

## USUWANIE WYBRANYCH ZWIĄZKÓW BIOGENNYCH Z ROZTWORÓW WODNYCH Z WYKORZYSTANIEM METAKAOLINU I ZMODYFIKOWANEGO METAKAOLINU

Agnieszka Grela<sup>1</sup>, Tomasz Bajda<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii i Gospodarki Wodnej, ul. Warszawska 24, 30-001 Kraków, e-mail: agrela@pk.edu.pl

<sup>2</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, aleja Adama Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, e-mail: bajda@agh.edu.pl

### STRESZCZENIE

Celem pracy było dokonanie oceny skuteczności usuwania związków biogenych, jonów  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  z roztworów jednoskładnikowych (o stężeniach z zakresu 0,3–16,7 mmol/dm<sup>3</sup>) oraz trójskładnikowych (o sumarycznym stężeniu trzech jonów 0,9–50,1 mmol/dm<sup>3</sup>). W badaniach wykorzystano metakaolin firmy Rominco (M) oraz produkt modyfikacji metakaolinu, zawierający zeolity (M2, M3). Eksperymenty sorpcji prowadzone były w warunkach statycznych. W roztworach równowagowych oznaczono stężenia  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  metodą kolorymetryczną przy użyciu spektrofotometru UV-Vis. Materiał M2 okazał się najbardziej skutecznym w usuwaniu związków biogenych zarówno w przypadku roztworów jedno jak i trójskładnikowych. Wynika to głównie z większej powierzchni właściwej (BET) materiału M2 (328,2 m<sup>2</sup>/g), niż materiału M (13,2 m<sup>2</sup>/g). Modyfikacja materiału M spowodowała, że skuteczność usuwania związków biogenych uległa zwiększeniu. Z największą (około 90%) skutecznością usuwane były jony  $\text{NH}_4^+$  zarówno z roztworów jedno jak i trójskładnikowych. Z dużą (około 50%) skutecznością usuwane były jony  $\text{PO}_4^{3-}$  zarówno z roztworów jedno jak i trójskładnikowych. Z najmniejszą (10%) skutecznością usuwane był jony  $\text{NO}_3^-$  z roztworu jednoskładnikowego i ponad 30% skutecznością z roztworu trójskładnikowego.

**Słowa kluczowe:** synteza zeolitów, sorpcja, precypitacja

### REMOVAL OF SELECTED BIOGENIC COMPOUNDS FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING METAKAOLIN AND MODIFIED METAKAOLIN

#### ABSTRACT

The main purpose of this paper was to assess the effectiveness of the removal of biogenic compounds,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  from single-component solutions (with concentrations ranging from 0,3–16,7 mmol/dm<sup>3</sup>) and ternary solution (with a total concentration of three of ions 0,9–50,1 mmol/dm<sup>3</sup>). In the research the Romanico (M) metakaolin was used as well as a product of modification of metakaolin containing zeolites (M2, M3). Sorption experiments were conducted under static conditions. In equilibrium solutions the concentrations of  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  were determined by colorimetric method using a UV-Vis spectrophotometer. The M2 was the most effective in the removal of nutrients in both solutions (single-component and ternary). This is mainly due to the larger specific surface area (BET) of M2 material (328,2 m<sup>2</sup>/g) than the material M (13,2 m<sup>2</sup>/g). Modification of the material M has resulted in increased removal efficiency of nutrients. In most (about 90%) efficiency  $\text{NH}_4^+$  ions (from either single-component and ternary solutions) were removed. With a large (about 50%) efficiency  $\text{PO}_4^{3-}$  ions (from either single-component and ternary solutions) were removed. In the lowest (10%) efficiency the  $\text{NO}_3^-$  ions from the single-component solution were removed and with more than 30% efficiency the ternary solution were removed.

**Keywords:** synthesis of zeolites, sorption, precipitation

## WSTĘP

Z powodu zmieniających się wymogów dotyczących jakości ścieków bytowo-gospodarczych i przemysłowych odprowadzanych do środowiska a także ze względu na duży stopień zanieczyszczenia wód pobieranych w celu zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia poszukiwane są stale nowe materiały, które mogłyby zostać wykorzystane w wysokoefektywnych procesach usuwania związków biogenych. Do metod tych należy zaliczyć: wymianę jonową, sorpcję, biosorpcję oraz biofiltrację. W procesach tych stosowane mogą być żywice jonowymiennne oraz węgle aktywne, ale ze względu na to, iż są to drogie materiały ciągle poszukuje się tańszych i porównywalnie skutecznych zamienników.

Metakaolin jest bezwodną formą kaolinu powstałą w wyniku jego dehydroksylacji. Sam kaolin jest naturalnym minerałem, szeroko rozpowszechnionym w przyrodzie. W czasie ogrzewania w temperaturze około 100°C kaolin traci wodę, która jest w nim zaabsorbowana. W temperaturze około 600°C dochodzi do jego dehydroksylacji, natomiast w temperaturze 1000°C kaolin rozpada się na mullit i krzemionkę [Handke 2008]. Aby poprawić właściwości sorpcyjne metakaolinu wykonuje się jego modyfikacje zasadowe, kwasowe, solami lub poprzez obróbkę termiczną. Adsorbenty po modyfikacji chemicznej charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami powierzchniowymi (wysokie wartości powierzchni właściwej), sorpcyjnymi i jonowymiennymi [Opaliński i in. 2009]. Modyfikacja zasadowa metakaolinu prowadzi do uzyskania produktu wzbogaconego w zeolity. Zeolity to krystaliczne, uwodnione glinokrzemiany metali ziem alkalicznych. Zeolity dzielą się na naturalne, powstałe na drodze wietrzenia skał pochodzenia wulkanicznego. Grupa zeolitów obejmuje obecnie około 40 minerałów naturalnych oraz zeolity syntetyczne, stanowiące analogi strukturalne zeolitów naturalnych (Baerlocher et al., 2001). Znanych jest ponad 100 zeolitów syntetycznych, które w większość nie mają swoich odpowiedników w przyrodzie. Skład chemiczny zeolitów opisuje w uproszczony sposób wzór chemiczny:  $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ , gdzie:  $n$  – wartość stopnia jonowego kationu,  $x$  – stosunek  $SiO_2/Al_2O_3$ ,  $y$  – liczba cząsteczek wody (Ghobarkar et al., 1999). Obecność kanałów w strukturze zeolitów znacząco wpływa na właściwości sorpcyjne tych minerałów. Dodatkową cechą charakteryzującą zeolity

jest rozmiar porów. Pory są otworami stanowiącymi wejście do komór znajdujących się w zeolitach [Weitkamp, 2000].

W materiale po modyfikacji otrzymano m.in. zeolity syntetyczne X oraz A [Grela i in. 2015], które są wykorzystywane do usuwania wielu rodzajów zanieczyszczeń w technologiach środowiskowych. Według doniesień literaturowych materiały zawierające zeolity mogą być wykorzystywane do usuwania jonów amonowych [Kwaky-Awuah i in. 2014; Zhao i in. 2010, Ciambelli i in. 1985; Booker i in. 1996, Guaya i in. 2015], jonów fosforanowych i azotanowych z roztworów wodnych [Matusik 2014, Guan i in. 2009, Alshameri i in. 2014, Guaya i in. 2015] a także metali ciężkich [Rondón i in. 2013; Mehdizadeh i in. 2014; Kyzioł-Komosińska i in. 2015].

Celem pracy było dokonanie oceny skuteczności usuwania związków biogenych takich jak:  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  z roztworów jedno- i trójskładnikowych w warunkach statycznych przy zmiennym stężeniu związków biogenych.

## MATERIAŁ BADAWCZY

Surowcem podawanym modyfikacji był metakaolin chiński firmy Rominco (M). Skład chemiczny podany przez producenta przedstawia się następująco:  $SiO_2$  – 53,01%,  $TiO_2$  – 0,74%,  $Fe_2O_3$  – 1,34%,  $Al_2O_3$  – 41,54%,  $CaO$  – 0,28%,  $MgO$  – 0,38%,  $K_2O$  – 0,71%,  $Na_2O$  – 0,82%. Modyfikacja polegała na potraktowaniu metakaolinu 3 M-owym roztworem NaOH (10 g metakaolinu/100 ml roztworu). Metakaolin i roztwór mieszano codziennie przez kilka minut, a cały proces modyfikacji trwał 30 dni i był przeprowadzany w temperaturze 20°C. Po tym czasie produkt modyfikacji przepłukano wodą tak aby zawiesina miała pH = 10. Podjęto próbę dializowania metakaolinu po modyfikacji przez okres trzydziestu dni z wykorzystaniem węża dializowego. 100 g materiału po modyfikacji umieszczono w wężu dializowym a następnie w zlewce o pojemności 5 dm<sup>3</sup> wypełnionej wodą redestylowaną. Wodę w zlewce wymieniano codziennie, aż zmierzona wartość pH była równa 9,0. Próbkę materiału po intensywnym dializie oznaczono jako M2 (tab. 1). Próbkę materiału po modyfikacji i przepłukaniu do uzyskania pH=10 oznaczono jako M3.

W tabeli 1 przedstawiono symbolikę oznaczenia próbek materiałów wykorzystanych w badaniach.

**Tabela 1.** Oznaczenia próbek materiałów wykorzystanych w badaniach

**Table 1.** Designations of samples of the materials used in the study

Oznaczenie	Opis
M	Metakaolin firmy Rominco
M2	M po modyfikacji 3M NaOH i płukaniu w wężu dializowym
M3	M po modyfikacji 3M NaOH i bez płukania w wężu dializowym

## METODYKA BADAŃ I ZASTOSOWANE METODY ANALITYCZNE

Dla zmodyfikowanego materiału M2 przeprowadzone zostały badania składu chemicznego przy użyciu metody fluorescencji rentgenowskiej (XRF). Oznaczono także pojemność wymiany kationów (CEC) i anionów (AEC).

Dla materiału przed i po modyfikacji zostały przeprowadzone badania teksturalne (powierzchnia właściwa (BET), objętość porów, średnica porów). Charakterystyki metakaolinu przed i po modyfikacji dokonano także przy użyciu metody dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) [Grela i in. 2015].

Analizę metodą XRF wykonano za pomocą spektrometru WD-XRF ZSX Primus II Rigaku (lampa Rh). Wykonano jakościową analizę widma poprzez identyfikację linii spektralnych i określenie ich ewentualnych koincydencji. Na tej podstawie wybrano linie analityczne. Analizę półilościową opracowano z użyciem programu SQX Calculation (metoda parametrów fundamentalnych). Analizę przeprowadzono w zakresie fluor – uran (F-U), a zawartości oznaczonych pierwiastków normalizowano do 100%. Preparatyka: standardowa technika pastylkowania, z dodatkiem lepiszcza (Celleox). Proporcje próbka : lepiszcze = 4,5:1,5.

Pojemność wymiany anionów (AEC) wyznaczona została metodą fosforanową.  $100 \pm 1$  mg próbki umieszczono w probówce polipropylenowej o objętości  $7 \text{ cm}^3$  i dolano  $5 \text{ cm}^3$  buforu fosforanowego ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$  w  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) o stężeniu  $0,04 \text{ M/dm}^3$  i  $\text{pH} = 4$ . Zawiesinę wytrząsano na wytrząsarce (150 rpm) przez 6 godzin. Następnie próbki z próbkami odwirowano, zlano roztwór z osadu. Wytrząsanie z buforem powtórzono jeszcze dwukrotnie. Po trzecim razie próbkę przepłukiwano trzykrotnie alkoholem etylowym i wysuszono do stanu powietrznie suchego. Po wysuszeniu próbkę zalano  $5 \text{ cm}^3$   $1 \text{ M KNO}_3$  o  $\text{pH}$

= 4,0 i wytrząsano przez 4 godziny. Po odwirowaniu roztwór przeniesiono z osadu do kolby o objętości  $25 \text{ cm}^3$ . Proces wytrząsania z  $1 \text{ M KNO}_3$  powtórzono jeszcze dwukrotnie. Po uzupełnieniu kolby do kreski wodą redestylowaną. W uzyskanym roztworze oznaczono koncentrację zdesorbowanych jonów  $\text{PO}_4$ . Analizę wykonano kolorymetrycznie metodą kwasu molibdenowanadofosforowego [Marczenko, Balcerzak 1998] na spektrofotometrze HITACHI U-1800. Wszystkie oznaczenia dla każdej próbki były wykonane trzykrotnie. Otrzymany wynik jest średnią trzech oznaczeń.

Pojemność wymiany kationów (CEC) wyznaczono metodą z octanem amonu.  $100 \pm 1$  mg próbki umieszczano w probówkach polipropylenowych o objętości  $7 \text{ cm}^3$  i dolano  $5 \text{ cm}^3$   $1 \text{ M}$  octanu amonu  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Zawiesinę próbki w roztworze wytrząsano na wytrząsarce (150 rpm) przez 2 godziny, zdjęto z wytrząsarki i pozostawiano na 96 godzin w celu umożliwienia procesu wymiany jonowej jonów  $\text{NH}_4^+$  za naturalne jony zajmujące pozycje jonowymienne. Po tym czasie próbki odwirowano przez 20 minut przy prędkości 14 000 obr/min a następnie roztwór zdekantowano z osadu. Taki proces powtórzono jeszcze trzykrotnie. Po ostatnim etapie wytrząsania, odwirowania i dekantowania, do osadu w probówce dodano  $5 \text{ cm}^3$  alkoholu etylowego, wytrząsano na wytrząsarce przez 5 minut, odwirowano i zdekantowano alkohol. Procedurę tą powtórzono jeszcze dwukrotnie. Po tym etapie próbkę zalano  $5 \text{ cm}^3$   $1 \text{ M NaCl}$ , wytrząsano przez dwie godziny, zdjęto z wytrząsarki i pozostawiono na 24 godziny w celu umożliwienia procesu wymiany jonowej jonów sodu za jony amonowe. Po tym czasie próbki odwirowano przez 20 minut przy prędkości 14 000 obr/min a następnie roztwór zdekantowano z osadu i przeniesiono do kolbki o objętości  $25 \text{ cm}^3$ . Taki proces powtórzono jeszcze dwukrotnie, za każdym razem zbierając roztwór desorbujący w kolbce, którą na koniec uzupełniono do kreski. Dla każdej próbki przygotowano na początku trzy naważki po  $100 \pm 1$  mg. W roztworze zebrany w kolbce oznaczono koncentrację jonów  $\text{NH}_4$  metodą Nesslerera.  $\text{NH}_4$  reaguje z odczynnikiem Nesslerera ( $\text{K}_2\text{HgI}_4$ ) w obecności winianu sodu i potasu (sól Seignetta) dając barwny kompleks. Intensywność zabarwienia oznaczono na spektrofotometrze UV-Vis Hitachi U-1800 przy długości fali  $\lambda = 510 \text{ nm}$ . Wyniki wielkości CEC zaprezentowano, jako średnią z trzech analiz.

W eksperymencie sorpcji określono wpływ stężenia  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  na efektywność ich sorpcji na próbkach M, M2 i M3. Sorpcję badano w funkcji stężenia jonów w roztworach trójskładnikowych (gdzie udział każdego z jonów stanowił 1/3 wartości przyjętych stężeń: 0,9; 2,4; 5,1; 10,2; 20,1; 30,0; 50,1 mmol/dm<sup>3</sup>). W drugim wariantcie sorpcję badano w układach jedno- i dwuskładnikowych, gdzie udział każdego jonu wynosił odpowiednio: 0,3; 0,8; 1,7; 3,4; 6,7; 10,0; 16,7 mmol/dm<sup>3</sup>. Aby skład matrycy jonowej był adekwatny do układu trójskładnikowego brakujące jony sorbowanych związków zastąpiono odpowiednią ilością roztworu KCl o stężeniu 40 mmol/dm<sup>3</sup>. pH wszystkich roztworów wyjściowych jedno- oraz trójskładnikowych ustalono na 5,0. Do korygowania wartości pH użyto 1 M HCl lub 1 M KOH. Proporcja sorbentu do roztworu wynosiła 100 g/1dm<sup>3</sup>. Próbkę M, M2 i M3 reagowano z roztworami zawierającymi jony  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , których źródłem były odpowiednio  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  o klasie czystości cz.d.a. W eksperymentach sorpcji statycznej 100 ± 1 mg próbek M, M2, M3 umieszczono w probówkach polipropylenowych o objętości 7 ml i zalano 5 cm<sup>3</sup> roztworu jedno- lub trójskładnikowego. Mieszanie wytrząsano przez 24 godziny w temperaturze 25°C, a następnie odwirowano. Stężenia  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  w roztworze przed i po procesie sorpcji oznaczono spektrofotometrycznie przy następujących długościach fali:  $\lambda=510$  nm dla  $\text{NH}_4^+$ ,  $\lambda=545$  nm dla  $\text{NO}_3^-$ ,  $\lambda=870$  nm dla  $\text{PO}_4^{3-}$ . W analizach wykorzystano metody: Nesslera (oznaczenie  $\text{NH}_4^+$ ), redukcyjną (oznaczenie  $\text{NO}_3^-$ ), molibdenianową (oznaczenie  $\text{PO}_4^{3-}$ ).

Nie wykonywano dodatkowych oznaczeń: (BET, XRD, XRF, CEC, AEC) dla próbki M3. Przetawiane wyniki dla próbki M2 reprezentują zarówno próbkę M2 jak i M3.

## WYNIKI

Skład chemiczny metakaolinu poddanego modyfikacji (M2 i M3) przedstawiono w tabeli 2. Stosunek  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  wynosi 1,12 i jest inny, niż w przypadku metakaolinu (M), dla którego wynosi on 1,28 [Grela i in. 2015]. Wynika z tego,

**Tabela 2.** Skład chemiczny próbki M2

**Table 2.** Chemical composition of sample M2

[% wag]								
$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	LOI
35,22	0,37	0,96	31,42	1,79	0,44	1,04	10,08	19,49

że modyfikacja w niewielkim stopniu zmieniła skład chemiczny materiału. Wzrosła ilość sodu w próbce M2.

Wyznaczone wartości CEC oraz AEC dla próbek M i M2, przedstawione zostały w tabeli 3. Teoretycznie, im większa jest pojemność jonowymyenna próbki tym większa ilość anionów lub kationów powinna zostać zatrzymana na drodze wymiany jonowej, czyli łatwiej się desorbować. Najczęściej pozostaje ona jednak wielkością potencjalną ponieważ kinetyka i termodynamika procesu chemisorpcji decyduje, że związki biogenne takie jak  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  są wiązane z powierzchnią sorbentu (próbki M, M2) raczej w wyniku sorpcji specyficznej (chemisorpcji), niż wymiany jonowej. Reguła taka zostaje czasami zachwiana w przypadku sorbentów ilastych lub zeolitów, gdzie ilość jonów, zwłaszcza kationowych form np.  $\text{NH}_4^+$ , zatrzymana w wyniku wymiany jonowej dorównuje lub jest wyższa, niż unieruchomiona w wyniku sorpcji specyficznej [Kayabali, Kezer 1998; Kłapyta i in. 1999]. Porównanie wyników CEC i AEC dla próbek M oraz M2 świadczy o tym, że proces modyfikacji surowca M wpłynął korzystnie na właściwości jonowymienne próbki M2 po modyfikacji. Pojemność wymienna kationów dla próbki M2 zwiększyła się w stosunku do próbki M prawie pięćdziesięciokrotnie, natomiast pojemność wymienna anionów zwiększyła się tylko około dwukrotnie.

Próbka metakaolinu przed modyfikacją miała wielkość powierzchni właściwej równą 8,4 m<sup>2</sup>/g a po modyfikacji 273,6 m<sup>2</sup>/g (M2 i M3) [Grela i in. 2015]. Otrzymany wynik jest wartością charakterystyczną dla zeolitów [Armbruster i in. 2001, Gładysz-Płaska i in. 2000].

Stwierdzono, że w wyniku modyfikacji otrzymano m.in. zeolity syntetyczne X oraz A [Grela i in. 2015].

**Tabela 3.** Pojemność wymienna kationów i anionów dla próbki M i M2

**Table 3.** Exchange capacity for cations and anions of the sample M and M2

Próbka	CEC [meq/100 g]	AEC, [meq/100 g]
M	6,0	15,15
M2	297,3	28,72

### Wstępne testy usuwania związków biogennych z roztworów wodnych

Eksperymenty sorpcyjne w funkcji stężenia początkowego z roztworów jedno- oraz trójskładnikowych przeprowadzone zostały przy pH początkowym wynoszącym 5,0. Wartości pH roztworów równowagowych zaprezentowano w tabeli 4 dla roztworów jednoskładnikowych, a w tabeli 5 dla roztworów trójskładnikowych.

### Sorpcja z roztworów jednoskładnikowych

Przeprowadzony eksperyment sorpcji statycznej dla próbek M, M2 i M3 z wykorzystaniem roztworu jednoskładnikowego zawierającego  $\text{NH}_4^+$  wykazał, że maksymalna wielkość sorpcji dla próbki przed modyfikacją (M) wynosi 5,7 mmol  $\text{NH}_4^+$ /kg. Po przeprowadzeniu modyfikacji lepszym sorbentem okazała się próbka M2 (767 mmol  $\text{NH}_4^+$ /kg) niż próbka M3 (644 mmol  $\text{NH}_4^+$ /kg). Modyfikacja materiału M wpłynęła bardzo korzystnie na wielkość sorpcji  $\text{NH}_4^+$  z roztworu jednoskładnikowego (rys. 1).

Modyfikacja próbki reprezentującej materiał M wpłynęła na poprawę efektywności sorpcji  $\text{NO}_3^-$  na próbkach M2 i M3. Na metakaolinie przed modyfikacją (M) zaadsorbowało się 42 mmol  $\text{NO}_3^-$ /kg. Najwięcej  $\text{NO}_3^-$  zaadsorbowało się na próbce M3 – 67 mmol  $\text{NO}_3^-$ /kg. Zbliżoną war-

tością sorpcji  $\text{NO}_3^-$  charakteryzuje się próbka M2 (63 mmol  $\text{NO}_3^-$ /kg) (rys. 2).

Wielkość sorpcji  $\text{PO}_4^{3-}$  z roztworu jednoskładnikowego na próbce M2 (496 mmol  $\text{PO}_4^{3-}$ /kg), przewyższającą tę na próbce M3 (378 mmol  $\text{PO}_4^{3-}$ /kg). Na materiale nie modyfikowanym zaadsorbowało się maksymalnie 249 mmol  $\text{PO}_4^{3-}$ /kg (rys. 3).

### Sorpcja z roztworów trójskładnikowych

Przy sorpcji z roztworu trójskładnikowego jon  $\text{NH}_4^+$  jest usuwany przede wszystkim przy zastosowaniu materiału reprezentowanego przez próbkę M3 (796 mmol  $\text{NH}_4^+$ /kg). Z kolei próbka odpowiadająca materiałowi M2 zaadsorbowała 770 mmol  $\text{NH}_4^+$ /kg. Najgorszym sorbentem okazał się metakaolin (M), który zaadsorbował jon amonowy w ilości 322 mmol  $\text{NH}_4^+$ /kg (rys. 4). Modyfikacja materiału M wpłynęła korzystnie na wielkość sorpcji  $\text{NH}_4^+$  z roztworu trójskładnikowego, wartości sorpcji dla materiałów M2 i M3 były ponad dwa razy większe w porównaniu z materiałem przed modyfikacją (rys. 4).

Maksymalna wartość sorpcji  $\text{NO}_3^-$  z roztworu trójskładnikowego wynosi: 99 mmol  $\text{NO}_3^-$ /kg dla próbki M2; 74 mmol  $\text{NO}_3^-$ /kg dla próbki M3 oraz 73 mmol  $\text{NO}_3^-$ /kg dla próbki M (rys. 5). Modyfikacja materiału M nie spowodowała znaczącej poprawy wartości sorpcji  $\text{NO}_3^-$  z roztworu trójskładnikowego (rys. 5).

**Tabela 4.** Średnie pH w roztworach jednoskładnikowych po procesie sorpcji statycznej

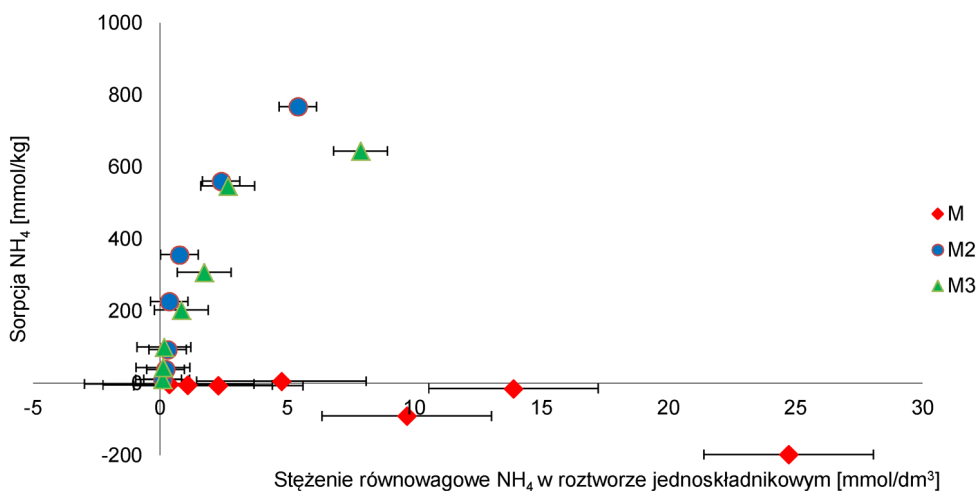
**Table 4.** The average pH of the single-component solutions after static sorption

Stężenie, mmol/dm <sup>3</sup>	$\text{NH}_4^+$			$\text{NO}_3^-$			$\text{PO}_4^{3-}$		
	M	M2	M3	M	M2	M3	M	M2	M3
0,3	6,94	9,03	9,45	6,92	9,68	10,23	7,91	9,12	9,78
0,8	6,83	8,93	9,37	6,78	9,43	10,43	7,47	9,01	9,70
1,7	6,67	8,86	9,30	6,69	9,34	10,36	7,08	8,69	9,72
3,4	6,49	8,64	9,20	6,59	8,89	10,31	7,03	8,64	9,45
6,7	6,45	8,53	9,03	6,36	8,58	10,26	6,82	8,46	9,10
10,0	6,28	8,38	8,93	6,23	8,36	10,25	6,52	8,21	8,62
16,7	6,33	8,21	8,75	6,17	8,22	10,21	6,60	8,31	8,83

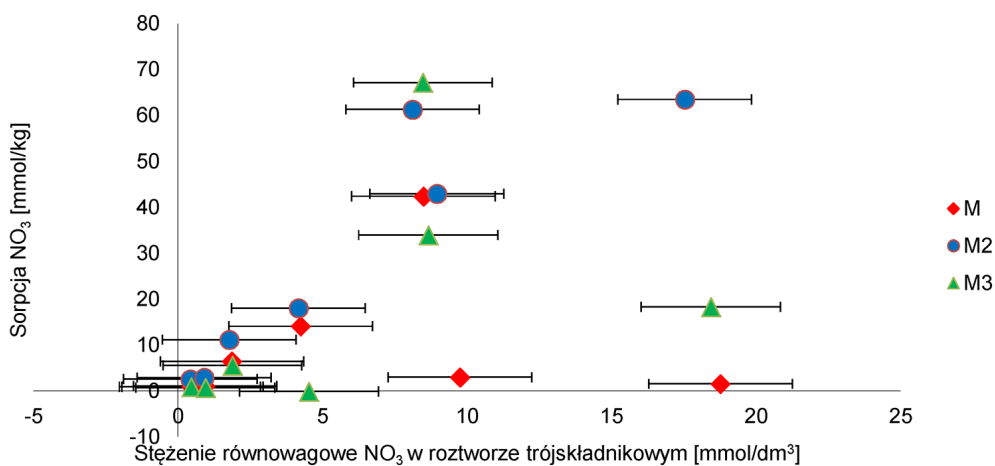
**Tabela 5.** Średnie pH w roztworze trójskładnikowym po procesie sorpcji statycznej

**Table 5.** The average pH of the ternary solutions after static sorption

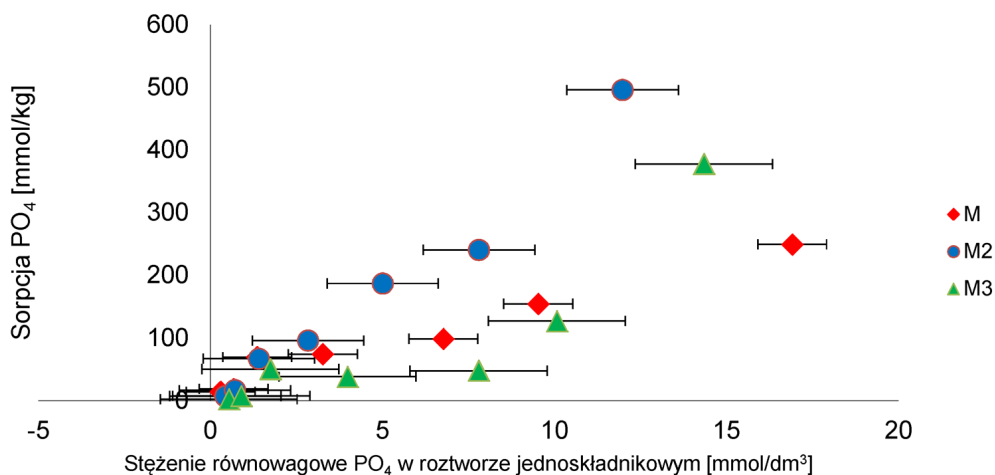
Stężenie, mmol/dm <sup>3</sup>	$\text{NH}_4^+, \text{NO}_3^-, \text{PO}_4^{3-}$		
	M	M2	M3
0,9	6,62	9,05	10,51
2,4	6,50	8,55	10,21
5,1	6,28	8,22	8,99
10,2	6,09	8,03	8,60
20,1	5,96	7,80	8,23
30,0	5,86	7,66	7,95
50,1	5,75	7,52	7,68



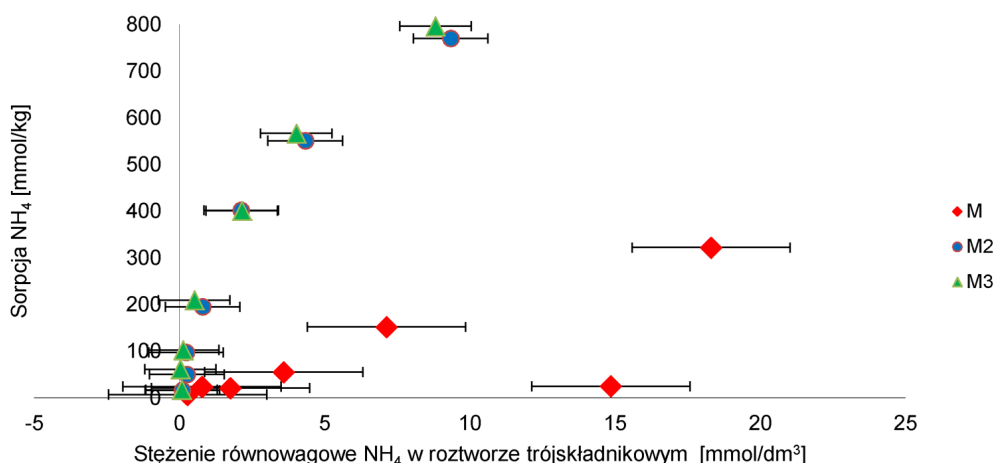
Rys. 1. Wpływ stężenia na wielkość sorpcji  $\text{NH}_4$  z roztworu jednoskładnikowego  
 Fig. 1. Influence of the concentration on the size of the  $\text{NH}_4$  sorption from single-component solution



Rys. 2. Wpływ stężenia na wielkość sorpcji  $\text{NO}_3$  z roztworu jednoskładnikowego  
 Fig. 2. Influence of the concentration on the size of the  $\text{NO}_3$  sorption from single-component solution



Rys. 3. Wpływ stężenia na wielkość sorpcji  $\text{PO}_4$  z roztworu jednoskładnikowego  
 Fig. 3. Influence of the concentration on the size of the  $\text{PO}_4$  sorption from single-component solution



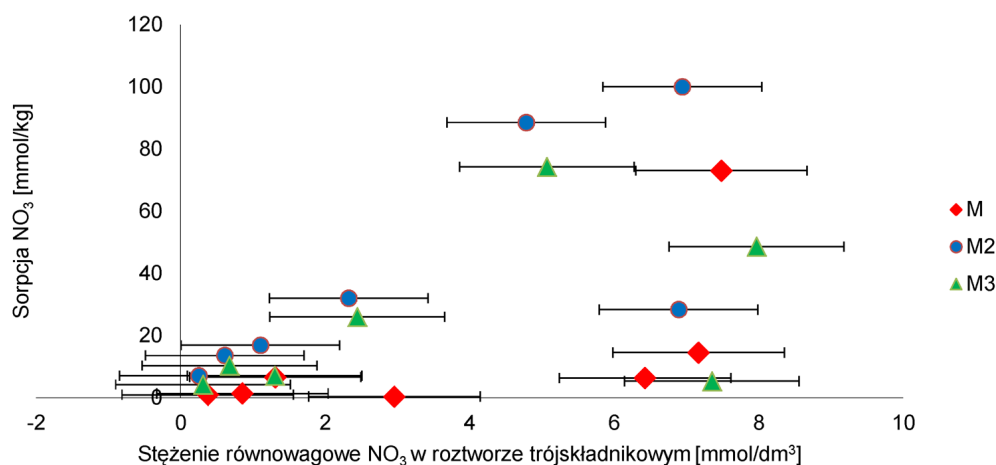
Rys. 4. Wpływ stężenia na wielkość sorpcji NH<sub>4</sub> z roztworu trójskładnikowego  
 Fig. 4. Influence of the concentration on the size of the NH<sub>4</sub> sorption from ternary solution

Dla próbki M2 maksymalna wartość sorpcji PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> z roztworu trójskładnikowego wynosi: 711 mmol PO<sub>4</sub>/kg; dla próbki M3 jest to wartość równa 583 mmol PO<sub>4</sub>/kg, a dla próbki M obliczono, że jest to: 399 mmol PO<sub>4</sub>/kg M (rys. 6). Modyfikacja materiału M wpłynęła korzystnie na wielkość sorpcji PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> z roztworu trójskładnikowego, wartość sorpcji dla materiału M2 jest około 1,8 razy większa w porównaniu z materiałem przed modyfikacją a dla materiału M3 jest to wartość około 1,5 razy większa.

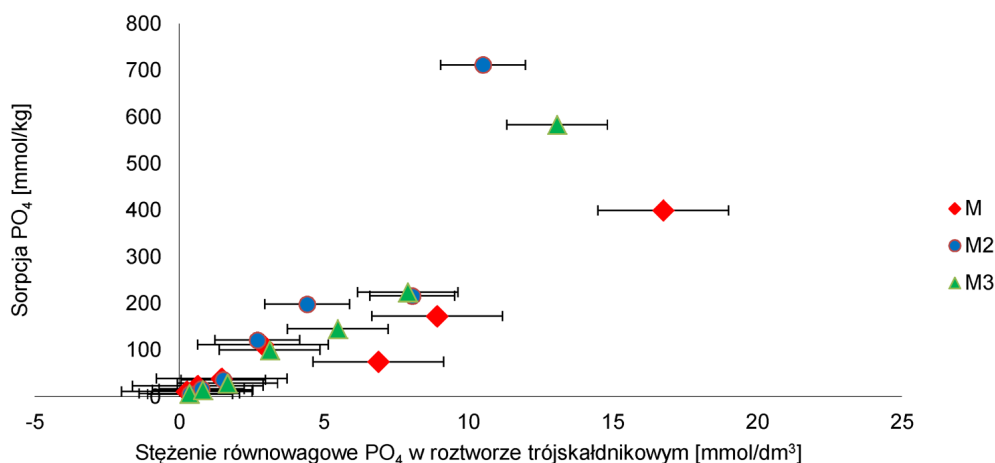
**PODSUMOWANIE**

Modyfikacja 3 M-owym roztworem NaOH materiału M wpłynęła korzystnie na poprawę

zdolności sorpcyjnych związków biogennych takich jak: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. W obu rozpatrywanych przypadkach sorpcji z roztworów jedno- i trójskładnikowych najlepsze wyniki sorpcji osiągnięto w przypadku NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (767 mmol NH<sub>4</sub>/kg, roztwór jednoskładnikowy, M2; 796 NH<sub>4</sub> mmol/kg, roztwór trójskładnikowy, M3), dobre wyniki uzyskano także dla PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (495 mmol PO<sub>4</sub>/kg, roztwór jednoskładnikowy, M2; 711 PO<sub>4</sub> mmol/kg, roztwór trójskładnikowy, M2), a z najmniejszą skutecznością sorbowany był NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (67 mmol NO<sub>3</sub>/kg, roztwór jednoskładnikowy, M3; 99 mmol NO<sub>3</sub>/kg, roztwór trójskładnikowy, M2). Kolejność uszeregowania skuteczności sorpcji związków biogennych z roztworów jedno- i trójskładnikowych to: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.



Rys. 5. Wpływ stężenia na wielkość sorpcji NO<sub>3</sub> z roztworu trójskładnikowego  
 Fig. 5. Influence of the concentration on the size of the NO<sub>3</sub> sorption from ternary solution



Rys. 6. Wpływ stężenia na wielkość sorpcji PO<sub>4</sub> z roztworu trójskładnikowego

Fig. 6. Influence of the concentration on the size of the PO<sub>4</sub> sorption from ternary solution

## Podziękowania

Praca została sfinansowana ze środków przyznanych na badania statutowe w ramach zadania: Ś-1/201/2016/DS.

## LITERATURA

- Alshameri A., Ibrahimd A., Assabri A. M., Lei X., Wang H., Yan Ch.: The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite: Modification, ion exchange mechanism, and thermodynamics. *Powder Technology*, 2014, 258, 20–31.
- Armbruster T., Gunter M.E., Bish D.L., Ming D.W.: *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*. Mineralogy Society of America Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2001, 45, 1–67.
- Baerlocher Ch., McCusker L.B., Olson D.H.: *Atlas of Zeolite Framework Types*. Elsevier, Amsterdam. 2007.
- Booker N.A., Cooney E.L., Priestly A.J.: Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite. *Water Science and Technology*, 1996, 34(9), 17–24.
- Ciambelli P., Corbo P., Porcelli C., Rimoli A.: Ammonia removal from wastewater by natural zeolites. Ammonium ion exchange properties of an Italian philipsite tuff. *Zeolites*, 1985, 5, 184–187.
- Ghobarkar H., Guth U., Schaef O.: Zeolites-from kitchen to space. *Progress in Solid State Chemistry*, 1999, 27, 2–4, 29–73.
- Gładysz-Płaska A., Kowalska-Ternes M., Majdan M.: Adsorpcja jonów toksycznych metali na zeolitech. *Przemysł Chemiczny*, 2000, t. 79, nr 9, 298–301.
- Grela A., Bajda T., Mikuła J.: Skład mineralny i właściwości teksturalne zeolitów z metakaolinu. *Przemysł Chemiczny*, 2015, T. 94, nr 4, 619–622.
- Guan Q., Hub X., Wua D., Shang X., Ye Ch., Kong H.: Phosphate removal in marine electrolytes by zeolite synthesized from coal fly ash. *Fuel*, 2009, 88, 1643–1649.
- Guaya D., Valderrama C., Farran A., Armijos Ch., Cortina J.L.: Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 271, 204–213.
- Handke M.: *Krystalochemia krzemianów*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 2008.
- Kayabali K., Kezer H.: Testing the ability of bentonite-amended natural zeolite (clinoptilolite) to remove heavy metals from liquid waste. *Environmental Geology*, 1998, 34: 95–102.
- Kłapyta Z., Mecki A., Krzyżanowski A., Bajda T.: Sorption properties of smectite – clinoptilolite shales of the Outer Flysch Carpathians (Poland). *European Clay Group Association, Euroclay'99*, Krakow, 5–9 September 1999, 102.
- Kwakye-Awuah B., Labik L.K., Nkrumah I., Williams C.: Removal of ammonium ions by laboratory-synthesized zeolite linde type A adsorption from water samples affected by mining activities in Ghana. *Journal of Water and Health* (1), 2014, 151–160.
- Kyzioł-Komosińska J., Rosik-Dulewska C., Franus M., Antoszczyszyn-Szpicca P., Czupioł J., Krzyżewska I.: Sorption Capacities of Natural and Synthetic Zeolites for Cu(II). *Polish Journal of Environmental Studies*, 2015, 3(24), 1111–1123.
- Marczenko Z., Balcerzak M.: Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. Wydawnic-



- two Naukowe PWN, Warszawa 1998, 526.
18. Matusik J.: Arsenate, orthophosphate, sulfate, and nitrate sorption equilibria and kinetics for halloysite and kaolinites with an induced positive charge. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 246, 244–253.
  19. Opaliński S., Korczyński M., Kołacz R., Dobrzański Z., Żmuda K.: Zastosowanie wybranych glinokrzemianów jako adsorbentów amoniaku. *Przemysł Chemiczny*, 2009, 5, 540–543.
  20. Rondón W., Freire D., de Benzo Z., Sifontes A. B., González Y., Valero M., Brito J.L.: Application of 3A Zeolite Prepared from Venezuelan Kaolin for Removal of Pb (II) from Wastewater and Its Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 4, 584–593.
  21. Weitkamp J.: Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, 2000, 131, 175–188.
  22. Zhao Y., Zhang B., Zhang X., Wang J., Liu J., Chen R.: Preparation of highly ordered cubic NaA zeolite from halloysite mineral for adsorption of ammonium ions. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1–3), 658–64.