

**Eleonora SOĆO, Jan KALEMBKIEWICZ**

Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny  
Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej  
al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów  
e-mail: eleonora@prz.edu.pl

## **Wpływ modyfikacji chemicznej lotnego popiołu węglowego na adsorpcję jonów ołowiu(II) w obecności jonów kadmu(II) w układzie jedno- i dwuskładnikowym**

Celem badań było określenie wpływu modyfikacji chemicznej odpadowego lotnego popiołu węglowego (FA) za pomocą roztworów  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  ( $\text{AcNH}_4$ ),  $\text{NaOH}$  oraz dietyloditiokarbaminianu sodu ( $\text{NaDDTC}$ ) na adsorpcję jonów ołowiu(II) w obecności jonów kadmu(II) w układzie jedno- i dwuskładnikowym. Analizowano modele izoterm adsorpcji w układzie jednoskładnikowym, m.in.: Freundlicha, Langmuira, Redlicha-Petersona, Jovanovića, Fumkina-Fowlera-Guggenheima, Fowlera-Guggenheima-Jovanovića-Freundlicha oraz Halseya, a także w układzie dwuskładnikowym za pomocą rozszerzonego modelu Langmuira, Langmuira-Freundlicha oraz Jaina-Snoeyinka. W testach laboratoryjnych badano równowagę oraz kinetykę adsorpcji. Adsorpcję jonów  $\text{Pb(II)}$  i  $\text{Cd(II)}$  w układzie jednoskładnikowym za pomocą FA, FA-NaOH i FA- $\text{AcNH}_4$  dobrze opisuje model Langmuira oraz Redlicha-Petersona. Najwyższą wartość maksymalnej pojemności adsorpcyjnej uzyskano w przypadku FA-NaOH, która wynosiła  $220 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m. oraz  $55 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m. odpowiednio dla jonów  $\text{Pb(II)}$  i  $\text{Cd(II)}$ . Badania wykazały, że FA-NaOH posiadają większą selektywność względem jonów  $\text{Pb(II)}$  niż względem jonów  $\text{Cd(II)}$ , co jest związane z wielkością promienia uwodnionego jonu metalu i wartością pierwszej stałej równowagi reakcji hydrolizy. Otrzymane dane kinetyczne adsorpcji zostały dobrze wyrażone za pomocą pseudo-drugiego rzędu ( $R^2 = 0,998$ ), natomiast wykazały bardzo słabe dopasowanie do modelu pseudo-pierwszego rzędu ( $R^2 < 0,8$ ). Przeanalizowano model Elovicha oraz model sorpcji wewnątrzziarnowej, który wykazał, że proces sorpcji jonów  $\text{Pb(II)}$  i  $\text{Cd(II)}$  jest kontrolowany przez dyfuzyjną warstwę graniczną oraz dyfuzję wewnątrz porów.

**Słowa kluczowe:** lotny popiół węglowy, metale ciężkie, adsorpcja, izotermy, kinetyka

### **Wstęp**

Adsorpcja jest prawdopodobnie jednym z najbardziej atrakcyjnych i efektywnych procesów rozdziału, a tym samym jest powszechnie używana w przemyśle ze względu na prostotę i skuteczność zastosowania [1-5]. Pomimo że komercyjny węgiel aktywny posiada dużą powierzchnię właściwą, porowatą postać i wysoką zdolność adsorpcyjną względem metali ciężkich ze ścieków przemysłowych, nie jest obecnie zalecany jako adsorbent ze względu na wysokie koszty eksploatacji. Na tej podstawie istnieje rosnące zapotrzebowanie na znalezienie taniego i wydaj-

nego adsorbentu do usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych [6, 7]. Dlatego też bardzo ważne są badania właściwości nowych materiałów adsorbencyjnych w celu zastąpienia nieekonomicznego węgla aktywnego.

Wzrastające zapotrzebowanie na energię cieplną doprowadziło do zwiększenia wykorzystania węgla, co w następstwie przyczyniło się do produkcji dużych ilości popiołu lotnego jako produktu odpadowego [8]. W świetle rosnącej ilości składowanego popiołu lotnego pojawiają się przed badaczami główne wyzwania łączące się z rozwiązaniem różnych problemów środowiskowych, które powstają z powodu niewykorzystanej nadwyżki ilości popiołu lotnego [6]. Pomimo zastosowania znacznej części popiołu lotnego w branży konstrukcji budowlanych lub agrotechnicznej, wciąż istnieje duża część niezagospodarowanego odpadu składowanego w postaci hałd, które oddziałują bezpośrednio na środowisko. Tego typu zagospodarowanie odpadu jest nieekonomiczne, ponadto gromadzone zwałowiska po wysuszeniu wykazują silne pylenie oraz emisje rozpuszczalnych składników do wód gruntowych, powodując szkody w biosferze. Mają one bezpośredni, niekorzystny wpływ na rośliny, obniżając intensywność asymilacji, a tym samym spowalniając wzrost roślin [9, 10].

Z tego też powodu proces adsorpcji jest atrakcyjną alternatywą wykorzystania lotnego popiołu węglowego w usuwaniu metali ciężkich ze ścieków przemysłowych [11-13]. Popiół lotny jest złożony z minerałów, takich jak: kwarc, mulit, podrzędnie z hematytu i magnetytu, węgla oraz powszechnie z amorficznego glinokrzemianu [14-18]. Tlenki te ze względu na swą budowę mają silne właściwości adsorbencyjne.

Ołów i kadm należą do najbardziej toksycznych metali ciężkich obecnych w środowisku [1]. Zatrucie ołowiem u ludzi powoduje poważne uszkodzenie nerek, układu nerwowego, układu rozrodczego, wątroby oraz mózgu, co w konsekwencji może doprowadzić do śmierci. Częsta ekspozycja na ołów jest przyczyną poronień i śmierci noworodków. Ciągła ekspozycja na zwiększony poziom kadmu powoduje zaburzenia pracy nerek (zespół Fanconiego), degradację kości (choroba itai-itai), nadciśnienie, uszkodzenie wątroby oraz nowotwór krwi [2].

Dlatego też praca ta jest poświęcona uzyskaniu informacji na temat wychwytu jonów metali ciężkich przez modyfikowany chemicznie węglowy popiół lotny, w tym badanie stanu równowagi oraz kinetyki adsorpcji. Cel badań był następujący: po pierwsze, chemiczna modyfikacja popiołu węglowego, określenie skuteczności adsorpcji otrzymanych sorbentów przy zwiększającym się stężeniu jonów metali ciężkich w roztworach wodnych, a po drugie, opis kryteriów oceny adsorpcji w układzie jedno- i dwuskładnikowym.

## 1. Materiały i metodyka badań

Stosowany w badaniach lotny popiół węglowy pochodził ze stacji elektroenergetycznej Rzeszów-Załęże z południowo-wschodniej części Polski (tab. 1 i 2).

Badany popiół stanowił sproszkowaną pozostałość po spalaniu węgla kamiennego w piecu o temperaturze gazu wylotowego 1200°C. Próbkę pierwotnie pobrano na terenie elektrociepłowni z warstwy powierzchniowej ( $h = 0 \div 20$  cm) przyzmy składowej popiołu zgodnie z normą (BN-81/0623/01). Próbkę ogólną popiołu o masie około 5 kg podzielono metodą ćwiartowania na dwie części i jedną z nich doprowadzono do stanu powietrznie suchego w temperaturze otoczenia ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) przez 2 tygodnie. Zhomogenizowany materiał przechowywano w pojemnikach polipropylenowych. Wilgotność popiołu oznaczano w trzech powtórzeniach przez ogrzewanie w temperaturze 110°C do stałej masy. We wszystkich obliczeniach stosowano masę próbki wysuszonej, tj. masę popiołu skorygowaną o zawartość wilgoci.

Modyfikację lotnego popiołu prowadzono w temperaturze wrzenia, działając na cztery próbki popiołu różnymi roztworami z osobna: 2 M  $\text{HNO}_3$ , 1 M  $\text{AcNH}_4$ , 4 M  $\text{NaOH}$  oraz 1 M  $\text{NaDDTC}$  w stosunku wagowym roztworu do lotnego popiołu 10:1. Próbkę adsorbentu i roztworu umieszczono w zestawie zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną. Zawiesinę popiołu mieszano przez 6 godzin w temperaturze 100°C. Po procesie modyfikacji adsorbent zdekantowano i kilkakrotnie przemywano wodą dejonizowaną do uzyskania pH wody, następnie próbkę popiołu suszono w suszarce elektrycznej w temperaturze 110°C do ustalenia stałej masy.

Badania adsorpcji jonów  $\text{Pb(II)}$  i  $\text{Cd(II)}$  na wyjściowym i zmodyfikowanym lotnym popiele przeprowadzono w sposób okresowy, tzn. w danych odstępach czasu badano cyklicznie proces usuwania jonów metali z roztworów wodnych. W celu przeprowadzenia doświadczenia serię 100 ml szklanych kolb stożkowych napełniono 50 ml roztworu jonów metali o różnym stężeniu ( $10 \div 500 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Następnie do każdej kolby dodano 0,5 g wyjściowego-FA/modyfikowanego-FA i poddano mieszaniu aż do osiągnięcia stanu równowagi. Otrzymaną zawiesinę odwirowywano i przesączono, a supernatant poddano oznaczeniu na zawartość jonów  $\text{Pb(II)}$  oraz  $\text{Cd(II)}$ .

Stężenia jonów metali analizowano metodą FAAS. Ilość jonów zaadsorbowanych przez lotny popiół oraz procent adsorpcji obliczono odpowiednio na podstawie następujących wzorów:

$$q = \frac{(C_0 - C_{\text{aq}}) \cdot V_0}{m} \quad (1)$$

$$A = \frac{(C_0 - C_{\text{aq}})}{C_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie  $q$  to zdolność adsorpcji,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $C_0$  i  $C_{\text{aq}}$  to odpowiednio początkowe stężenie jonu metalu w roztworze oraz po adsorpcji w określonym okresie czasu,  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ;  $V$  (litry) jest objętością roztworu; a  $m$  (gramy) to ilość stosowanego suchego adsorbentu.

Tabela 1. Fizykochemiczne właściwości lotnego popiołu węglowego

Table 1. Physical and chemical properties of coal fly ash

Oznaczenie	Wartość	Oznaczenie	Wartość
pH	8,3	Zawartość niemetalu, % (m/m):	
pH <sub>pzc</sub>	7,7	– węgiel	5,76
Gęstość nasypowa, kg·m <sup>-3</sup>	620	– azot	0,00
Zawartość wilgoci, % (m/m)	1,08	– siarka	0,00
Straty przy prażeniu (LOI), % (m/m)	7,50	Zawartość tlenków metali, % (m/m):	
Zawartość części palnych, % (m/m)	9,9	– SiO <sub>2</sub>	50,3
Powierzchnia właściwa, m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	39,3	– Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,6
Całkowita objętość porów, cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	0,171	– Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,13
Średnia wielkość cząstek, Å	28,7	– K <sub>2</sub> O	2,79
		– MgO	1,46
		– CaO	1,30
		– Na <sub>2</sub> O	0,56
		– SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,54

Tabela 2. Właściwości fizyczne i skład chemiczny FA-NaOH

Table 2. Physical properties and chemical composition of FA-NaOH

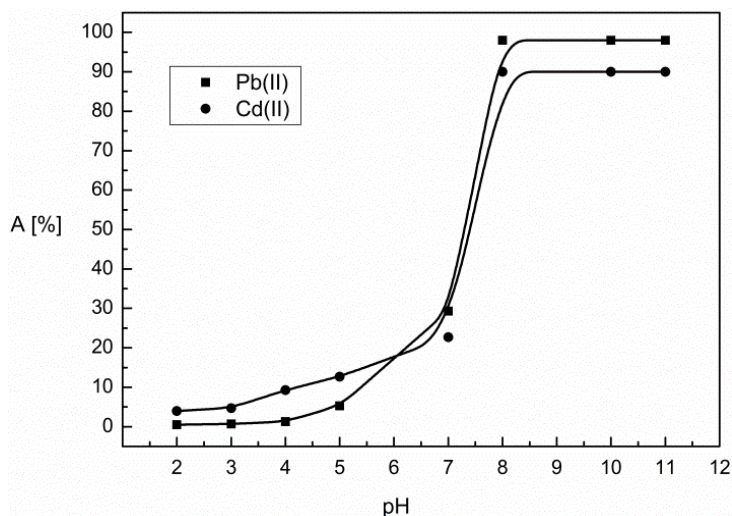
Oznaczenie	Wartość
Powierzchnia właściwa, m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	286,3
Straty przy prażeniu (LOI), % (m/m)	12,8
Zawartość tlenków metali, % (m/m):	
– SiO <sub>2</sub>	41,5
– Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,2
– Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5
– K <sub>2</sub> O	1,3
– MgO	0,8
– CaO	3,4
– Na <sub>2</sub> O	16,2
– SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,42

## 2. Wyniki i dyskusja

### 2.1. Wpływ pH

Jednym z najważniejszych czynników mających wpływ na adsorpcję jonów metali jest pH roztworu. Wartość pH wpływa zarówno na chemię adsorbentu, jak i adsorbentu w roztworze. Wpływ pH na adsorpcję jonów Pb(II) i Cd(II) na FA/FA-modyfikowany badano w zakresie 2-11 przy początkowym stężeniu jonów metali równym 50 mg·l<sup>-1</sup>. Na rysunku 1 zaobserwowano, że skuteczność adsorpcji jonów metali rosła wraz ze zwiększającą się wartością pH roztworu dla dwóch badanych jonów metali. Wpływ pH roztworu na adsorpcję można wyjaśnić przez

rozważenie ładunku powierzchniowego lotnego popiołu węglowego i stopnia specjacji sorbentów. Zrozumienie sorpcji jonów metali z roztworu wodnego za pomocą tlenków wymaga znajomości chemii na granicy faz tlenek/woda. W środowisku kwaśnym powierzchnia adsorbentu, uwodnionego tlenku (MOH), zostanie pokryta całkowicie jonami  $H^+$  ( $MOH + H^+ \rightarrow MOH_2^+$ ). Natomiast przy pH alkalicznym jony wodorotlenkowe reagują z uwodnionym tlenkiem z wytworzeniem produktu deprotonacji ( $MOH + OH^- \rightarrow MO^- + H_2O$ ). Na rysunku można zaobserwować, że w przypadku jonów Pb(II) po osiągnięciu maksymalnej wartości procentu adsorpcji przy wyższych wartościach pH zmniejsza się skuteczność adsorpcji ze względu na tendencję do tworzenia się nierozpuszczalnego  $Pb(OH)_2$ , a następnie przy dalszym wzroście wartości pH tworzy się rozpuszczalny  $Pb(OH)_4^{2-}$ , natomiast w przypadku jonów Cd(II) adsorpcja jest kontynuowana. Przy niższej wartości pH < 3,0 może występować wymywanie metali z lotnego popiołu, na tej podstawie wybrano optymalne pH ok. 9 do adsorpcji jonów Pb(II) i Cd(II) na lotnym popiele węglowym. Równowagowa zdolność adsorpcji FA-NaOH ulega zmianie w przedziale pH 5÷7 (rys. 1) i zmniejsza się przy niskich wartościach pH roztworu. Przy pH = 2 procent adsorpcji (A) uległ zmniejszeniu o 30% w porównaniu z wartością pH równą 7.



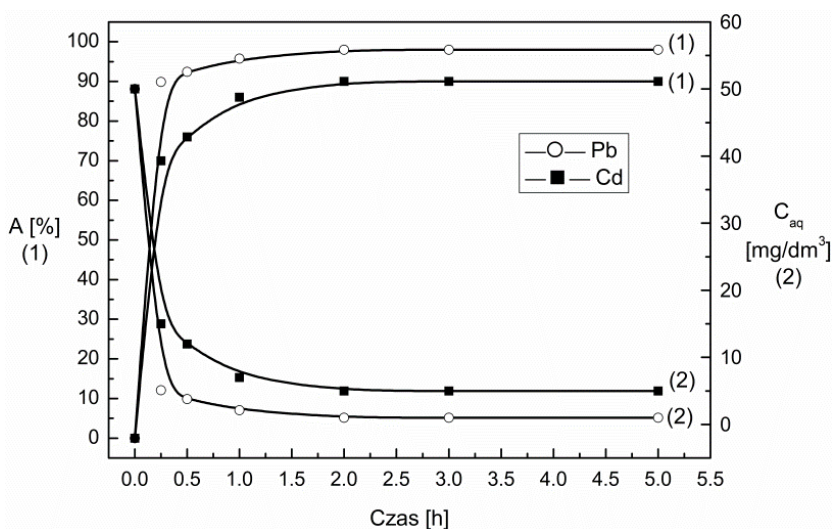
Rys. 1. Wpływ pH roztworu na procent adsorpcji jonów Pb(II) i Cd(II) za pomocą FA-NaOH

Fig. 1. Effect of the solution pH on the percentage of adsorption of Pb(II) and Cd(II) ions by FA-NaOH

## 2.2. Kinetyka adsorpcji jonów metali

Badano wpływ czasu kontaktu na ilość jonów metali pozostających w roztworze po adsorpcji za pomocą lotnego popiołu węglowego przy stężeniu początkowym metalu  $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  w temperaturze pokojowej ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Na rysunku 2 można

zauważyć, że ilość jonów Pb(II) i Cd(II) pozostałych w roztworze po adsorpcji gwałtownie zmniejszyła się wraz z upływem czasu kontaktu do momentu, aż został osiągnięty stan równowagi pomiędzy jonami metali zaadsorbowanymi na powierzchni FA-NaOH a obecnymi w roztworze. Po osiągnięciu stanu równowagi nie wystąpiły znaczne zmiany w stężeniach jonów metali. Adsorpcja postępowała szybko w początkowej fazie i stopniowo uległa zwolnieniu po osiągnięciu stanu równowagi. To zjawisko jest bardzo powszechne ze względu na wysycenie dostępnych aktywnych centrów powierzchniowych. Doświadczenia wykazały, że w ciągu 2 godzin dla obu jonów metali osiągnięto stan równowagi, po którym można oczekiwać, że występuje wysycenie powierzchni adsorbentu. Jednak można zauważyć na rysunku 2, że szybkość adsorpcji jonów Pb(II) na powierzchni FA-NaOH była wyższa niż dla jonów Cd(II).



Rys. 2. Wpływ czasu mieszania na adsorpcję (A) jonów Pb(II) i Cd(II) za pomocą FA-NaOH

Fig. 2. Mixing time dependence on Pb(II) and Cd(II) ions adsorption (A) by FA-NaOH

### 2.3. Modele kinetyczne

W celu zbadania mechanizmu oraz określenia szybkości procesu kontrolującego etap adsorpcji jonów Pb(II) i Cd(II) zastosowano różne modele kinetyczne. Obliczono stałe szybkości procesu, stosując modele kinetyczne pseudo-pierwszego rzędu, pseudo-drugiego rzędu oraz wyznaczono etap kontrolujący szybkość procesu, tzn. dyfuzję wewnątrz cząstek (tab. 3).

Początkowe szybkości adsorpcji dla jonów Pb(II) i Cd(II) obliczono na podstawie stałych szybkości procesu pseudo-drugiego rzędu wynoszące odpowiednio 300 i 237,5  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , wskazując na większą szybkość procesu adsorpcji jonów Pb(II) w porównaniu z jonami Cd(II) na FA-NaOH.

Tabela 3. Stałe modeli kinetycznych oraz współczynniki korelacji liniowej dla badanego układu adsorpcyjnego

Table 3. Kinetic model constants and correlation coefficients for the adsorption systems under study

Model kinetyczny	Parametr	Jony Pb(II)	Jony Cd(II)
pseudo-pierwszego rzędu $\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e$	$R^2$ $k_1, h^{-1}$	0,787 –	0,852 –
pseudo-drugiego rzędu $t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$	$R^2$ $k_2, g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$	0,989 12,0	0,997 9,8
dyfuzji wewnętrzziarnowej $q_t = k'_1 t^{1/2} + b$	$R^2$ $k'_1, mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1/2}$ $b, mg \cdot g^{-1}$	0,995 0,8 4,5	0,992 1,2 2,6
	$R^2$ $k'_2, mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1/2}$	0,932 2,2	0,928 1,3
Elovicha $q_t = 1/\beta \ln t + 1/\beta \ln \alpha \beta$	$R^2$ $\alpha, mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ $\beta, g^{-1} \cdot mg$	0,903 287 0,29	0,924 156 0,15
początkowa szybkość procesu $\alpha = k_2 q_e^2$	$\alpha, mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$	300	237,5
połowiczny czas procesu $t_{1/2} = 1/k_2 q_e$	$t_{1/2}, min$	1,0	1,2

gdzie:  $q_t$  - ilość zaadsorbowanej substancji w czasie  $t$ ,  $mg \cdot g^{-1}$ ;  $q_e$  - zawartość adsorbatu w fazie stałej w stanie równowagi,  $mg \cdot g^{-1}$ ;  $k_1$  - stała szybkości równania kinetycznego pierwszego rzędu,  $h^{-1}$ ;  $k_2$  - stała szybkości równania kinetycznego drugiego rzędu,  $g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$ ;  $k'_1$  - stała szybkości dyfuzji wewnętrzziarnowej,  $mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1/2}$ ;  $b$  - grubość warstwy (filmu),  $mg \cdot g^{-1}$

#### 2.4. Model dyfuzji wewnętrzziarnowej

Model dyfuzji wewnętrzziarnowej wykazuje, że istnieją dwa lub trzy oddzielne etapy procesu sorpcji, czyli zewnętrzna dyfuzja i dyfuzja międzyziarnowa. Nieliniowy przebieg całego procesu adsorpcji wskazuje na wieloetapową adsorpcję jonów Pb(II) i Cd(II) za pomocą FA-NaOH.

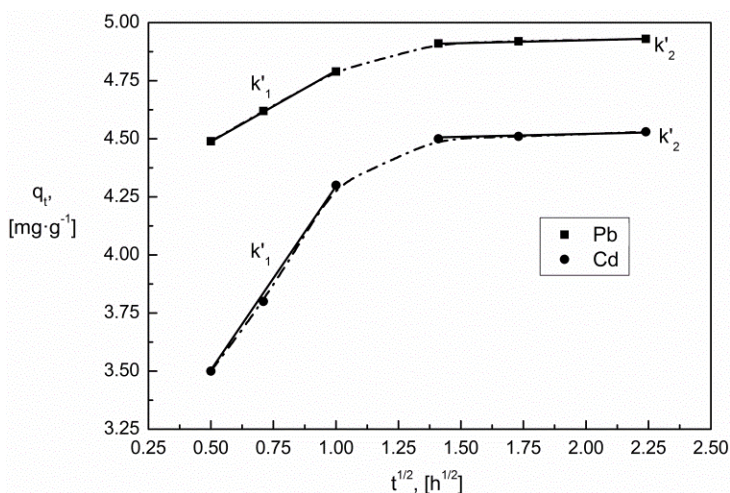
Etap adsorpcji jest na ogół bardzo szybki w przypadku metali ciężkich na porowatych adsorbentach w stosunku do zewnętrznego lub wewnętrznego etapu dyfuzji, a wiadomo, że równowaga adsorpcji może zostać osiągnięta w ciągu kilku minut przy braku dyfuzji wewnętrznej [19]. Całkowita kinetyka procesu adsorpcji jonów Pb(II) i Cd(II) została opisana modelem pseudo-drugiego rzędu. Jednakże nie można było jednoznacznie wyróżnić etapu limitującego szybkość procesu. Etapem limitującym szybkość (najwolniejszy etap procesu) może być warstwa graniczna (film) lub dyfuzja wewnątrz cząstek (porów) powierzchni stałej, substancji rozpuszczonych w roztworze. W przypadku otrzymanych wyników długi czas osiągnięcia równowagi adsorpcji (ok. 2 h) wskazuje, że wewnętrzna dyfuzja może dominować nad ogólną kinetyką adsorpcji.

Aby potwierdzić jednoznaczne informacje o etapie ograniczającym szybkość, na podstawie modelu wewnętrznej dyfuzji posłużono się założeniami Webera i Morrisa [19]. Model ten przedstawia następujący wzór:

$$q_t = k'_i t^{1/2} + b \quad (3)$$

gdzie  $q_t$ ,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , to zdolność adsorpcji w dowolnym czasie  $t$ ,  $k'_i$ ,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2}$ , jest stałą szybkości dyfuzji wewnątrz cząstek oraz  $b$ ,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , to grubość (miąższość) warstwy. Im większa wartość  $b$ , tym większy będzie wpływ warstwy granicznej na proces adsorpcji. Jeśli czynnikiem limitującym szybkość procesu będzie dyfuzja wewnątrz cząstek, to wówczas zależność  $q_t$  funkcji pierwiastka kwadratowego z czasu  $t^{1/2}$  powinna być prostą o współczynniku nachylenia  $k'_i$  oraz przechodzącą przez początek układu współrzędnych, tzn.  $b = 0$ . Odchylenie od liniowości wyraźnie wskazuje, że czynnikiem ograniczającym szybkość reakcji może być warstwa graniczna (film) kontrolowana przez proces dyfuzji.

W wyniku liniowej ekstrapolacji pierwszej części przebiegu prostej i przecięcia jej z osią rzędnych  $y$  otrzymano wielkość, która odpowiada dyfuzyjnej warstwie granicznej adsorpcji lub grubości filmu, natomiast druga liniowa część dotyczy dyfuzji wewnątrz porów. Wartości  $k_{i1}$ ,  $k_{i2}$  oraz  $b$  zostały obliczone z nachylenia każdej prostej. Wartości tych parametrów podano w tabeli 3. Jeżeli wartość  $k_{i1}$  jest o sto razy większa niż  $k_{i2}$ , to świadczy, że proces adsorpcji kontrolowany jest przez dyfuzyjną warstwę graniczną (film). Wartość parametru  $b$  dla jonów Pb(II) jest większa w porównaniu z jonami Cd(II), co wskazuje na większy efekt warstwy granicznej w procesie adsorpcji jonów Pb(II). Przebieg zależności wieloliniowej  $q_t$  względem  $t^{1/2}$  przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Model dyfuzji międzyziarnowej adsorpcji jonów Pb(II) i Cd(II) za pomocą FA-NaOH

Fig. 3. Intra-particle diffusion model of Pb(II) and Cd(II) ions adsorption by FA-NaOH



Na podstawie rysunku 3 można zaobserwować, że istnieją dwa lub nawet trzy odrębne etapy adsorpcji obu jonów. Ostry liniowy przebieg pierwszej części procesu jest związany z dyfuzyjną warstwą graniczną (filmem), tak zwaną zewnętrzną dyfuzją, zewnętrzną adsorpcją powierzchniową lub zewnętrznym efektem przenikania masy. Drugi etap opisuje stopniową adsorpcję, dyfuzję powierzchniową i adsorpcję na powierzchni porów, natomiast za trzecią zależność liniową odpowiada dyfuzja do wnętrza porów, która przedstawia końcowy etap stanu równowagi, gdzie adsorpcja staje się bardzo wolna, stabilna i przyjmuje maksymalną wartość [20].

## 2.5. Model Elovicha

W celu lepszego opisu procesu chemisorpcji na powierzchni heterogenicznej zastosowano równanie Elovicha [21]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln t + \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta \quad (4)$$

gdzie  $\alpha$  jest początkową szybkością adsorpcji,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $\beta$  jest podobne do stopnia pokrycia powierzchni i energii aktywacji dla chemisorpcji,  $\text{g}^{-1} \cdot \text{mg}$ . Zależność  $q_t$  względem  $\ln t$  posiada przebieg liniowy o kącie nachylenia  $\frac{1}{\beta}$  i przecięciu z osią rzędnych  $\frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta$ . Wysokie wartości  $R^2$  wskazują znacząco, że na szybkość adsorpcji ma wpływ proces chemisorpcji (tab. 3). Jednak dane doświadczalne ponownie wykazały lepszą zgodność z modelem kinetycznym pseudo-drugiego rzędu.

## 2.6. Modele izoterm adsorpcji w układzie jednoskładnikowym

Izotermi określają równowagę pomiędzy stężeniem adsorbentu w fazie stałej i jego stężeniem w fazie ciekłej. Na podstawie przebiegu izoterm można uzyskać informację na temat maksymalnej zdolności adsorpcji. Ponadto dostarczają informacji na temat mocy sorbentu lub wymaganej ilości do usunięcia jednostkowej masy zanieczyszczeń w badanych warunkach [5, 12]. Dane doświadczalne zostały poddane opracowaniu za pomocą różnych modeli izoterm adsorpcji w układzie ciało stałe-ciecz (tab. 4).

Bezwymiarowy parametr  $n$  równania Freundlicha umożliwia określenie intensywności adsorpcji. Jego wartości obliczone na podstawie badań statycznych znajdowały się w przedziale  $1 < n < 10$ , co potwierdza, że proces adsorpcji badanych jonów na modyfikowanym lotnym popiele jest wydajny. Odwrotność parametru  $n$  informuje o stopniu różnorodności miejsc sorpcji na powierzchni sorbentu i przyjmuje wartości  $0 < 1/n < 1$ . Wartości te w kolejnych eksperymentach wynosiły 0,43 i 0,32. Na ich podstawie można założyć znaczną jednorodność powierzchni modyfikowanego lotnego popiołu roztworem NaOH, ponieważ odwrotność parametru  $n$  jest bliższa zeru niż jedności.

Tabela 4. Wartości parametrów izoterm adsorpcji jonów Pb(II) i Cd(II) za pomocą FA-NaOH w układzie jednoskładnikowym

Table 4. The values of isotherm adsorption parameters for Pb(II) and Cd(II) ions by FA-NaOH in single-component system

Izoterma	Parametr	Jony Pb(II)	Jony Cd(II)
Freundlicha $q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\frac{K_F}{(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})/(\text{mg}\cdot\text{l}^{-1})^{1/n}}$	9,62	1,37
	n	3,15	2,32
	R <sup>2</sup>	0,951	0,985
Langmuira $q_e = q_\infty \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{K_L}{\text{l}\cdot\text{mg}^{-1}}$	$4,5\cdot 10^{-2}$	$1,0\cdot 10^{-3}$
	$\frac{q_\infty}{\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}}$	215,1	110,2
	R <sup>2</sup>	0,974	0,983
Redlicha-Petersona $q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta}$	$\frac{K_R}{\text{l}\cdot\text{g}^{-1}}$	5,64	2,79
	$\frac{a_R}{(\text{l}\cdot\text{mg}^{-1})^\beta}$	0,21	0,13
	β	0,849	0,731
	R <sup>2</sup>	0,997	0,993
Jovanoviča $q_e = q_\infty (1 - e^{-K_J C_e})$	$\frac{K_J}{\text{l}\cdot\text{mg}^{-1}}$	$4,9\cdot 10^{-2}$	$1,8\cdot 10^{-2}$
	$\frac{q_\infty}{\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}}$	79,8	52,3
	R <sup>2</sup>	0,924	0,899
Fumkina-Fowlera-Guggenheima $q_e = q_\infty \frac{K_{FFG} C_e e^{\frac{\alpha q_s}{q_\infty}}}{1 + K_{FFG} C_e e^{\frac{\alpha q_s}{q_\infty}}}$	$\frac{q_\infty}{\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}}$	215,5	136,5
	$\frac{K_{FFG}}{\text{l}\cdot\text{mg}^{-1}}$	$4,6\cdot 10^{-2}$	$2,2\cdot 10^{-2}$
	α	0,1	0,09
	R <sup>2</sup>	0,964	0,972
Fowlera-Guggenheima-Jovanoviča-Freundlicha $q_e = q_\infty (1 - e^{-(K_C C_e (\frac{\alpha q_s}{q_\infty})^{1/n})})$	$\frac{q_\infty}{\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}}$	158,4	96,5
	$\frac{K_{FGJF}}{\text{l}\cdot\text{g}^{-1}}$	5,8	3,5
	α	0,22	0,18
	n	9,7	7,6
	R <sup>2</sup>	0,811	0,766
Halseya $q_e = (K_h C_e)^{1/n}$	$\frac{K_h}{(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})^{1/n}/(\text{mg}\cdot\text{l}^{-1})}$	$2,9\cdot 10^{-2}$	$8,9\cdot 10^{-3}$
	n	0,23	0,18
	R <sup>2</sup>	0,442	0,369

gdzie:  $C_e$  - stężenie równowagowe,  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ;  $q_e$  - zawartość adsorbentu w fazie stałej,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $q_\infty$  - maksymalne obsadzenie centrów aktywnych w fazie stałej adsorbentem,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $K_i$ ,  $a_R$ ,  $n$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  - stałe badanych izoterm adsorpcji

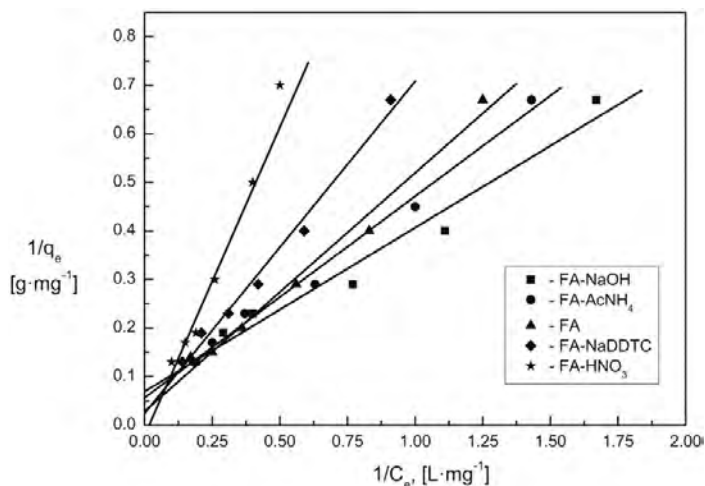
Parametry Langmuira i Freundlicha obliczone na podstawie współczynnika kierunkowego oraz wyrazu wolnego przedstawiono w tabeli 4. Na podstawie danych stwierdzono, że wartości doświadczalne wyrażone modelem izotermi Redlicha-Petersona oraz Langmuira o wysokiej wartości współczynnika regresji liniowej opisują adsorpcję monowarstwową.

W celu sprawdzenia poprawności zastosowania izotermi wg modelu Langmuira (rys. 4) można wyrazić słuszność, obliczając współczynnik rozdziału  $R_L$  (parametr równowagi):

$$R_L = \frac{1}{1 + a_L C_0} \quad (5)$$

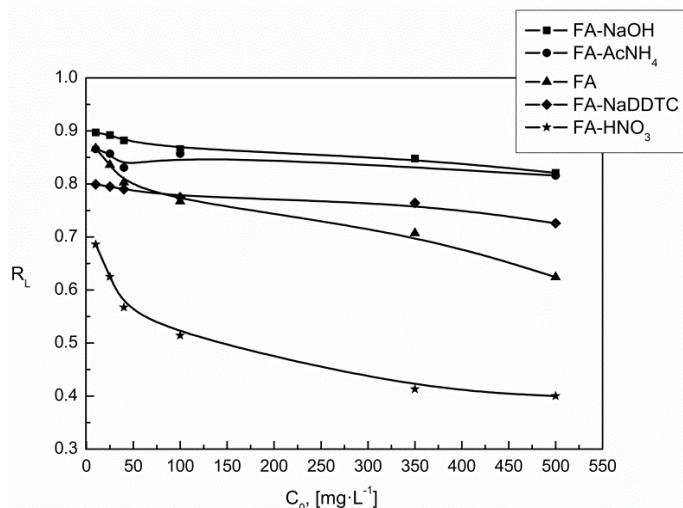
$$a_L = \frac{K_L}{q_\infty} \quad (6)$$

Wartość tego parametru może być wykorzystywana do przewidywania, czy układ sorpcyjny jest korzystny zarówno w warunkach statycznych, jak i dynamicznych. Zakresy wartości parametru równowagi we wszystkich przypadkach mieściły się w przedziale  $\langle 0;1 \rangle$ , co oznacza, że sorpcja w badanych warunkach miała korzystny charakter. Wartości  $R_L$  wskazują na przebieg (kształt) izoterm, które mogą być niekorzystne ( $R_L > 1$ ), liniowe ( $R_L = 1$ ), korzystne ( $0 < R_L < 1$ ) lub nieodwracalne ( $R_L = 0$ ). Na rysunku 5 przedstawiono adsorpcję jonów Pb(II) na lotnym popiele węglowym, która zwiększa się wraz ze wzrostem początkowego stężenia jonu metalu od 10 do 500  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , co wskazuje na korzystny przebieg adsorpcji nawet dla wyższych stężeń jonu metalu. Maksymalna wartość parametru  $R_L$  ok. 0,86 dla FA-NaOH wskazuje, że jest odpowiednim adsorbentem do usuwania jonów Pb(II) z roztworów wodnych.



Rys. 4. Przebieg II izotermi Langmuira dla jonów Pb(II)

Fig. 4. 2nd Langmuir isotherm plot for the Pb(II) ions



Rys. 5. Współczynnik rozdzielania dla jonów Pb(II) jako funkcja początkowego stężenia jonów metali

Fig. 5. The calculated separation factor profile for Pb(II) ion as a function of the initial metal ion concentration

Tabela 5. Wartości parametrów izoterm adsorpcji jonów Pb(II) i Cd(II) za pomocą FA-NaOH w układzie dwuskładnikowym

Table 5. The values of isotherm adsorption parameters for Pb(II) and Cd(II) ions by FA-NaOH in binary system

Izoterma	Parametr	Jony Pb(II)	Jony Cd(II)
Langmuira rozszerzona $q_{ei} = q_{\infty i} \frac{K_{Li} C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{Lj} C_{ej}}$	$K_{Li}$ l·mg <sup>-1</sup>	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
	$q_{\infty i}$ mg·g <sup>-1</sup>	206,9	50,6
	R <sup>2</sup>	0,969	0,985
Langmuira-Freundlicha rozszerzona $q_{ei} = q_{\infty i} \frac{(K_{Li} C_{ei})^{1/n_i}}{1 + \sum_{j=1}^N (K_{Lj} C_{ej})^{1/n_j}}$	$K_{Li}$ l·mg <sup>-1</sup>	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
	$q_{\infty i}$ mg·g <sup>-1</sup>	236,5	55,1
	$n_i$	1,8	1,5
	R <sup>2</sup>	0,971	0,986
Jaina-Snoeyinka $q_{e1} = (q_{\infty 1} - q_{\infty 2}) \frac{K_{L1} C_{e1}}{1 + K_{L1} C_{e1}} + q_{\infty 2} \frac{K_{L1} C_{e1}}{1 + K_{L1} C_{e1} + K_{L2} C_{e2}}$ gdy $q_{\infty 1} > q_{\infty 2}$ $q_{e2} = q_{\infty 2} \frac{K_{L2} C_{e2}}{1 + K_{L1} C_{e1} + K_{L2} C_{e2}}$	$K_{Li}$ l·mg <sup>-1</sup>	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$
	$q_{\infty i}$ mg·g <sup>-1</sup>	198,6	46,2
	R <sup>2</sup>	0,976	0,983

## 2.7. Modele izoterm adsorpcji w układzie dwuskładnikowym

Dla mieszanin dwuskładnikowych modele izoterm pozwalają obliczyć wprost stężenia zaadsorbowanych składników na podstawie znajomości izoterm czystych składników zgodnie z tabelą 5. Całkowitą ilość zaadsorbowaną można wyznaczyć w oparciu o sumę stężeń zaadsorbowanych składników.

## Podsumowanie

Lotny popiół węglowy uznany za odpad, którego produkcja nadal rośnie, staje się motywacją do poszukiwania jego możliwych zastosowań przemysłowych. Zwykle w procesie adsorpcyjnego usuwania jonów metali stosuje się węgle aktywne. Jednakże adsorbenty te są dość kosztowne i z tego powodu mogłoby być zalecane stosowanie materiałów alternatywnych, do których należą popioły lotne, stanowiące produkt odpadowy po spaleniu węgla brunatnego lub kamiennego w elektrocieplowniach i elektrowniach. W niniejszej pracy zbadano zastosowanie modyfikowanego chemicznie lotnego popiołu węglowego jako łatwo dostępnego i ekonomicznego adsorbentu do usuwania jonów Pb(II) i Cd(II) z roztworów wodnych.

Modyfikacja chemiczna badanego adsorbentu wykazała znaczący wpływ na zdolność adsorpcji lotnego popiołu węglowego względem metali ciężkich, takich jak kadm i ołów. Stwierdzono, że pH roztworu, początkowe stężenia jonów metali oraz czas odgrywają kluczową rolę w procesie adsorpcji jonów Pb(II) i Cd(II) za pomocą FA/FA-modyfikowany.

Zdolność adsorpcji została dobrze opisana w układzie jednoskładnikowym za pomocą monowarstwowego modelu izoterm Langmuira oraz Redlicha-Petersona, natomiast w układzie dwuskładnikowym za pomocą rozszerzonego modelu Langmuira, Langmuira-Freundlicha oraz Jaina-Snoeyinka. Analizowane izotermi zapewniają dokładne odwzorowanie warunków doświadczalnych w badanym zakresie, na co wskazuje wysoki współczynnik regresji liniowej. Otrzymano maksymalną zdolność adsorpcji jonów Pb(II) i Cd(II) zgodnie z modelem Langmuira w następującym szeregu: FA-NaOH > FA-AcNH<sub>4</sub> > FA > FA-NaDDTC > FA-HNO<sub>3</sub>. Maksymalną pojemność adsorpcyjną uzyskano w przypadku FA-NaOH, która wynosiła ok. 220 mg·g<sup>-1</sup> s.m. oraz 55 mg·g<sup>-1</sup> s.m. odpowiednio dla jonów Pb(II) i Cd(II). Otrzymane dane kinetyczne adsorpcji zostały dobrze wyrażone za pomocą modelu pseudo-drugiego rzędu ( $R^2 = 0,998$ ), natomiast wykazały bardzo słabe dopasowanie do modelu pseudo-pierwszego rzędu ( $R^2 < 0,8$ ). Przeanalizowano model Elovicha oraz model sorpcji wewnątrzziarnowej, który wykazał, że proces sorpcji jonów Cd(II) i Pb(II) jest kontrolowany przez dyfuzyjną warstwę graniczną oraz dyfuzję wewnątrz porów. Badania wykazały, że FA-NaOH posiada większą selektywność względem jonów Pb(II) niż względem jonów Cd(II), co jest związane z wielkością promienia uwodnionego jonu metalu i wartością pierwszej stałej równowagi reakcji hydrolizy. Stwierdzono, że modyfikacja chemiczna popiołu lotnego za pomocą NaOH skutecznie zwiększa jego zdolność sorpcyjną i czyni go

atrakcyjnym ekonomicznie materiałem do oczyszczania ścieków zawierających jony Pb(II) i Cd(II).

## Literatura

- [1] Bedoui K., Bekri Abbes I., Srasra E., Removal of cadmium(II) from aqueous solution using pure smectite and Lewatite S 100: The effect of time and metal concentration, *Desalination* 2008, 223, 269-273, DOI:10.1016/j.desal.2007.02.078.
- [2] Ferreira T.R., Lopes C.B., Lito P.F., Otero M., Lin Z., Rocha J., Pereira E., Silva C.M., Duarte A., Cadmium(II) removal from aqueous solution using microporous titanosilicate ETS-4, *Chem. Eng. J.* 2009, 147, 173-179, DOI: 10.1016/j.cej.2008.06.032.
- [3] Jiang M., Jin X., Lu X., Chen Z., Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay, *Desalination* 2010, 252, 33-39, DOI: 10.1016/j.desal.2009.11.005.
- [4] Rangel-Porras G., Garcia-Magno J.B., Gonzalez-Munoz M.P., Lead and cadmium immobilization on calcitic limestone materials, *Desalination* 2010, 262, 1-10, DOI: 10.1016/j.desal.2010.04.043.
- [5] Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M., Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA), *Chem. Eng. J.* 2007, 132, 267-278, DOI: 10.1016/j.cej.2007.01.007.
- [6] Ahmaruzzaman M., A review on the utilization of fly ash, *Prog. Energ. Combust.* 2010, 36, 327-363, DOI: 10.1016/j.peccs.2009.11.003.
- [7] Sočo E., Kalemkiewicz J., Adsorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by coal fly ash, *J. Environ. Chem. Eng.* 2013, 1, 581-588, DOI: 10.1016/j.jece.2013.06.029.
- [8] Ruhl L., Vengosh A., Dwyer G.S., Hsu-Kim H., Deonaraine A., Environmental impacts of the coal ash spill in Kingston, Tennessee: An 18-month survey, *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 9272-9278, DOI: 10.1021/es1026739.
- [9] Jiao F., Wijaya N., Zhang L., Ninomiya Y., Hocking R., Synchrotron-based XANES speciation of chromium in the oxy-fuel fly ash collected from lab-scale drop-tube furnace, *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 6640-6646, DOI: 10.1021/es200545e.
- [10] Seredin V.V., Finkelman R.B., Metalliferous coals: A review of the main genetic and geochemical types, *Int. J. Coal Geol.* 2008, 76, 253-289, DOI: 10.1016/j.coal.2008.07.016.
- [11] Derkowski A., Franus W., Waniak-Nowicka H., Czimerová A., Textural properties v. CEC and EGME retention of Na-X zeolite prepared from fly ash at room temperature, *Int. J. Miner. Process.* 2007, 82, 57-68, DOI: 10.1016/j.minpro.2006.10.001.
- [12] Hsu T.-C., Yu C.-C., Yeh C.-M., Adsorption of Cu<sup>2+</sup> from water using raw and modified coal fly ashes, *Fuel* 2008, 87, 1355-1359, DOI: 10.1016/j.fuel.2007.05.055.
- [13] Inada M., Eguchi Y., Enomoto N., Hojo J., Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica-alumina composition, *Fuel* 2005, 84, 299-304, DOI: 10.1016/j.fuel.2004.08.012.
- [14] An C., Huang G., Stepwise adsorption of phenanthrene at the fly ash-water interface as affected by solution chemistry: Experimental and modeling studies, *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 12742-12750, DOI: 10.1021/es3035158.
- [15] Li H-Q., Huang G-H., An Ch-J., Zhang W-X., Kinetic and equilibrium studies on the adsorption of calcium lignosulfonate from aqueous solution by coal fly ash, *Chem. Eng. J.* 2012, 200-202, 275-282, DOI: 10.1016/j.cej.2012.06.051.
- [16] Nascimento M., Moreira Soares P.S., de Souza V.P., Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method, *Fuel* 2009, 88, 1714-1719, DOI: 10.1016/j.fuel.2009.01.007.

- [17] Papandreu A.D., Stournaras C.J., Pantias D., Paspaliaris I., Adsorption of Pb(II), Zn(II) and Cr(III) on coal fly ash porous pellets, *Miner. Eng.* 2011, 24, 1495-1501, DOI: 10.1016/j.mineng.2011.07.016.
- [18] Visa M., Isac L., Duta A., Fly ash adsorbents for multi-cation wastewater treatment, *Appl. Surf. Sci.* 2012, 258, 6345-6352, DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.03.035.
- [19] Weber Jr. W.J., Morris J.C., Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div.-ASCE* 1963, 89 (SA2), 31-59.
- [20] Allen S.J., Mckay G., Khader K.Y., Intraparticle diffusion of basic dye during adsorption onto sphagnum peat, *J. Environ. Pollut.* 1989, 50, 39-50, DOI: 10.1016/0269-7491(89)90120-6.
- [21] Chien S.H., Clayton W.R., Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption on soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1980, 44, 265-268.

### Effect of Chemical Modification of the Coal Fly Ash onto Adsorption of Lead(II) Ions in the Presence of Cadmium(II) Ions in a Single- and Bi-component System

The increasing demand for energy throughout the world has led to an increase in the utilization of coal and, subsequently, in the production of large quantities of fly ash as a waste product. In the light of the increasing quantity of fly ash, with a growing demand for electrical energy and hence for thermal power plants, the main challenges faced by the researchers and planners have been to solve the various environmental problems that arise due to the unused and surplus quantity of fly ash. Fly ash is composed of minerals such as quartz, mullite, subordinately hematite and magnetite, carbon, and a prevalent phase of amorphous aluminosilicate. These oxides are very effective adsorbents. Hence, fly ash can be a promising candidate material for heavy metals removal. The aim of this study was to investigate the chemical modifications of coal fly ash (FA) treated with  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  ( $\text{AcNH}_4$ ), and sodium diethyldithiocarbamate ( $\text{NaDDTC}$ ) as an adsorbent for the removal of lead(II) and cadmium(II) ions in single- and bi-component system. In laboratory tests, the equilibrium and kinetic adsorption were examined. The adsorption isotherm models in single-component system were analysed, among others Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, Jovanovič, Fumkin-Fowler-Guggenheim, Fowler-Guggenheim-Jovanovič-Freundlich, and Halsey, as well as in bi-component system by means of extended Langmuir, Langmuir-Freundlich, and Jain-Snoeyink models. The maximum Pb(II) and Cd(II) ions adsorption capacity obtained from the Langmuir model can be grouped in the following order:  $\text{FA-NaOH} > \text{FA-AcNH}_4 > \text{FA} > \text{FA-NaDDTC} > \text{FA-HNO}_3$ . Adsorption of Pb(II) and Cd(II) ions in single-component system, both the Langmuir and Redlich-Peterson models for the FA, FA-NaOH, and FA-AcNH<sub>4</sub> could be fitted to experimental data. The maximum monolayer adsorption capacity of the FA-NaOH was found to be 220  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  dry mass and 55  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  dry mass for Pb(II) and Cd(II) ions respectively. Equilibrium experiments shows that the selectivity of FA-NaOH towards Pb(II) ions is greater than that of Cd(II) ions, which is related to their hydrated ionic radius and first hydrolysis equilibrium constant. The adsorption kinetics data were well fitted by a pseudo-second-order rate model ( $R^2 = 0.998$ ) but showed a very poor fit for the pseudo-first order model ( $R^2 < 0.8$ ). The Elovich and intra-particle model were analysed, also revealed that there are two separate stages in the sorption process, namely, the external diffusion and the inter-particle diffusion. It was found that the chemical enhancement of coal fly ash by NaOH treatment yields an effective and economically feasible material for the treatment of Pb(II) and Cd(II) ions-containing effluents.

**Keywords:** coal fly ash, heavy metals, adsorption, isotherms, kinetics