

Streszczenie Pracy Doktorskiej

MODYFIKOWANE ZEOLITY W PROCESIE OCZYSZCZANIA WODNYCH ROZTWORÓW

Promotor:

Prof. dr hab. inż. Anna M. ANIELAK

Recenzent:

Prof. dr hab. inż. Maria TOMASZEWSKA

Recenzent:

Dr hab. Wojciech BALCERZAK, prof. PK

KRAKÓW, 12.09.2019 r.

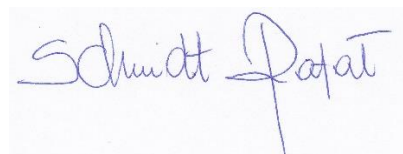
Streszczenie

Zanieczyszczenie wód powierzchniowych i podziemnych może być pochodzenia naturalnego oraz antropogenicznego. Zakres i rodzaj zanieczyszczeń zależy od wielu czynników. Zarówno wody powierzchniowe jak i podziemne mogą zawierać podwyższone zawartości metali, takich jak żelazo, mangan, ołów, kadm, chrom, nikiel, miedź czy arsen. Dlatego poszukiwane są nowe metody ich oczyszczania. Przy czym ważne jest aby były one tanie, proste i ekologicznie uzasadnione. Do uzdatniania wód podziemnych powszechnie stosowanym procesem jest filtracja. Ponieważ wody podziemne charakteryzują warunki beztlenowe, substancje w nich zawarte występują w formie zredukowanej. Do powszechnie usuwanych zanieczyszczeń z wód podziemnych należą Fe(II) i Mn(II), ale również w wodach mogą być jony As, Cr, Pb i inne. Stosowane obecnie systemy oczyszczania wód na stacjach uzdatniania są niewystarczające. W szczególności w procesie usuwania arsenu, chromu, ołowiu i kadmu. Rozprawa naukowa dotyczy usuwania z wody, na zeolicie modyfikowanym manganem wybranych metali, takich jak: Pb, As, Ni, Cd, Cr, Cu, Mn. Zeolity są dobrym materiałem do otrzymywania katalizatorów stosowanych w katalizie heterogenicznej. Jedną z metod otrzymywania katalizatora heterogenicznego jest manganowanie rozwiniętej powierzchni. Zastosowanie modyfikowanych zeolitów jako katalizatora pozwala na wykorzystanie wyjątkowych cech tych minerałów, które oprócz właściwości katalitycznych wykazują również dużą pojemność adsorpcyjno-wymienną oraz sita molekularnego. Metoda ta nie stanowi novum w inżynierii środowiska, ponieważ stosowana jest do otrzymywania materiałów aktywnych, takich jak Pourolite, Mandix, Birm zbliżonych swoimi właściwościami do rud manganowych. Wymienione masy i rudy stosowane są do uzdatniania wód podziemnych, głównie do usuwania Mn i Fe. Celem dysertacji było przebadanie możliwości usuwania na katalizatorze stałym, manganowym nie tylko Mn i Fe, ale również innych metali np. ołowiu, kadmu, chromu, miedzi, niklu oraz arsenu. Wyjaśnienie mechanizmów towarzyszących procesowi usuwania, tak aby można było wykorzystać wyniki badań na rzeczywistych roztworach (wody podziemne, przemysłowe), również w skali przemysłowej. Przedstawione w pracy wyniki badań usuwania metali na zeolicie modyfikowanym Mn wykazały jego szczególne właściwości.

Na podstawie obszernego przeglądu literatury wykazano pewną niezgodność dotyczącą mechanizmu usuwania metali na modyfikowanych zeolitach. W pracy przedstawiono badania z zastosowaniem dwóch zeolitów, w formie wodorowej i w formie manganowej (modyfikowany jonami manganu), traktując zeolit H jako poziom odniesienia. W pierwszej części dysertacji przeprowadzono analizę porównawczą otrzymanych wyników badań dla zeolitów, przebadano ich właściwości fizyczne, takie jak rozmywalność (ubytek masy), wypłukiwanie jonów, ich potencjał dzeta, analizę granulometryczną oraz skład chemiczny. Następnie przedstawiono badania procesowe, w których czynnikami niezależnymi były: pH roztworu (cały zakres zmian wartości pH), czas adsorpcji (od 0 do 1400 min), dawka zeolitu (od 0 do 400 g/L), stężenie roztworu (od 5 do 100 mg/L), skład roztworu (roztwór jedno- lub

wieloskładnikowy), rodzaj metalu (Pb, As, Ni, Cd, Cr, Cu, Mn). Czynnikiemami wynikowymi było stężenie usuwanego (roztwór monoskładnikowy) lub usuwanych (roztwór wieloskładnikowy) metali w próbkach sączonych i nie sączonych. W celu zinterpretowania zachodzących zmian adsorpcji przebadano wartości potencjału dzeta i wielkości cząsteczek hydroksokompleksów metali oraz za pomocą specjalistycznego oprogramowania określono rodzaje i ilości występujących hydroksokompleksów badanych metali przy określonym ich stężeniu w funkcji pH roztworu (przy założeniu występowania równowagi jonowej). Na podstawie otrzymanych zależności przedstawiono analizę statystyczną otrzymanych wyników badań metodą analizy wariancji jednoczynnikowej Anova i analizy podobieństwa (twarze Chernoffa i analiza skupień).

Na podstawie uzyskanych wyników badań przedstawiono dla zeolitów szeregi powinowactwa do usuwanych jonów wg intensywności adsorpcji, pojemności sorpcyjnej, powinowactwa do adsorbentu. Badania wykazały, że równoległe z procesem adsorpcji zachodzi chemiczne strącanie, co było możliwe do wyjaśnienia tylko w warunkach statycznych. Wykazano również, że wyznaczona wartość potencjału dzeta powstających hydroksokompleksów i akwakompleksów w dużym stopniu umożliwia opisanie procesu adsorpcji. Na podstawie badań stwierdzono, że ważnym czynnikiem w usuwaniu As i Cr są właściwości katalityczne zeolitu Mn oraz pH roztworu. Wpływ odczynu jest związany z rodzajem powstających hydroksokompleksów metali. Interpretacja wyników badań jest poparta licznymi reakcjami chemicznymi. W pracy przedstawiono również wzajemny wpływ metali na ich proces adsorpcji z roztworu wieloskładnikowego. Przedstawione w dysertacji badania mogą być wykorzystane w praktyce do projektowania złóż filtracyjnych z masami aktywnymi stosowanymi w procesie oczyszczania wody podziemnej o podwyższonej zawartości metali. Zeolit modyfikowany Mn może być wykorzystany do usuwania metali również w przypadku oczyszczania ścieków o charakterze przemysłowym o podwyższonej zawartości metali, nawet do 100 mg/L. Wyniki badań wykazały, że w zależności od rodzaju usuwanego kationu, zachodzi adsorpcja fizyczna, kataliza heterogeniczna lub strącanie osadu.

Handwritten signature in blue ink, reading "Schmidt Patat".