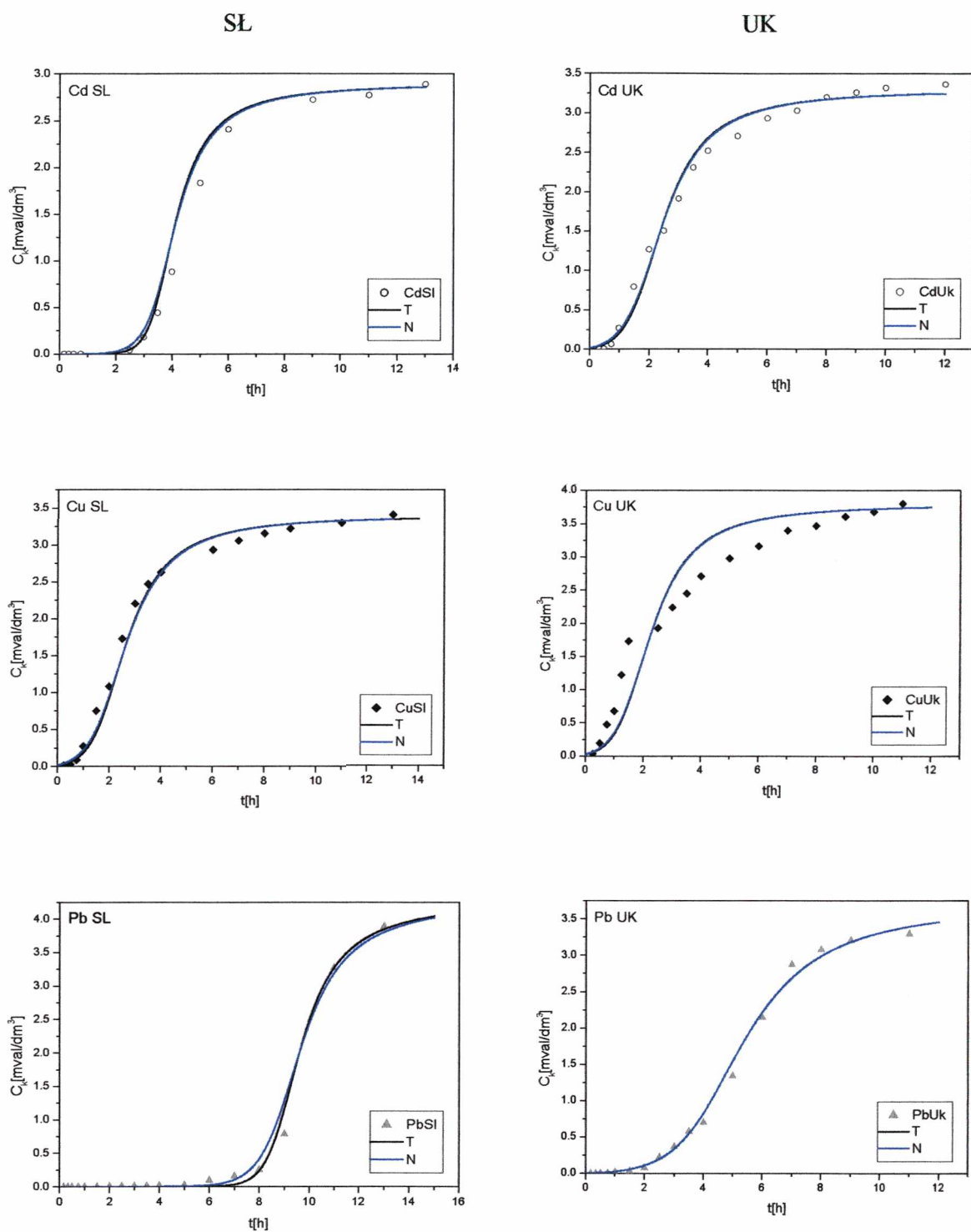
W obu przypadkach nie uzyskano dobrego przybliżenia warunków rzeczywistych, dlatego w dalszych obliczeniach modelowych pominięto równanie Langmuira. Z kolei zastosowanie izotermy reakcyjnej oraz równania Nikolskiego (rys.24) w każdym z obliczanych zbiorów jednoskładnikowych umożliwia dobre przybliżenie warunków eksperymentalnych.



Rys.22 Symulacja profili stężeń w kolumnie z wypełnieniem klinoptylolitowym modelem R-D i K-D uzupełnionych izotermą Nikolskiego



Rys.23 Symulacja profili stężeń w kolumnie z wypełnieniem klinoptylolitowym modelem K-D uzupełnionym izotermą reakcyjną (T) oraz izotermą Langmuira (L) gdy K_{eq} -estym lub K_{eq} i Γ -estym.



Rys.24 Symulacja profili stężeń w kolumnie z wypełnieniem klinoptylolitowym modelem K-D uzupełnionym izotermą Nikolskiego (N) i reakcyjną (T) w układach jednoskładnikowych

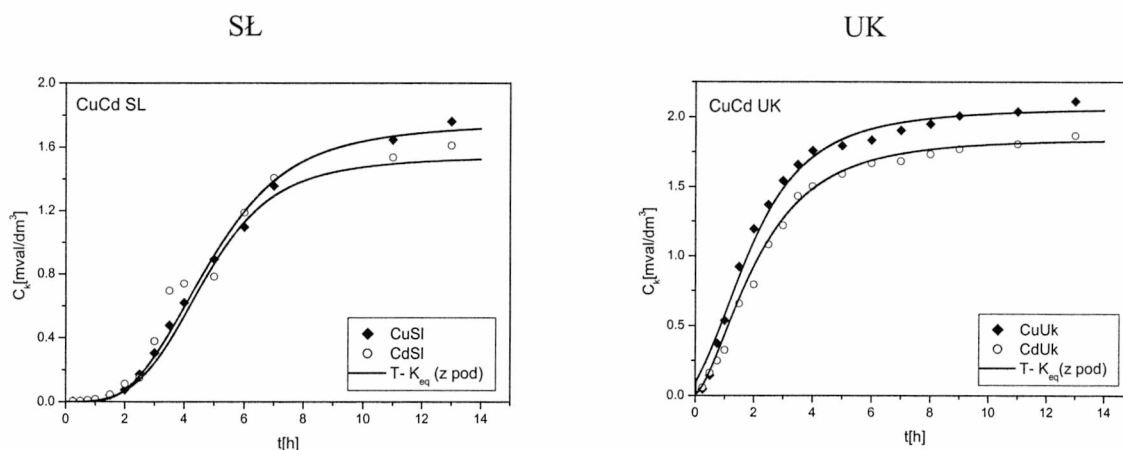
4.6.2. Układy dwuskładnikowe

Do modelowania dynamiki procesu wymiany jonowej dla układów podwójnych zastosowano model K-D, który uzupełniono izotermą Nikolskiego lub izotermą reakcyjną. Do równań izoterm wprowadzono odpowiednie wartości stałych równowagi oraz wartości pojemności jonowymiennych, które wyznaczono w warunkach nieprzepływowych w następujący sposób:

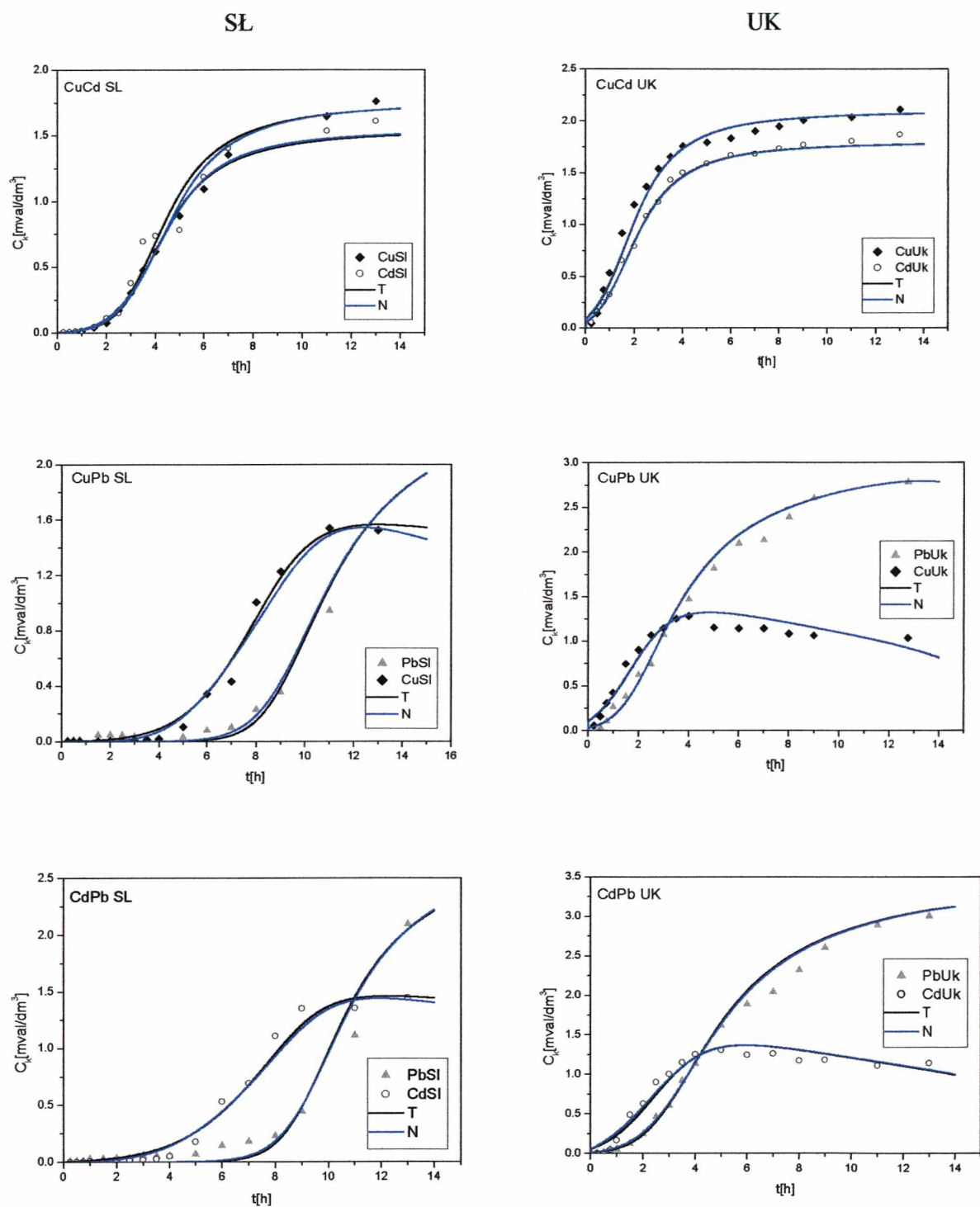
- K_{eq} wyznaczone dla układów jednoskładnikowych, Γ_i estymowane w układach dwuskładnikowych (rys.25),
- K_{eq} i Γ_i wyznaczone dla układów jednoskładnikowych (rys.26).

W obu przypadkach optymalne wartości K_{eq} poszukiwano w zakresie przedstawionym w tab.7 (rozdz.II.4.2.1). Porównując wyniki obliczeniowe uzyskane dla izoterm reakcyjnej, które przedstawiono na rys.25 z wykresami dla analogicznych zbiorów (CuCdSL i CuCdUK) na rys.26 widać, że dokładność przybliżeń punktów eksperymentalnych jest porównywalna. Oznacza to, że można przewidywać rozkład stężeń w kolumnie jonowymiennej dla układów dwuskładnikowych, stosując parametry wyznaczone z układów jednoskładnikowych lub z układów dwuskładnikowych.

Na rys.26 przedstawiono zastosowanie modelu K-D uzupełnionego równaniem Nikolskiego i izotermą reakcyjną do symulacji profili stężeń w kolumnie jonowymiennej. Dla wszystkich zastosowanych w obliczeniach układów dwuskładnikowych, uzyskano porównywalną dokładność przybliżeń warunków rzeczywistych. Wynika stąd, że na etapie modelowania dynamiki układów dwuskładnikowych można zastosować zarówno izotermę Nikolskiego, jak i izotermę reakcyjną.



Rys.25 Symulacja profili stężeń w kolumnie z wypełnieniem klinoptylolitowym modelem K-D uzupełnionym izotermą reakcyjną (T), przy wartości Γ_i estymowanej w układach **dwuskładnikowych**.



Rys.26 Symulacja profili stężeń w kolumnie z wypełnieniem klinopitylotowym w układach dwuskładnikowych, modelem K-D uzupełnionym izotermą Nikolskiego (N) i reakcyjną (T) przy wartości Γ_i estymowanych w układach jednoskładnikowych

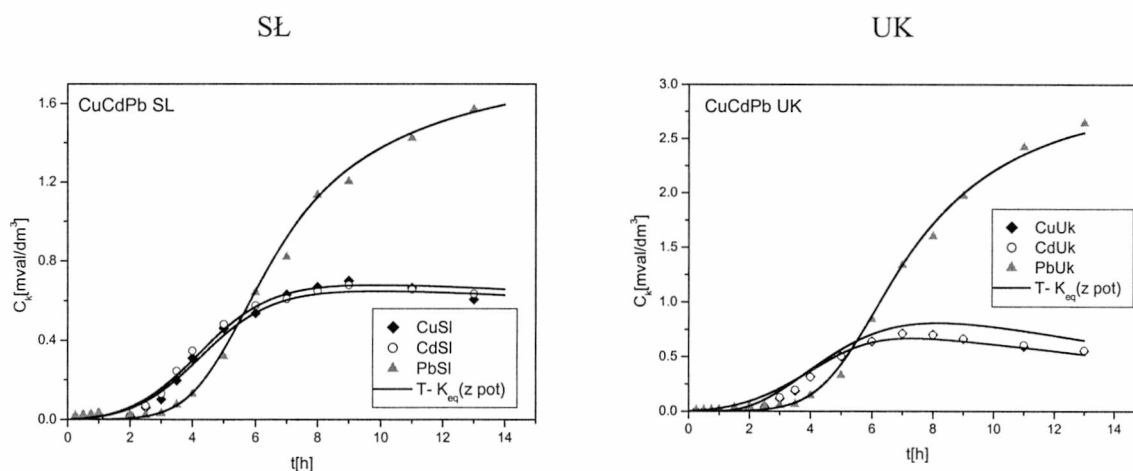
4.6.3. Układy trójskładnikowe

Modelowanie profili stężeń dla układów trójskładnikowych przeprowadzono analogicznie jak dla układów dwuskładnikowych. Na rys. 27 i 28 przedstawiono dokładność obliczeń uzyskaną przy użyciu modelu K-D uzupełnionego izotermą reakcyjną, dla której wprowadzono wartości stałych równowagi oraz pojemności jonowymiennej:

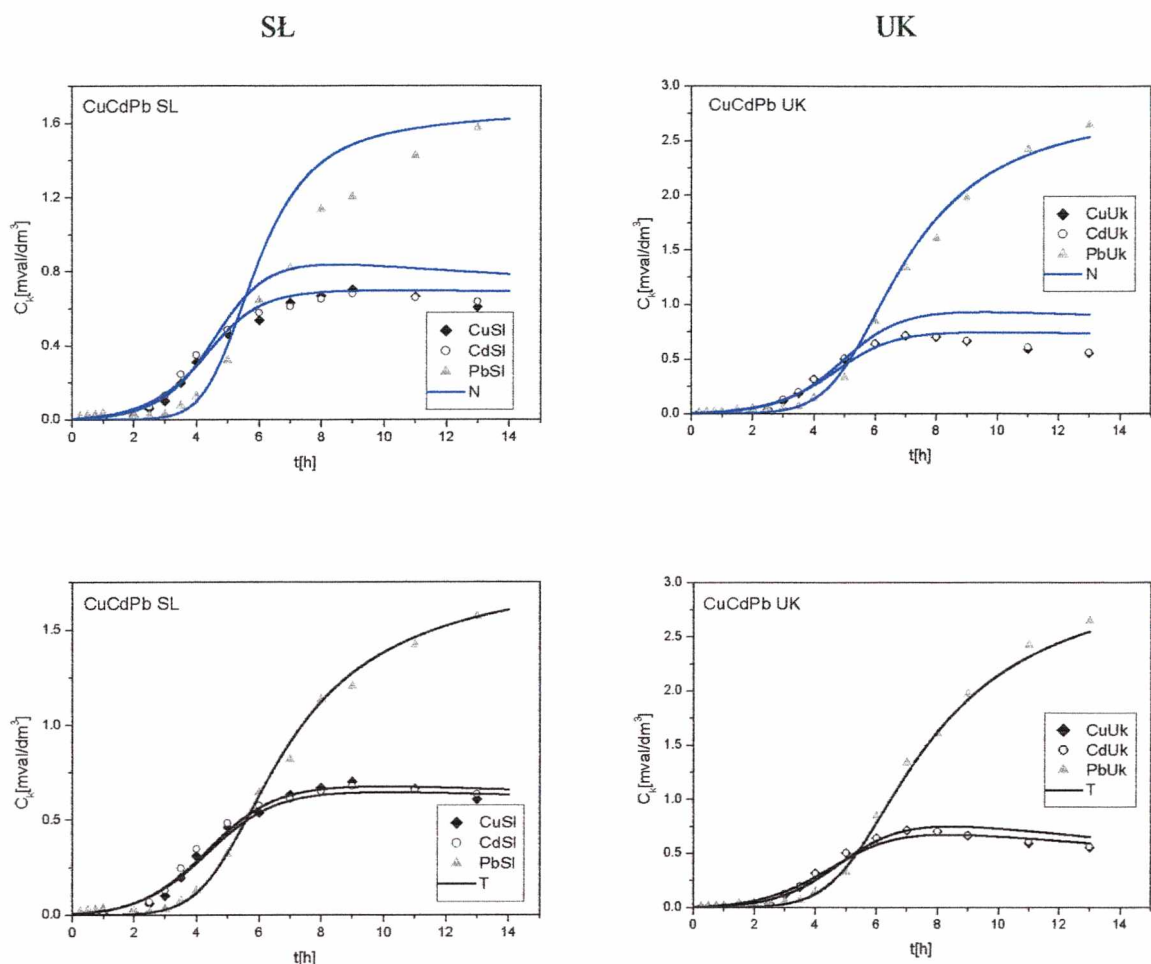
- K_{eq} wyznaczone dla układów jednoskładnikowych, Γ_i estymowane w układach trójskładnikowych (rys.27).
- K_{eq} wyznaczone dla układów jednoskładnikowych, przy optymalnym dla danego metalu Γ (rys.28),

Porównując rys.27 i rys.28 widać, że podobnie jak w układach dwuskładnikowych, symulację krzywych przebiegu w układach trójskładnikowych można przeprowadzić z porównywalną dokładnością stosując parametry K_{eq} i Γ_i wyznaczone dla układów trójskładnikowych, jak i jednoskładnikowych. W obu przypadkach uzyskano dobre przybliżenie warunków rzeczywistych.

Analizując przebieg krzywych na rys.28 widać, że dopiero na etapie modelowania dynamiki kolumny jonowymiennej dla układów trójskładnikowych można stwierdzić wyraźne odstępstwa danych obliczeniowych, uzyskanych przy zastosowaniu izoterm Nikolskiego, od punktów eksperymentalnych. Największe błędy przewidywań stwierdzono w obszarze, który obrazował podstawianie jonów Cu^{2+} , Cd^{2+} przez jony Pb^{2+} w fazie zeolitu. Wynika stąd, że izoterma Nikolskiego nie opisuje w pełni mechanizmu zachodzących reakcji, a dokładność obliczeń modelowych będzie maleć wraz z dalszym wzrostem ilości składników w roztworze.



Rys.27 Symulacja profili stężeń w kolumnie z wypełnieniem klinoptylolitowym modelem K-D uzupełnionym izotermą reakcyjną (T), przy wartości Γ_i estymowanej w układach **trójskładnikowych**.

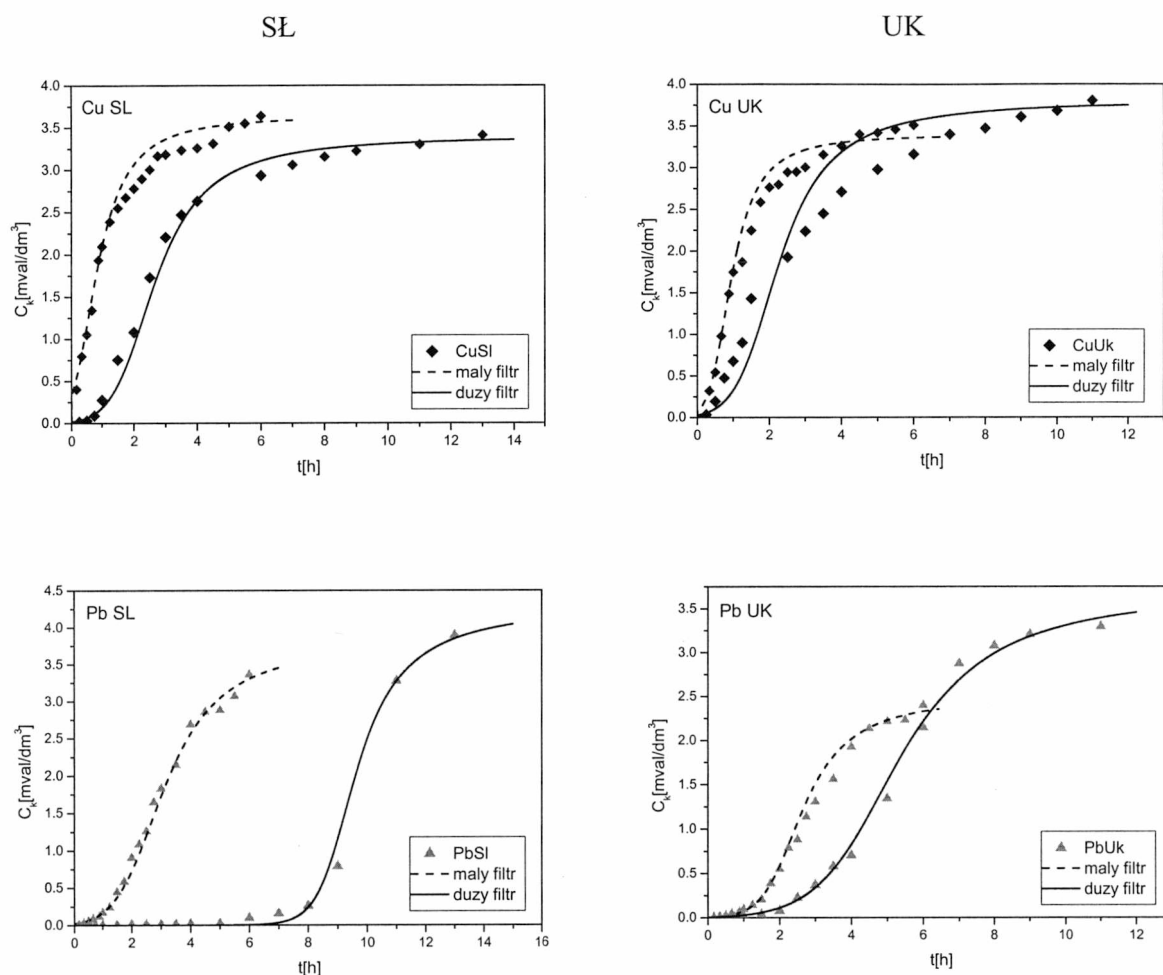


Rys.28 Symulacja profili stężeń dla układów trójskładnikowych w kolumnie z wypełnieniem klinoptylolitowym modelem K-D uzupełnionym izotermą Nikolskiego (N) i reakcyjną (T) przy wartości Γ_i estymowanych w układach jednoskładnikowych.

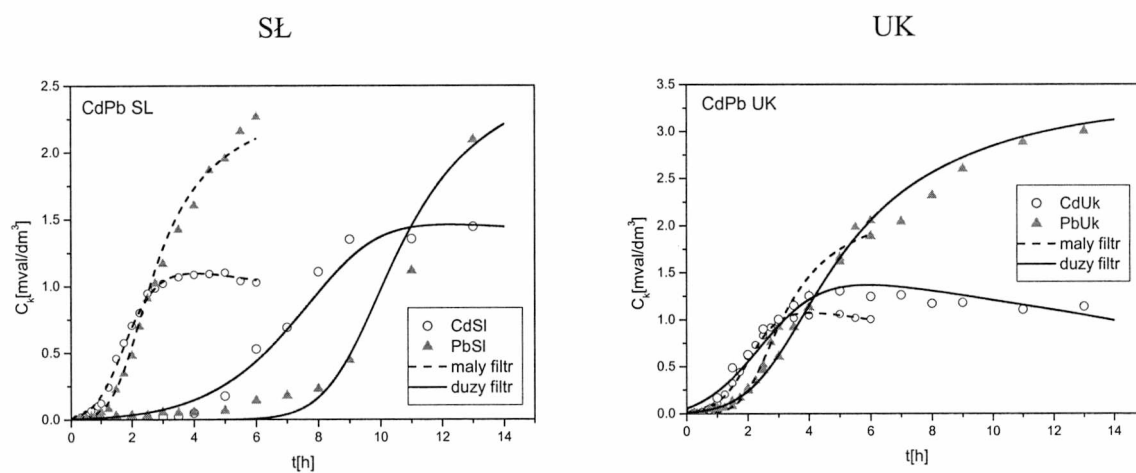
4.6.4. Przeniesienie skali procesu

W oparciu o przeprowadzone obliczenia modelowe w warunkach przepływowych do przeniesienia skali procesu usuwania jonów metali ciężkich prowadzonego w kolumnie z wypełnieniem klinoptylolitowym zastosowano model K-D uzupełniony izotermą reakcyjną. Obliczenia modelowe wykonano dla kolumny o średnicy 1.5×10^{-2} [m] i wysokości 15×10^{-2} [m]. Następnie zmieniając jedynie warunki hydrodynamiczne procesu oraz ilości pólek teoretycznych (uwzględniając zmianę współczynnika dyspersji), przeprowadzono symulację dla kolumny o średnicy 3.2×10^{-2} [m] i wysokości 50×10^{-2} [m]. Uzyskane wyniki dla wybranych układów jedno- i dwuskładnikowych porównano z punktami eksperymentalnymi na rys.29 i 30. Dokładność otrzymanych wyników obliczeniowych wskazuje, że istnieje

możliwość wykonania badań procesu w skali laboratoryjnej i na tej podstawie prognozowanie rozkładu profili stężeń w kolumnie o większych rozmiarach.



Rys.29 Przeniesienie skali procesu dla profili stężeń wyznaczonych w układach **jednoskładnikowych**



Rys.30 Przeniesienie skali procesu dla profili stężeń wyznaczonych w układach **dwuskładnikowych**

4.6.5. Podsumowanie modelowania dynamiki kolumny jonowymiennej

Przeprowadzając obliczenia modelowe dla układów jednoskładnikowych stwierdzono, że model równowagowo-dyspersyjny, który zakłada nieskończenie szybkie ustalenie się stanu równowagi procesu nie jest adekwatny do opisu symulacji stężeń w kolumnie z wypełnieniem klinoptylolitowym. Podobnie niewłaściwe jest uzupełnienie modelu dynamicznego izotermą Langmuira zarówno, gdy estymowano dla niej dwie wartości (K_{eq} i Γ), jak i wtedy, gdy estymowano tylko K_{eq} przy optymalnej Γ wyznaczonej dla izoterm reakcyjnej. Następnie dla układów trójskładnikowych zaobserwowano rozbieżności pomiędzy wynikami obliczeniowymi a eksperymentalnymi przy zastosowaniu modelu dynamicznego uzupełnionego izotermą Nikolskiego. Tak, więc dobór modeli do opisu dynamiki kolumny jonowymiennej, jak i równań izoterm, którymi uzupełnia się modele dynamiczne, powinien rozpoczynać się od układów najprostszych, komplikowanych następnie w coraz większym stopniu. Pozwala to na eliminację błędnych rozwiązań i zawężenie obszaru poszukiwania właściwych dla mechanizmu zachodzącej reakcji równań modelowych. Najdokładniejsze przybliżenie warunków rzeczywistych uzyskano przy zastosowaniu modelu kinetyczno-dyspersyjnego uzupełnionego izotermą reakcyjną.

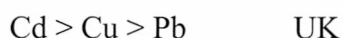
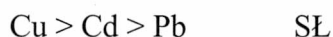
Biorąc pod uwagę możliwość praktycznego wykorzystania modelowania matematycznego do przewidywania rozkładu stężeń w kolumnie, bardzo ważnym jest, że obliczenia w układach wieloskładnikowych można przeprowadzić w oparciu o parametry K_{eq} i Γ wyznaczone w badaniach nieprzepływowych dla układów jednoskładnikowych. Pozwala to na znaczne ograniczenie ilości badań eksperymentalnych, z których wyniki wykorzystuje się do przeprowadzenia komputerowej symulacji stężeń w kolumnie jonowymiennej.

Posługując się modelem kinetyczno-dyspersyjnym uzupełnionym izotermą reakcyjną, istnieje możliwość przewidywania rozkładu stężeń w kolumnach jonowymiennych pracujących w warunkach rzeczywistych.

5. WNIOSKI KOŃCOWE

Wnioski wynikające z części doświadczalnej i modelowej streszczono w następujących punktach:

1. Przeprowadzenie wstępnej obróbki chemicznej klinoptylolitów zwiększa efektywność usuwania jonów metali ciężkich, stabilizuje skład kationów wymiennych oraz eliminuje frakcję pylistą, która może blokować dostęp do porów wewnętrznych.
2. Optymalny odczyn pH roztworów metali należy dobrać w taki sposób, aby przeważający udział w roztworze miały formy kationowe metali M(II). Z drugiej jednak strony wartość pH powinna ograniczać udział jonów H^+ , które konkurencyjnie w odniesieniu do jonów metali mogą ulegać wymianie jonowej.
3. Próbkę tufów klinoptylolitowych charakteryzujące się podobnym składem chemicznym i zbliżoną zawartością czystego klinoptylolitu w minerale, poddane takiej samej obróbce chemicznej, wykazują różną efektywność usuwania jonów metali ciężkich. Powinowactwo klinoptylolitu słowackiego i ukraińskiego do zastosowanych w badaniach metali ciężkich można przedstawić w następujących szeregach:



4. Obecność w roztworze jonów Pb^{2+} , w stosunku do których klinoptylolit wykazuje największe powinowactwo, powoduje najpierw obniżenie efektywności usuwania pozostałych jonów (Cd^{2+} i/lub Cu^{2+}), a następnie ich desorpcję z fazy zeolitu. Efektywność wypierania jonów Cd^{2+} i Cu^{2+} jest niezależna od wzajemnego stosunku stężeń tych jonów. W konsekwencji, w trakcie procesu regeneracji ilość jonów Cd^{2+} i Cu^{2+} w każdym momencie procesu odpowiadała wzajemnemu stosunkowi w jakim były początkowo usuwane z roztworu.
5. Matematyczny opis równowagi wymiany jonowej wymaga zastosowania równania wynikającego ze stechiometrii przebiegającej reakcji. Użycie równań opartych na teorii adsorpcji może również dobrze przybliżyć warunki rzeczywiste, ale tylko w przypadku roztworów jednoskładnikowych.
6. Uwzględnienie wzajemnych oddziaływań jonów (poprzez współczynniki aktywności) w fazie roztworu i zeolitu jest konieczne do odzwierciedlenia rzeczywistej równowagi procesu, niemniej jednak wiąże się z wprowadzeniem dodatkowych równań, które w znacznym stopniu komplikują obliczenia.

7. Zarówno badania doświadczalne, dotyczące szybkości ustalenia równowagi procesu, jak i obliczenia modelowe z zastosowaniem modelu RD i RK wskazują, że równowaga w układzie roztwór wodny metalu – klinoptylolit nie ustala się natychmiastowo. Oznacza to, że kinetyka procesu limitowana jest w głównej mierze szybkością podstawiania jonów w miejscu aktywnym.
8. Prawidłowa symulacja profili stężeń w kolumnie z wypełnieniem klinoptylolitowym wymaga zastosowania modelu KD, który zakłada skończoną kinetykę procesu i jest dodatkowo uzupełniony równaniem izotermi uwzględniającej istnienie równowagowej ilości jonów Na^+ w fazie zeolitu. Model taki umożliwia przeniesienie skali procesu.
9. Wielkością determinującą dokładność obliczeń zarówno równowagi procesu, jak i rozkładu profili stężeń w kolumnie, jest pojemność jonowymienna. W odniesieniu do zeolitów naturalnych, które zawierają domieszki niezeolitowe o niejednoznacznie określonych właściwościach, oszacowanie wielkości pojemności jonowymiennej na podstawie:
 - sumy kationów wymiennych (tylko wymiana jonowa) lub
 - maksymalnej ilości jonów, która przeniknęła do fazy zeolitu (tylko adsorpcja),
 wydaje się być nieprawidłowe. Prawdopodobną wartością rzeczywistą jest suma jonów metalu oraz tylko ta część jonów sodu w fazie zeolitu, która kompensuje potencjał elektrochemiczny wynikający z równowagi Donnana. Ostateczna wielkość mieści się zatem w zakresie:

$$q_{\max} < \Gamma_{\text{rzeczywiste}} < \Sigma (\text{kationów wymiennych}).$$

III. LITERATURA

1. Świderska-Bróż M.: *Ochr. Środ.*, 1999, **3**, 7.
2. Tiselius A.: *Zeitscher. Phys. Chem.*, 1934, **169A**, 425.
3. Różycka D., Stechman M.: *Chemik*, 1997, **1**, 8.
4. Kesraoui-Ouki S., Cheeseman C.R., Perry R.: *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1994, **59**, 121.
5. Bailey S.E., Olin T.J., Bricka M., Dean D.: *Water Res.*, 1999, **33**(11), 2469.
6. Petrus R., Warchoń J.: *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 2000, **4**(7), 327.
7. Jacobs P.H., Förster U.: *Water Res.*, 1999, **33**, 2083.
8. Świderska-Bróż M.: *Gosp. Wodna*, 1987, **5**, 114.
9. Kowal A., Świderska-Bróż M.: *Informator Mat. Szko.-Info. Wyd. PZITS*, 1981, **4**(10), 5.
10. Świderska-Bróż M.: *Ochr. Środ.*, 1993, **3**(50), 23.
11. Szymańska-Pulikowska A.: *Symp. Szkol-N: Szkoła jakości wody*, Ustronie Morskie 1998, 75.
12. Granops M., Kaleta J.: *Polsko-Ukraińskie Symp. N-T, Wyzwania stawiane komunalnym systemom gosp. wod.-ściek.*, 1999, 30.
13. Kołwzan B.: Wybrane aspekty oddziaływania metali ciężkich na mikroflorę wód powierzchniowych. *Praca doktorska, Politechnika Wrocławska*, Wrocław 1986.
14. Świderska-Bróż M.: Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym, *Wyd. PWr.*, 1993.
15. Kowal A., Świderska-Bróż M.: *Oczyszczanie wody*, PWN Warszawa-Wrocław 1998.
16. Świderska-Bróż M.: *GWITS.*, 1981, **LV**(7-8), 185.
17. Świderska-Bróż M.: *Ochr. Środ.*, 1987, **521**(2-3), 9.
18. Świderska-Bróż M.: *Monogr. nr 13*, Wyd. PWr., Wrocław 1978.
19. Kowal A., Świderska-Bróż M.: *Ochr. Środ., Mat, Szkol-Infor.*, 1983, **2**(15), 18.
20. Helios-Rybiecka E., Kyzioł J.: *Sozologia i Sozotechnika*, 1991, **1367**(31), 45.
21. Petrus R., Warchoń J., Koszelnik P.: *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 2001, **8**(7), 667.
22. Mercier L., Detellier C.: *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**(5), 1318.
23. Świderska-Bróż M.: *Monogr. Wyd. PKr*, 1985, **34**(II), 237.
24. Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., Mentasti E.: *Water Res.*, 2003, **37**, 1619.
25. Farrah H., Halton D., Puckering W.: *Chem. Geol.*, 1980, **28**, 55.
26. Grabas K., Steininger M., Zieliński S.: *Ochr. Środ.*, 1998, **1**(68), 17.
27. Delgado A., Anselmo A. M., Novais J. M.: *Water Environ. Res.*, 1998, **70**, 370.
28. Wojnowska-Baryła I., Klimiuk E.: *Biotechnologia*, 1997, **4**(39), 103.

29. Pawlik-Skowrońska B., Pirszel J., Skowroński T.: *Arch. Ochr. Środ.*, 2000, **26**(1), 39.
30. Crist R., Martin J., Guptill P., Eslinger J., Crist D.: *Environ. Sci. Technol.*, 1990, **24**, 337.
31. Lee C., Low K.: *Environ. Technol. Lett.*, 1989, **10**, 395.
32. Munaf E., Zein R.: *Environ. Technol.*, 1997, **18**, 359.
33. Zarzycki R., Sujka W., Dorabalska M., Modrzejewska Z.: *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 2002, **9**(12), 1561.
34. Feng-Chin W., Ru-Ling T., Ruey-Shin J.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, **38**, 270.
35. Cimino G., Passerini A., Toscano G.: *Water Res.*, 2000, **34**(11), 2955.
36. Singh D., Tiwari D., Saksena D.: *J. Environ. Health*, 1993, **35**, 169.
37. Tan T., Chia C., Teo C.: *Water Res.*, 1985, **19**, 157.
38. Kapoor A., Viraraghavan T.: *J. Environ. Eng.*, 1996, **122**(3), 243.
39. Viraraghavan T., Rao G.: *J. Environ. Sci. Health Part A*, 1991, **26**(5), 721.
40. Gupta V. K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, **37**, 192.
41. Ciciszwili G.W., Andronikaszwili G.N., Kirow G.N., Filizowa Ł.D.: *Zeolity naturalne. WNT*, Warszawa 1990.
42. Wieser T.: *Przegląd Geologiczny* 1994, **42**(6), 477.
43. Bolewski A., Parachoniak W.: *Petrografia*. Wyd. Geologiczne, Warszawa 1974.
44. Podstolski R.: *Przegląd Geologiczny* 1994, **42**(6), 483.
45. Żabiński W.: *Sorbenty mineralne Polski*, Wyd. AGH, Kraków 1991.
46. Roskill Consulting Group, *The economics of zeolites*, 1998.
47. Różycka D., Stechman M.: *Chemik*, 1997, **1**, 39.
48. Alberti A., Gottardi G., Lai T.: *Guidelines for mastering the properties of molecular sieves*, Plenum Press, New York. 1990.
49. Koyama K., Takeuchi Y.: *Z. Kristallogr.*, 1977, **145**, 216.
50. Gottardi G., Galli E.: *Natural zeolites*. Springer-Verlag, Berlin 1985.
51. Smyth J., Spaid A., Bish D.: *Amer. Miner.*, 1990, **75**, 522.
52. Sherry H.: *Ion exchange*, M. Dekker and J. Marinsky (eds), New York 1969, pp.89.
53. Semmens M., Martin W.: *Water Res.*, 1988, **22**(5), 537.
54. Murphy C., Hrycyk O., Gleason W.: *Natural zeolites: Occur. Proper. Use*. Pergamon Press., 1976, 47.
55. Tarasevich Y., Kardasheva M., Polyakov V.: *Colloid J.*, 1997, **59**, 754.
56. Hanuza J., Miecznikowski A.: *Polish J. Chem.*, 1996, **70**, 259.

57. Langella A., Pansini M., Cerri G., Cappelletti P., de'Gennaro M.: Zeolite'02, 6th *Internat. Conference, P. Misealides (ed.)*, Thessaloniki 2002, 195.
58. Krason J., Drag E., Miecznikowski A.: Zeolite'02, 6th *Internat. Conference, P. Misealides (ed.)*, Thessaloniki 2002, 191.
59. Ames L. Jr.: *Amer. Minaral.*, 1960, **45**, 689.
60. Pabalan R.: Zeolite'02, 6th *Internat. Conference, P. Misealides (ed.)*, Thessaloniki 2002, 8.
61. Robinson S.M., Kent T.E., Arnold W.D.: Natural zeolites-occurrence, properties and use. *Int. Comm. Natural Zeolites, Ming and Mumpton (eds.)*, Brockport, N.Y. 1995, 579.
62. Faghihian H., Malekpour A.: Zeolite'02, 6th *Internat. Conference, P. Misealides (ed.)*, Thessaloniki 2002, 92.
63. Chmielewska-Horvathova E., Lesny J.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, 1996, **214**(3), 209.
64. Chelishchev N.F., Ming D.W., Mumpton F.A.: Natural zeolites-occurrence, properties and use. *Int. Comm. Natural Zeolites*, Brockport, New York 1995, 525.
65. Ostapenko V.T., Tarasevich Y.I., Kulishenko A.E., Kravchenko T.B.: *Chim. Technol. Wody*, 2000, **22**, 169.
66. Abusafa A., Yücel H.: *Separat. Purificat. Technol.*, 2002, **28**, 103.
67. Campbell L.S., Davies B.E.: *Plant Soil*, 1997, **189**, 65.
68. Kamiński M., Nunez L., Pourfarzeneh M., Negri C.: *Separat. Purificat. Technol.*, 2000, **21**, 1.
69. Zamzow M., Eichbaum R., Sandgred K., Shankas D.: *Separat. Sci. Technol.*, 1990, **25**(13-15), 1555.
70. Sparks D.: Structure and surface reactions of soil particles, *John Wiley & Sons*, New York 1998.
71. Curkovic L., Cerjan-Stefanovic S., Filipan T.: *Water Res.*, 1997, **31**(6), 1379.
72. Kesraoui-Ouki S., Kavannagh M.: *Waste Manage. Res.*, 1997, **15**, 383.
73. Inglezakis V., Diamandis N., Loizidou M., Grigolopoulou H.: *J Colloid Interface Sci.*, 1999, **215**, 54.
74. Gradev G., Avramova A., Stefanova I.: *Occur. Proper. Utilizat. Natural Zeolite*, Kallo D. & Sherry S. (eds.), 1988, 463.
75. Yang P., Armbruster T.: *Eur. J. Mineral.*, 1998, **10**, 461.
76. Mazgowa W.: *J. Molecular Structure*, 2000, **555**, 299

77. Assenov A., Vassilev C., Kostova M.: *Occur. Proper. Utilizat. Natural Zeolite*, Kallo D. & Sherry S. (eds.), 1988, 471.
78. Blanchard G., Maunaye M., Martin G.: *Water. Res.*, 1984, **18**(12), 1501.
79. Chelishchev N., Chelishcheva P.: *Wiesti z Chemiczeskij Nauki*, 1978, **2**, 126.
80. Horvathova E.: *Environ. Protec. Eng.*, 1990, **16**(3-4), 93.
81. Kesraoui-Ouki S., Kavannagh M.: *Water Sci. Technol.*, 1999, **39**(10-11), 115.
82. Langella A., Pansini M., Cappelletti P., de Gannaro B., de Gannaro M., Colella C.: *Microporous Mesoporous Mater.*, 2000, **37**, 337.
83. Papachristou P., Haralambous K., Loizidou M., Spyrellis N.: *J. Environ. Sci. Health*, 1993, **A28**, 135.
84. Mondale K., Carland R., Aplan F.: *Minerals Engineering*, 1995, **4/5**, 535.
85. Inglezakis V., Zorpas A., Loizidou M., Grigoropoulou H.: *Zeolite'02, 6th Internat. Conference, P. Misealides (ed.)*, Thessaloniki 2002, 142.
86. Misaelides P., Godelitsas A., Link F., Baumann H.: *Microporous Mater.*, 1996, **6**, 37.
87. Polyakov V., Polyakova I., Tarasevich J.: *Chim. Technol. Wody*, 1997, **19**, 493.
88. Bowman R., Sullivan E., Li Z.: *Natural zeolites-occurrence, properties and use. Int. Comm. Natural Zeolites, Ming D. & Mumpton F. (eds.)*, Naples 1995.
89. Borowiak M., Czarnowska K., Lewandowski W., Kot B.: *Rocz. Glebozn.*, Warszawa, 1986, **4**, 67.
90. Gwarek B., Brogowski Z., Borowiak M.: *Arch. Ochr. Środ.*, 1992, **1**, 193.
91. Carland R., Aplan F.: *Minerals and Metall. Process.*, 1995, **12**(4), 210.
92. Koon J., Kaufman W.: *J. Water Poll. Cont. Fed.*, 1974, **47**, 448.
93. Mumpton F.: *Natural zeolites: a new industrial mineral commodity. Pergamon Press* 1978.
94. Chmielewska-Horvathova E.: *Environ. Protec. Eng.*, 1996, **22**(1-2), 15.
95. Torii K.: *Natural zeolites: Occurrence, Properties, Use. Pergamon Press*, 1976, 441.
96. Kurowski Z.: *Wykorzystanie krajowych klinoptylolitów do usuwania azotu amonowego w odnowie wody. Praca doktorska, Politechnika Wroclawska*, Wrocław 1974.
97. Papciak D.: *Zastosowanie klinoptylolitów do usuwania azotu amonowego z roztworów wodnych. Praca doktorska, Akademia Rolnicza*, Olsztyn 1998.
98. Feng X.: *Geochim. Cosmoch. Acta*, 1994, **54**, 4219.
99. Giordano G.: *Termochimica Acta*, 1988, **135**, 379.
100. Kulig E.: *Gospodarka Paliwami i Energią*, 1995, **6**, 11.

101. Rutkowski M.: Sprawozdanie ze wstępnych badań nad przydatnością zeolitu naturalnego ze złoża Dylągówka, *Wyd. PWr.*, Wrocław 1992.
102. Hanson A.: *Industrial Miner.*, 1995, **339**, 40.
103. Drag E.: *Przemysł Chem.*, 1996, **74**(3), 103.
104. Minato H.: Natural zeolites: Occurrence, Properties, Use. *Pergamon Press*, 1978, 509.
105. Predescu L., Tezel F. H., Stelmack P.: *Studies in surface Science and Catalysis. Proceedings of the international zeolite symposium. Zeolites: a refined tool for designing catalytic sites*, Quebec 1995, **97**, 507.
106. Orhun Ö., Dikmen Z.: Zeolite'02, 6th Internat. Conference, P. Misealides (ed.), Thessaloniki 2002, 256.
107. Kaleta J.: Zastosowanie klinoptylolitów do usuwania zanieczyszczeń olejowych z roztworów wodnych. *Rozprawa doktorska, Politechnika Poznańska*, Poznań 1997.
108. Vasylechko V., Lebedynets Ł., Gryshchouk V., Lebeda R., Skubiszewska-Zięba J.: *Ochr. Środ.*, 1998, **3**(70), 27.
109. Szymańska-Pulikowska A.: *XLII Zjazd Naukowy PTChSiTPCh*, Rzeszów 1999.
110. Kalló D., Papp J., Detreköy E.: Catalysis on zeolites, Kalló D. & Minachev K. (eds.), Akademia Kiadó, Budapest 1988, 413.
111. Helfferich F.: Ion exchange, *Dover Publication*, INC, New York 1995.
112. Winnicki T.: Polimery czynne w inżynierii ochrony środowiska, *Arkady*, Warszawa 1978.
113. Czumtów K.W.: Wymiana jonowa i jej zastosowanie, *PWN*, Warszawa 1962.
114. Malis S., Markos J., Cao G., Morbidelli M.: *Fluid Phase Equilibria*, 1996, **117**, 281.
115. Novosad J., Myers A.L.: *Can. J. Chem. Eng.*, 1982, **60**, 500.
116. Quinones I., Guiochon G.: *J. Chromatography A*, 1998, **796**, 15.
117. Valverde J.L., de Lucas A., Rodriguez F.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, **38**, 251.
118. Ruthven D.M.: Principles of adsorption and adsorption processes, *John Wiley & Sons*, New York 1984.
119. Burghardt A., Bartelmus G.: Inżynieria reaktorów chemicznych, *PWN*, Warszawa 2001.
120. Kaczmarski K., Antos D.: *Computers Chem. Eng.*, 1996, **20**(11), 1271.
121. Inglezakis V. J., Grigolopoulou H. P.: *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, **234**, 434.
122. Guiochon G.: Fundamentals of preparative and nonlinear chromatography, *Academic Press*, New York 1994.
123. Armbruster T.: Zeolite and mesoporous materials at the dawn of 21st century, *Galarnau A., Di Renzo F. & Viedrine J. (eds.)*, 2001, 13.

124. Guangsheng Z., Xingzheng L., Guangju L., Quanchang Z.: *Occurrence, properties and utilization of natural zeolites*, Akademia Kiadó, Budapest 1988, 529.
125. Inglezakis V.J., Lemonidou M., Grigopoulou H. P.: *Chem. Eng. Sci.*, 2001, **56**, 5049.
126. Gordon J. Symulacja systemów, *WNT*, Warszawa 1974
127. Pode R., Todinca T., Burtica G., Iovi A., Radovet A., Popovici E.: Zeolite'02, 6th *Internat. Conference, P. Missealides (ed.)*, Thessaloniki 2002, 290.
128. Ershov A., Jaremenko L.: Geolodija, fiziko-khimicheskie svojstva i primienenie prirodnykh tseolitov. *Metsniereba*, Tbilisi 1985, 339.
129. Mier M., Callejas R., Gehr R., Cisneros B., Alvarez P.: *Water Res.*, 2001, **35**(2), 373.
130. Smith R.M., Martell A.E.: Crystal stability Constants, *Plenum Press*, New York 1976.
131. Freundlich H.: Colloid and capillary chemistry, *Metheum*, London 1926, p.883.
132. Langmuir L.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, **40**, 1361.
133. Ościk J.: Adsorpcja, *PWN*, Warszawa 1979.
134. Altin O., Özbelge H. O., Dogu T.: *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, **198**, 130.
135. Smirnov N., Wołziński A., Konstantinov W.: Rasczet i modelirovanie jonoobjemnykh reaktorov, *Chemija*, Leningrad 1984.
136. Inglezakis V., Grigoropoulou H.: Zeolite'02, 6th *Internat. Conference, P. Missealides (ed.)*, Thessaloniki 2002, 144.
137. Trgo M. Perić J., Vukojević-Medvidović.: Zeolite'02, 6th *Internat. Conference, P. Missealides (ed.)*, Thessaloniki 2002, 355.
138. Velayudhan A., Horvath C.: *J. Chromatography A*, 1994, **663**, 1.
139. Tremillon B.: Jonity w procesach rozdzielczych, *PWN*, Warszawa 1970.
140. Bromley L. A.: *AIChE J.*, 1973, **19**(2), 313.
141. Ioanidis S., Anderko A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**, 1095.
142. Pitzer K.S.: Activity coefficient in electrolyte solutions, 2nd ed. *CRC Press*, Florida 1991.
143. Polka H.: *Fluid Phase Equilibria*, 1994, **94**, 115.
144. Szarawara J.: Termodynamika chemiczna, *WNT*, Warszawa, 1985.
145. Kyle B.: Chemical and process thermodynamics, *Printice-Hall*, New Jersey 1999.
146. Pabalan R., Bertetti F.: *J. Solut. Chem.*, 1999, **28**(4), 367.
147. Pabalan R.: *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1994, **58**(21), 4573.
148. Gaines G., Thomas H.: *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 714.
149. Wilson G. M.: *J. Am. Chemical Society*, 1964, **86**, 127.
150. Smith R.P., Woodburn E.T.: *AIChE J.*, 1978, **24**, 577.

151. Shalcross D.C., Herrmann C.C., McCoy B.J.: *Chem. Engng. Sci.*, 1988, **43**, 279.
152. Allen R.M., Addison P.A., Dehapunya A.H.: *Chem. Engng J.*, 1989, **40**, 151.
153. Allen R.M., Addison P.A.: *Chem. Engng J.*, 1990, **44**, 113.
154. Mehablia M., Shallcross D., Steves G.: *Chem. Engng. Sci.*, 1994, **49**(14), 2277.
155. Kinniburgh G., Barker A., Whitfield M.: *J. Colloid Interface Sci.*, 1983, **95**, 370.
156. Sposito G.: *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1982, **46**, 1147.
157. Marquardt D.W.: *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 1963, **11**(2), 471.
158. Antos D.: Dynamika preparatywnej kolumny chromatograficznej. *Praca doktorska, Politechnika Wrocławska*, Wrocław 1997.
159. Guiochon G.: *J. Chromatography A*, 2002, **965**, 126.
160. Ma Z., Guiochon G.: *Computers Chem. Engng*, 1991, **15**(6), 415.
161. DePaoli S., Perona J.: *AIChE J.*, 1996, **42**(12), 3434.
162. Natarajan V., Bequette B. W., Cramer S. M.: *J. Chromatography A*, 2000, **876**, 51.
163. Sereno C., Rodrigues A., Villadsen J.: *J. Computers Chem. Engng.*, 1991, **15**, 25.
164. Baker J.: Finite element computational fluid mechanics, *McGroaw-Hill*, New York 1983.
165. Malliou E., Loizidou M., Spyrellis.: *Science of Total Environ.*, 1994, **149**, 139.
166. Kesraoui-Ouki S., Cheeseman C.R., Perry R.: *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **27**, 1108.
167. Panayotova M.: *Waste Manage.*, 2001, **21**, 671.
168. Inglezakis V.J., Loizidou M.D., Grigolopoulou H.P.: *J Colloid Interface Sci.*, 2003, **261**, 49.
169. Koryta J., Dvorak J., Bohackowa V.: *Elektrochemia*, *PWN*, Warszawa 1980.
170. Channon Y.M., Catlow C.R.A., Gorman A.M., Jackson R.A.: *J. Phys. Chem.*, 1998, **B102**(21), 4045.
171. Li J.: *Fluid Phase Equilibria*, 1994, **94**, 89.
172. Loizidou M., Townsend R.P.: *Zeolites*, 1987, **7**, 153.
173. Petrus R., Warchoń J.: *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, (w druku).
174. Dong-Ping Tao: *Thermochimica Acta*, 2000, **356**, 139.
175. Borge G., Arana G., Fernández L.A., Madariaga J.M.: *Talanta*, 1999, **48**, 91.

SPIS TABEL

Tab.1	Wymagania dotyczące zawartości wybranych metali ciężkich w wodach powierzchniowych.	10
Tab.2	Wymagania dotyczące zawartości wybranych metali ciężkich w wodach podziemnych.	11
Tab.3	Wymagania dotyczące zawartości wybranych metali ciężkich w wodach do picia.	11
Tab.4	Średni skład chemiczny tufów klinoptylolitowych [%].	36
Tab.5	Wartości stałych trwałości hydroksykompleksów metali.	37
Tab.6	Wartości K_{eq} wyznaczone z równania Langmuira i Freundlich przy estymowaniu dwu parametrów.	74
Tab.7	Wartości K_{eq} wyznaczone z równania izotermy reakcyjnej dla różnych pojemności jonowymiennych przy uwzględnieniu stężeń jonów w obu fazach.	75
Tab.8	Wartości stałych równowag wyznaczone z równań Langmuira i Nikolskiego dla Γ optymalnego (wyznaczonego z izotermy reakcyjnej).	76
Tab.9	Wartości K_{eq} wyznaczone z równania izotermy reakcyjnej dla różnych pojemności jonowymiennych przy uwzględnieniu aktywności jonów.	76
Tab.10	Wartości Γ wyznaczone z równania Langmuira, Nikolskiego i izotermy reakcyjnej dla układów dwuskładnikowych.	79
Tab.11	Wartości Γ i współczynników Wilsona wyznaczone z równania izotermy reakcyjnej przy uwzględnieniu aktywności jonów.	80
Tab.12	Wartości Γ wyznaczone z równania Langmuira, Nikolskiego i izotermy reakcyjnej dla układów trójskładnikowych.	87
Tab.13	Wartości Γ wyznaczone z izotermy reakcyjnej z uwzględnieniem aktywności jonów dla układów trójskładnikowych.	87

SPIS RYSUNKÓW

Rys.1	Konstrukcja jednostki strukturalnej klinoptylolitu.	18
Rys.2	Struktury pierścieniowe klinoptylolitu.	19
Rys.3	Mechanizm usuwania kationów i anionów metali ciężkich na powierzchniowo modyfikowanym klinoptylolicie w formie Na.	25
Rys.4	Udział form hydroksylowych metali w funkcji odczynu pH.	38
Rys.5	Obraz powierzchni klinoptylolitu w stanie: (A) surowym, (B) surowy po procesie płukania wodą dejonizowaną, (C) w formie Na.	55
Rys.6	Wpływ obróbki chemicznej klinoptylolitu na efektywność usuwania jonów metali ciężkich.	56
Rys.7	Wpływ wielkości uziarnienia klinoptylolitu SŁ i UK na efektywność usuwania jonów metali ciężkich.	58
Rys.8	Wpływ odczynu pH roztworu na efektywność usuwania jonów metali ciężkich.	60
Rys.9	Dynamika procesu usuwania jonów metali ciężkich dla układów jednoskładnikowych i regeneracja złóż klinoptylolitowych.	62
Rys.10	Dynamika procesu usuwania jonów Cu i Cd z układów dwuskładnikowych oraz regeneracja złóż klinoptylolitowych.	65
Rys.11	Dynamika procesu usuwania jonów Cd i Pb z układów dwuskładnikowych oraz regeneracja złóż klinoptylolitowych.	66
Rys.12	Dynamika procesu usuwania jonów Cu i Pb z układów dwuskładnikowych oraz regeneracja złóż klinoptylolitowych.	67
Rys.13	Dynamika procesu usuwania jonów Cu, Cd i Pb z układów trójskładnikowych oraz regeneracja złóż klinoptylolitowych.	70
Rys.14	Zmiana wartości współczynników aktywności jonów w roztworach wodnych w funkcji stężenia roztworu.	72
Rys.15	Wartości stężeń i aktywności jonów (policzonych metodą Pitzera i Bromleya) w stanie równowagi dla roztworów jednoskładnikowych.	73
Rys.16	Zastosowanie izotermy Langmuira (L) i Freundlicha (F) do opisu równowagi procesu usuwania jonów metali ciężkich z roztworów jednoskładnikowych przy estymowanej wartości Γ i K_{eq}	77
Rys.17	Zastosowanie izotermy Langmuira (L), Nikolskiego (N) i reakcyjnej (T) do opisu równowagi procesu usuwania jonów metali ciężkich z roztworów jednoskładnikowych przy estymowanej wartości K_{eq}	78
Rys.18A	Zastosowanie izotermy Langmuira (L), Nikolskiego (N) i reakcyjnej (T) do opisu równowagi procesu usuwania Cd i Cu z roztworów dwuskładnikowych	81
Rys.18B	Zastosowanie izotermy reakcyjnej oraz (wspł. aktyw. w f. ciekłej) do opisu równowagi procesu usuwania Cd i Cu z roztworów dwuskładnikowych	82

Rys.19A Zastosowanie izoterm Langmuira (L), Nikolskiego (N) i reakcyjnej (T) do opisu równowagi procesu usuwania Cu i Pb z roztworów dwuskładnikowych	83
Rys.19B Zastosowanie izoterm reakcyjnej oraz (wspł. aktyw. w f. ciekłej) lub (wspł. aktyw. w obu fazach) do opisu równowagi procesu usuwania Cu i Pb z roztworów dwuskładnikowych	84
Rys.20A Zastosowanie izoterm Langmuira (L), Nikolskiego (N) i reakcyjnej (T) do opisu równowagi procesu usuwania Cd i Pb z roztworów dwuskładnikowych	85
Rys.20B Zastosowanie izoterm reakcyjnej oraz (wspł. aktyw. w f. ciekłej) lub (wspł. aktyw. w obu fazach) do opisu równowagi procesu usuwania Cd i Pb z roztworów dwuskładnikowych	86
Rys.21A Zastosowanie izoterm Langmuira (L), Nikolskiego (N) i reakcyjnej (T) do opisu równowagi procesu usuwania Cu, Cd i Pb z roztworów trójskładnikowych	88
Rys.21B Zastosowanie izoterm reakcyjnej (wspł. aktyw. w f. ciekłej) lub (wspł. aktyw. w obu fazach) do opisu równowagi procesu usuwania Cu, Cd i Pb z roztworów trójskładnikowych	89
Rys.22 Symulacja profili stężeń w kolumnie z wypełnieniem klinoptylolitowym modelem R-D i K-D.	92
Rys.23 Symulacja profili stężeń w kolumnie z wypełnieniem klinoptylolitowym modelem K-D uzupełnionym izotermą reakcyjną (T) oraz izotermą Langmuira (L) gdy K_{eq} -estym lub K_{eq} , Γ -estym.	93
Rys.24 Symulacja profili stężeń w kolumnie z wypełnieniem klinoptylolitowym modelem K-D uzupełnionym izotermą Nikolskiego (N) i reakcyjną (T) w układach jednoskładnikowych. ...	94
Rys.25 Symulacja profili stężeń w kolumnie z wypełnieniem klinoptylolitowym modelem K-D uzupełnionym izotermą reakcyjną (T), przy wartości Γ_i estymowanej w układach dwuskładnikowych.	95
Rys.26 Symulacja profili stężeń w kolumnie z wypełnieniem klinoptylolitowym modelem KD uzupełnionym izotermą Nikolskiego (N) i reakcyjną (T) w układach dwuskładnikowych.	96
Rys.27 Symulacja profili stężeń w kolumnie z wypełnieniem klinoptylolitowym modelem K-D uzupełnionym izotermą reakcyjną (T), przy wartości Γ_i estymowanej w układach trójskładnikowych.	97
Rys.28 Symulacja profili stężeń dla układów trójskładnikowych w kolumnie z wypełnieniem klinoptylolitowym modelem KD uzupełnionym izotermą Nikolskiego (N) i reakcyjną (T) przy wartości Γ_i estymowanych w układach jednoskładnikowych.	98
Rys.29 Przeniesienie skali procesu dla profili stężeń wyznaczonych w układach jednoskładnikowych.	99
Rys.30 Przeniesienie skali procesu dla profili stężeń wyznaczonych w układach dwuskładnikowych.	99

Streszczenie

Badania procesu usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych na klinoptylolitach karpackich

W pracy zawarto wyniki badań eksperymentalnych i obliczeń modelowych, których celem było zapoznanie się z procesami zachodzącymi podczas usuwania jonów metali ciężkich na klinoptylolitach karpackich.

Badania rozpoczęto od warunków nieprzepływowych, w których określono wpływ stopnia obróbki chemicznej na pojemność jonowymienną złóż zeolitowych, ustalono optymalne warunki procesu (odczyn pH roztworu metalu, wielkość granulacji) oraz wyznaczono równowagowe stężenia jonów w fazie stałej i ciekłej. Na podstawie wniosków wyciągniętych z badań w warunkach nieprzepływowych przeprowadzono następnie badania w warunkach przepływowych. W tej części pracy wyznaczono krzywe przebiecia złoża klinoptylolitowego oraz określono wpływ jonów konkurencyjnych na efektywność usuwania jonów metali ciężkich. Porównano również przebieg procesów regeneracji złóż zeolitowych wysycanych uprzednio pojedynczym metalem oraz mieszaniną dwóch lub trzech metali.

Uzyskane wyniki doświadczalne wykorzystano dalej do obliczeń modelowych dotyczących równowagi i dynamiki procesu. Wartości stałych równowagi wymiany jonowej wyznaczono z zastosowaniem równań: Freundlicha, Langmuira, Nikolskiego i izoterm termodynamicznej. Dla wszystkich izoterm obliczenia przeprowadzono uwzględniając wartości stężeń jonów w obu fazach. Dodatkowo dla izoterm termodynamicznej obliczenia przeprowadzono uwzględniając: aktywności jonów w fazie ciekłej i stężeń w fazie stałej oraz aktywności jonów w obu fazach. Współczynniki aktywności jonów w fazie ciekłej wyznaczono z modelu Bromley'a oraz z modelu Pitzer'a, natomiast aktywności jonów w fazie stałej wyznaczono z modelu Wilsona.

Do modelowania dynamiki procesu użyto modelu równowagowo-dyspersyjnego oraz modelu kinetyczno-dyspersyjnego. W oparciu o zaproponowane modele, uzupełnione dodatkowo równaniem odpowiedniej izoterm, przeprowadzono symulację profili stężeń w kolumnie jonowymiennej dla układów jedno- i wieloskładnikowych. Najlepsze przybliżenie warunków rzeczywistych uzyskano przy zastosowaniu modelu kinetyczno-dyspersyjnego uzupełnionego izotermą reakcyjną. Następnie przeprowadzono symulację profili stężeń w kolumnie o prawie dwukrotnie większych rozmiarach i uzyskano dobrą zgodność z warunkami rzeczywistymi.

Abstract

Research of the process of heavy metal removal from water solutions by use of Carpathian clinoptilolites

The dissertation contains the results of experimental research and modeling calculations, the aim of which was defining the processes of heavy metal removal by use of Carpathian clinoptilolites.

The first stage of research was examination of processes occurring under batch conditions. The effect of the degree of chemical pre-treatment on the ion-exchange capacity of zeolite grains was determined, and optimal conditions of the process (pH of the metal solution; grain size) were established. Moreover, equilibrium concentration of ions in the solid and liquid phases was determined. On the basis of conclusions drawn from research on batch conditions, study continued under dynamic conditions. Here, breakthrough curves for the clinoptilolite beds were determined and the influence of competing ions on the effectiveness of heavy metal ion removal was defined. The process of regeneration of the zeolite bed after previous saturation with one metal was compared with regeneration after multi-component solution saturation.

Next, data gained experimentally were used for calculations in models of equilibrium and process dynamics. The value of the ion-exchange equilibrium constant was estimated for the Freundlich, Langmuir, Competitive Langmuir, and thermodynamic isotherm models. For each isotherm, calculations were done taking into account the concentration of ions in both phases. Additionally, for the thermodynamic isotherm, two other cases were considered: activity of ions in liquid phase and concentration in solid phase; activity of ions in both phases. The activity coefficient of ions in liquid phase was determined using Bromley's and Pitzer's models; activity coefficient in the solid phase was estimated with Wilson's model.

For modeling of the dynamic process the Equilibrium-Dispersive and the Kinetic-Dispersive models were employed. Each model was supplemented with each of the above-described isotherm equations. Simulation of the concentration profile in the ion-exchange column was conducted for single- and multi-component solutions using each of the proposed models. The best approximation of real conditions was achieved using the kinetic-dispersive model supplemented with the reaction isotherm. Then the concentration profile for the almost-twice larger column was simulated and the calculated results agreed well with experimental data.

