

Lidia RECZEK¹, Magdalena M. MICHEL¹, Andrzej ŚWIĄTKOWSKI²
Marta TYTKOWSKA¹, Grzegorz TRYKOWSKI³

¹ Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska
ul. Nowoursynowska 159, 02-776 Warszawa

² Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii
ul. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

³ Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń
e-mail: a.swiatkowski@wp.pl

Badania nad sorpcją jonów ołowiu(II) z roztworów wodnych na popiele lotnym z energetycznego spalania i współspalania biomasy

Studies on Lead(II) Sorption from Aqueous Solutions on Fly Ash
from Combustion/Co-combustion of Biomass

The aim of the study was to assess the usefulness of fly ashes produced by co-combustion of hard coal with biomass (WB1, WB2) and biomass combustion (B) in the adsorption process of lead(II) ions. Adsorption isotherms of Pb(II) ions was determined. The analysis of the results was based on equilibrium adsorption models. Langmuir, Freundlich as well as Redlich-Peterson and Langmuir-Freundlich models were used. Langmuir and Freundlich models were analyzed in both general and linear forms. Experimental data were best described by Langmuir equation in linear form ($r^2 > 0.9$). Comparison of the three ashes showed that the lowest sorption capacity was obtained for that from the green block (15.3 mg/g), significantly higher for both from co-combustion (34.8 mg/g for WB1, 29.9 mg/g for WB2). Analysis of the chemical composition of the surface confirmed the determined sorption capacity with respect to lead. The ashes were characterized by alkaline properties.

Keywords: fly ash, biomass, co-combustion, adsorption, Pb(II) ions

Wstęp

Metale ciężkie zawarte w ściekach przemysłowych są istotnym źródłem zanieczyszczenia środowiska. Główne ich źródła to przede wszystkim górnictwo i przemysł metalurgiczny. Usuwanie metali ciężkich z wód ściekowych jest bardzo ważnym zagadnieniem ze względu na ich toksyczność - szkodliwe oddziaływanie na organizmy żywe. Przeciwdziałanie ich przedostawaniu się do środowiska wodno-glebowego realizowane jest z wykorzystaniem różnych metod. Zaliczają się do nich procesy adsorpcyjne prowadzone z użyciem różnych adsorbentów. Do najbardziej skutecznych należą węgle aktywne. Ze względu na ich cenę wciąż poszukuje się tańszych

materiałów sorpcyjnych określanych nazwą low-cost adsorbents [1-3]. Jednym z dość dawno rozpatrywanych rodzajów tego typu adsorbentów są popioły lotne ze spalania paliw w zakładach energetycznych (elektrowniach, elektrociepłowniach) [1].

W ciągu ostatnich dwudziestu kilku lat ukazało się wiele publikacji poświęconych temu zagadnieniu [4-15]. W prowadzonych badaniach nad procesem adsorpcji metali ciężkich na popiołach lotnych pochodzących z energetycznego spalania paliw stosowano najczęściej popioły otrzymane ze spalania węgla kamiennych [4, 7-9, 12, 13, 15], węgla brunatnych [6, 11], wyłoków z trzciny cukrowej [5, 10, 14], łusek ryżu [10]. Najczęściej badano adsorpcję jonów dwóch metali [4-6, 9, 10, 14, 15], rzadziej większej liczby (3, 4 czy 5) [7, 8, 11-13]. Najczęściej stosowanymi metalami były: Pb, Cu, Cd, Zn, Ni. Badania miały różny charakter - zarówno podstawowy, jak i aplikacyjny. Adsorpcję prowadzono z roztworów wodnych przygotowanych w warunkach laboratoryjnych, ze ścieków [5], jak też odcieków ze składowanych odpadów komunalnych [11].

Celem pracy była ocena przydatności popiołów lotnych pochodzących z jednej elektrowni, ale powstałych w procesie współspalania węgla kamiennego z biomasa i spalania samej biomasy w tzw. zielonym bloku w procesie adsorpcji jonów ołowiu(II).

1. Metodyka badań

1.1. Charakterystyka materiału badawczego

Materiał badawczy stanowiły trzy rodzaje popiołów lotnych powstających w elektrowni. Dwa popioły (oznaczone jako WB1 i WB2) powstają w technologii współspalania bezpośredniego węgla kamiennego oraz biomasy i nieznacznie różnicuje je skład stosowanej biomasy oraz temperatura spalania, która wynosi odpowiednio 780 i 830°C. Trzeci z popiołów (oznaczony jako B) powstaje w technologii fluidalnego spalania samej biomasy. Dane dotyczące składu surowców, z których powstają popioły, zamieszczono w tabeli 1. Próbkę popiołów były pobierane spod elektrofiltrów. Charakterystykę morfologii powierzchni próbek popiołów przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (LEO Electron Microscopy Ltd., model 1430 VP). Skład chemiczny powierzchni próbek określono techniką mikroanalizy rentgenowskiej z detektorem sygnału EDS (Quantax 200 z detektorem XFlash 4010, prod. Bruker AXS).

Tabela 1. Główne parametry paliwa w blokach energetycznych elektrowni

Table 1. Main parameters of fuel in power units of power plant

| Symbol próbki | Udział węgla kamiennego, % | Udział biomasy % | Skład biomasy % |
|---------------|----------------------------|------------------|--|
| popiół WB1 | 80 | 20 | pelety ze słonecznika i oliwek: 55 zrębki drzewne: 45 |
| popiół WB2 | 80 | 20 | pelety ze słonecznika i słomy: 55 zrębki drzewne: 45 |
| popiół B | 0 | 100 | pelety ze słonecznika i słomy: 20 zrębki drzewne: 80 |

1.2. Sorpcja ołowiu

Popioły zostały wysuszone w temperaturze 105°C i były przechowywane w zamkniętych pojemnikach z tworzywa sztucznego. Próbkę popiołów o masie z zakresu 0,2÷0,6 g odważono na wadze analitycznej. Roztwory sorptywu wykonywano poprzez rozpuszczenie azotanu(V) ołowiu(II) cz.d.a. prod. Chempur w wodzie redestylowanej. Przygotowano roztwory o stężeniu ołowiu z zakresu 35÷200 mg/dm³. Badanie sorpcji równowagowej ołowiu(II) na popiołach wykonano w eksperymencie naczyniowym (warunki statyczne) w temperaturze 10°C. W kolbach szklanych umieszczano próbkę popiołu o znanej masie (m) i wprowadzano roztwór ołowiu o znanym stężeniu początkowym (C₀) i zadanej objętości (V). Zamknięte kolby wytrząsano na termostatowanej wytrząsarce orbitalnej, czas kontaktu wynosił 24 godziny. Kolejno próbki poddawano godzinnej sedymentacji, ciecz nadosadową dekantowano i filtrowano na sączku twardym. W filtratach mierzono stężenie ołowiu, przyjmowane za stężenie równowagowe (C_e). W wodzie redestylowanej oraz roztworach azotanu(V) ołowiu(II) przed i po kontakcie z popiołami mierzono pH. Pomiar pH wykonywano metodą potencjometryczną. Pomiar stężenia ołowiu wykonywano techniką płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (spektrofotometr PG1990, PG Instruments Ltd.), stosując długości fali 205,3 i 217,0 nm. Próbkę roztworów zakwaszano stężonym kwasem azotowym(V). Sorpcję równowagową (q_e) obliczano wg równania:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

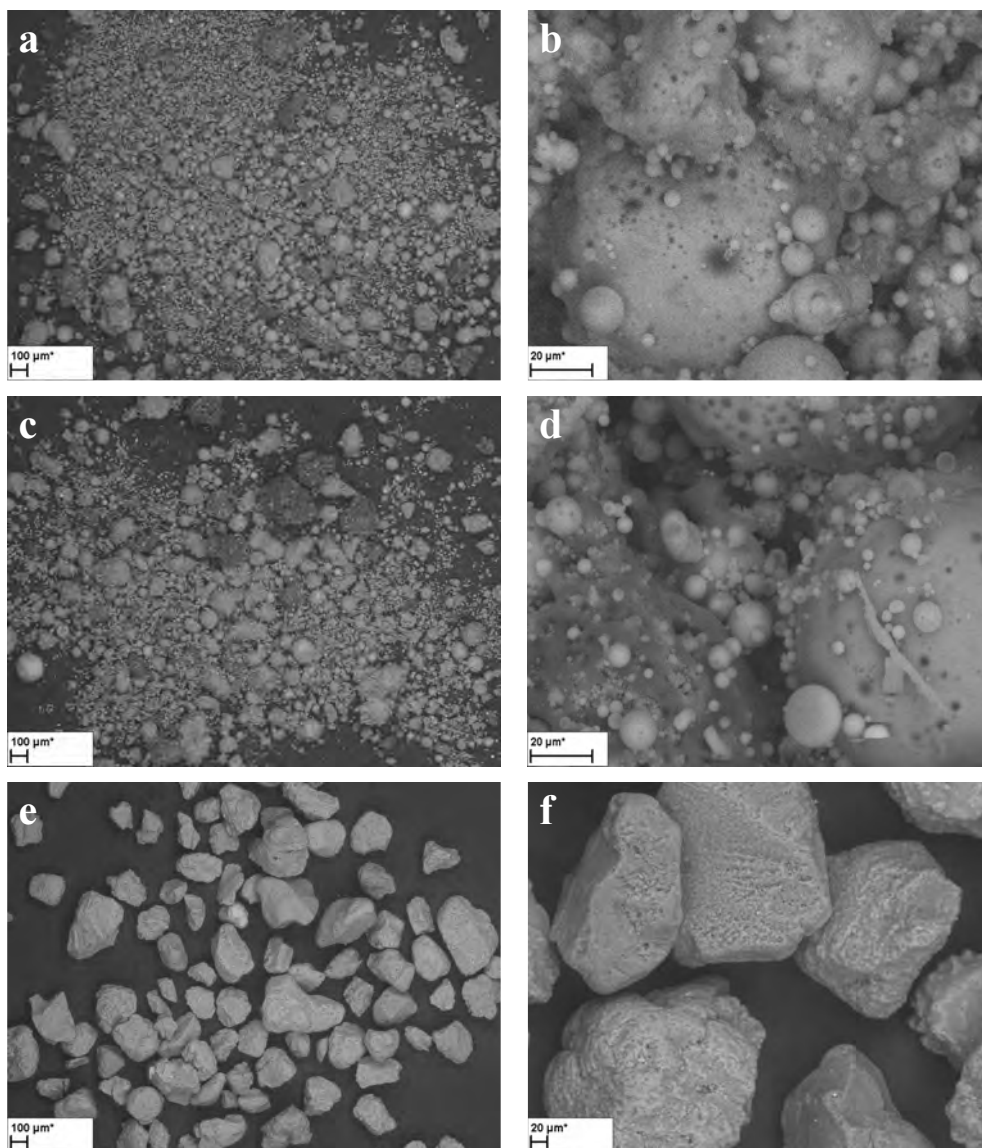
1.3. Analiza wyników

Analizę wyników przeprowadzono w oparciu o modele adsorpcji równowagowej. Zastosowano modele: Langmuira [16], Freundlicha [17] oraz Redlicha-Petersona [18] i Langmuira-Freundlicha [19]. Modele Langmuira i Freundlicha analizowano w postaciach ogólnych oraz liniowych, przyjmując równania jak w pracy [20]. Dopasowanie danych doświadczalnych do analizowanych modeli prowadzono w arkuszu kalkulacyjnym Excel metodami: (i) regresji nieliniowej poprzez minimalizację sumy kwadratów błędów bezwzględnych, stosując dodatek Solver; (ii) metodą regresji liniowej za pomocą funkcji REGLINP. Zgodność pomiędzy danymi doświadczalnymi oraz modelami określano na podstawie wartości współczynnika determinacji r².

2. Wyniki badań

Popioły powstałe ze współspalania węgla kamiennego i biomasy, oznaczone jako WB1 i WB2, charakteryzowały się bardzo podobną morfologią, co przedstawiają zdjęcia z mikroskopu skaningowego (rys. 1a, b). Ich uziarnienie było bardzo zróżnicowane: od ziaren o średnicach > 100 μm do bardzo małych < 5 μm. W odróżnieniu od nich popiół powstały w spalaniu samej biomasy (B) był morfologicz-

nie bardziej jednorodny, o ziarnach zbliżonej wielkości na ogół $> 100 \mu\text{m}$ (rys. 1c). Popiół wyglądem przypominał bardzo drobny piasek.



Rys. 1. Mikrofotografie SEM ziaren popiołów: a, b) WB1; c, d) WB2; e, f) B

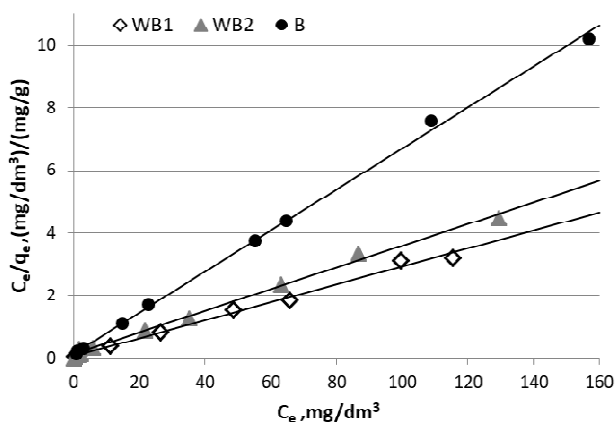
Fig. 1. SEM microphotographies of ashes grains: a, b) WB1; c, d) WB2; e, f) B

Wartości współczynników dwu- i trójparametrowych równań izoterm sorpcji ołowiu(II) na lotnych popiołach WB1, WB2 i B przedstawiono w tabeli 2. Dopasowanie modeli do danych eksperymentalnych było zróżnicowane. W przypadku wszystkich materiałów najwyższymi wartościami współczynnika determinacji

charakteryzował się model liniowy Langmuira opisany wzorem (3) w tabeli 2. Z tego powodu wyniki eksperymentalne zaprezentowane na rysunku 2 opisano właśnie tym równaniem.

Tabela 2. Wartości stałych równań izoterm adsorpcji ołowiu(II) na lotnych popiołach
 Table 2. The values of the coefficients of the adsorption isotherms of lead(II) on fly ashes

| Model izotermowy | Równanie | Nr | Parametry | Próbka popiołu | | | |
|-----------------------|---|-----------------------|--|--|--------------|--------------|-------|
| | | | | WB1 | WB2 | B | |
| Langmuira | $q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$ | (1) | q_m , mg/g | 34,4 | 28,2 | 14,9 | |
| | | | b , dm ³ /mg | 0,505 | 0,353 | 0,652 | |
| | | | r^2 | 0,980 | 0,918 | 0,975 | |
| Langmuira (liniowy) | $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m C_e} + \frac{1}{q_m}$ | (2) | q_m , mg/g | 32,2 | 19,5 | 14,8 | |
| | | | b , dm ³ /mg | 0,693 | 1,07 | 0,666 | |
| | | | r^2 | 0,991 | 0,514 | 0,916 | |
| | $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m b}$ | (3) | q_m , mg/g | 34,8 | 28,9 | 15,3 | |
| | | | b , dm ³ /mg | 0,429 | 0,254 | 0,449 | |
| | | | r^2 | 0,993 | 0,995 | 0,999 | |
| | $q_e = -\frac{1}{b} \frac{q_e}{C_e} + q_m$ | (4) | q_m , mg/g | 33,5 | 24,2 | 14,8 | |
| | | | b , dm ³ /mg | 0,625 | 0,783 | 0,696 | |
| | | | r^2 | 0,951 | 0,573 | 0,907 | |
| | $\frac{q_e}{C_e} = -b q_e + b q_m$ | (5) | q_m , mg/g | 34,0 | 28,2 | 15,1 | |
| | | | b , dm ³ /mg | 0,594 | 0,449 | 0,631 | |
| | | | r^2 | 0,951 | 0,573 | 0,907 | |
| | $\frac{1}{C_e} = b q_m \frac{1}{q_e} - b$ | (6) | q_m , mg/g | 32,4 | 33,0 | 15,3 | |
| | | | b , dm ³ /mg | 0,681 | 0,326 | 0,588 | |
| | | | r^2 | 0,991 | 0,514 | 0,916 | |
| | Freundlicha | $q_e = K_F C_e^{1/n}$ | (7) | K_F , (mg/g)(dm ³ /mg) ^{1/n} | 14,0 | 10,6 | 7,70 |
| | | | | n | 4,80 | 4,53 | 6,69 |
| | | | | r^2 | 0,903 | 0,866 | 0,847 |
| Freundlicha (liniowy) | $\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$ | (8) | K_F , (mg/g)(dm ³ /mg) ^{1/n} | 11,4 | 8,93 | 6,88 | |
| | | | n | 3,75 | 3,69 | 5,51 | |
| | | | r^2 | 0,916 | 0,804 | 0,845 | |
| Redlicha-Petersona | $q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e^g}$ | (9) | A , dm ³ /g | 20,9 | 12,3 | 10,4 | |
| | | | B , (dm ³ /mg) ^g | 0,729 | 0,546 | 0,734 | |
| | | | g | 0,956 | 0,947 | 0,987 | |
| | | | r^2 | 0,983 | 0,919 | 0,976 | |
| Langmuira-Freundlicha | $q_e = \frac{q_{mLF} (K_{LF} \cdot C_e)^m}{1 + (K_{LF} \cdot C_e)^m}$ | (10) | q_{mLF} , mg/g | 36,1 | 30,7 | 15,0 | |
| | | | K_{LF} , dm ³ /mg | 0,414 | 0,265 | 0,646 | |
| | | | m | 0,789 | 0,723 | 0,961 | |
| | | | r^2 | 0,984 | 0,924 | 0,976 | |



Rys. 2. Izotermy sorpcji ołowiu(II) na lotnych popiołach WB1, WB2 i B. Równanie Langmuira, typ (3)

Fig. 2. Lead(II) sorption isotherms on fly ashes WB1, WB2 and B. Langmuir equation, type (3)

Generalnie wszystkie rozwiązania liniowe równania Langmuira dobrze opisywały sorpcję ołowiu na popiołach WB1 i B ($r^2 > 0,9$). W przypadku popiołu WB2 wszystkie rozwiązania liniowe równania Langmuira, z wyjątkiem równania (3), charakteryzowały się bardzo niskim współczynnikiem determinacji ($r^2 < 0,6$). Wynika to z faktu, że przekształcenia modelu nieliniowego do postaci liniowej zmieniają strukturę i wariancję błędów. Liniowe równania modelu Langmuira miały różne ustawienia osiowe, co może powodować zmianę wyniku regresji liniowej, wpływając tym samym na dopasowanie modelu do danych eksperymentalnych [21]. Porównując dopasowanie nieliniowych modeli Langmuira i Freundlicha można stwierdzić, że lepsze było w przypadku tego pierwszego. Podobnie wysokie wartości współczynnika determinacji charakteryzowały trójparametrowe równania Redlicha-Petersona i Langmuira-Freundlicha ($r^2 > 0,9$). Zgodnie z założeniami teorii Langmuira na adsorbencie powstaje pojedyncza warstwa sorbatu, określona poprzez stałą q_m równania, wyrażającą maksymalną pojemność adsorpcyjną. Wynosiła ona odpowiednio: 34,8; 29,9 i 15,3 mg Pb/g popiołu. Popioły powstające przy współspalaniu węgla i biomasy (WB1 i WB2) charakteryzowały się porównywalną pojemnością sorpcyjną ołowiu(II), natomiast w przypadku popiołu powstającego ze spalania samej biomasy (B) była ona o połowę niższa. Wyniki te korelują z zawartością ołowiu w powierzchniowej warstwie ziaren próbek popiołów po sorpcji, zmierzonej techniką EDS, którą przedstawiono w tabeli 3. Pomiar wykazał największą zawartość ołowiu na popiele WB1, kolejno na WB2 i B. W próbkach popiołów niepoddawanych sorpcji ołów nie był identyfikowany zastosowaną metodą pomiarową.

Ogólnie, otrzymane wartości pojemności sorpcyjnej popiołów są umiarkowane, a autorzy innych opracowań wskazują na wyższe wartości pojemności sorpcyjnej popiołu z elektrowni formowanego w postaci pigulek 45,25 mg Pb/g [12] oraz popiołu z trzciny cukrowej 49,43 mg Pb/g [14]. Podobnie autorzy tych prac wskazują, że najlepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych otrzymali przy zastosowaniu równania Langmuira. Największe powinowactwo do jonów ołowiu(II)

wykazywał popiół WB2, kolejno WB1 i B, co określono na podstawie wartości współczynnika b równania o najlepszym dopasowaniu do danych eksperymentalnych (równanie (3) w tabeli 2). Sorpcja ołowiu(II) na badanych popiołach miała charakter korzystny - wskazują na to wartości bezwymiarowego parametru R_L , które zawierały się w przedziale $\langle 0;1 \rangle$. Parametr R_L obliczano z wartości stałej b równania Langmuira, jak w pracy [22]. Na podstawie wartości parametru n równania Freundlicha można wskazać, że popiół ze spalania biomasy charakteryzował się większą heterogenicznością miejsc sorpcji niż popioły ze współspalania węgla i biomasy. Wartość n obliczona dla popiołu B była najwyższa, natomiast wartości parametru dla popiołów WB1 i WB2 były porównywalne.

Tabela 3. Skład chemiczny powierzchni popiołów z pomiaru EDS (w % mas.)

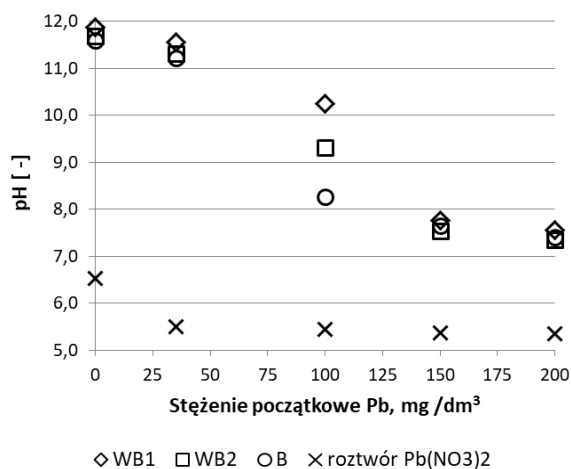
Table 3. Chemical composition of ashes surfaces from EDS measurement (% wt.)

| Popiół | C | N | O | Na | Mg | Al | Si | K | Ca | Fe | Ba | Pb |
|--------|-------|------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| WB1 | 12,99 | 2,13 | 49,64 | 0,46 | 0,54 | 7,90 | 9,46 | 1,36 | 0,44 | 2,01 | 0,35 | 8,20 |
| WB2 | 13,43 | 1,97 | 49,84 | 0,59 | 0,67 | 9,29 | 10,64 | 1,30 | 0,36 | 2,54 | 0,54 | 6,96 |
| B | 19,82 | 1,43 | 56,26 | 0,69 | 1,11 | 2,07 | 11,84 | 1,28 | 2,78 | 0,49 | – | 5,09 |

Wartości stałych trójparametrowych równań izoterm potwierdzają wcześniejsze rozważania. Analizując obliczone wartości parametru g z modelu Redlicha-Petersona, należy zauważyć, że dla wszystkich analizowanych popiołów były one zbliżone do jedności. W przypadku gdy parametr g jest równy 1, równanie Redlicha-Petersona przybiera postać równania Langmuira [23]. Obserwowano zgodność pomiędzy wartościami stosunku stałych A/B w modelu Redlicha-Petersona a wartościami stałej K_F w modelu Freundlicha, relacja wartości wynosiła 2:1. Parametr m modelu Langmuira-Freundlicha może być wykorzystywany do oceny jednorodności powierzchni [24] i w przypadku materiałów homogenicznych przyjmuje wartość 1, natomiast wartości niższe wskazują na stopień jej heterogeniczności. Wszystkie popioły charakteryzowały się heterogenicznością składu chemicznego powierzchni, na co wskazują wartości parametru mniejsze od jedności. Wartości parametru były porównywalne dla popiołów powstałych przy współspalaniu węgla i biomasy (WB1 i WB2). Były jednak niższe niż wartość m dla popiołu powstającego ze spalania samej biomasy (B), co wskazuje na większą heterogeniczność popiołów WB1 i WB2, prawdopodobnie spowodowaną bardziej zróżnicowanymi substratami procesu spalania. Jest to zgodne z obserwacjami powierzchni popiołów techniką SEM (rys. 1 a-f).

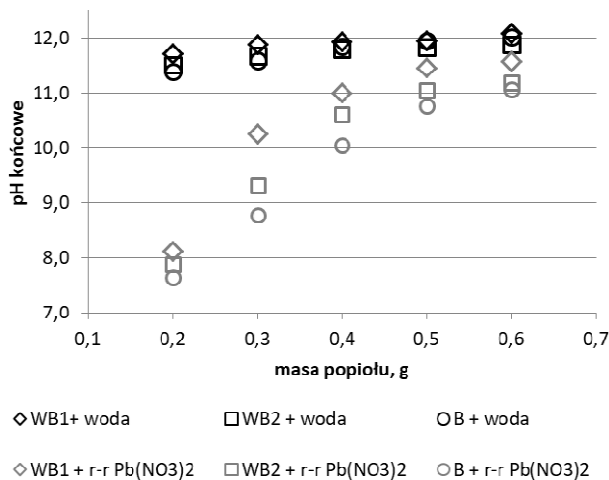
Temperatura jest ważnym parametrem wpływającym na proces sorpcji, ponieważ określa naturę procesu na podstawie parametrów termodynamicznych. Na podstawie wartości stałej b izoterm Langmuira obliczono zmianę funkcji Gibbsa, jak w pracy [25]. W temperaturze 10°C (283 K), w której prowadzono eksperyment, wartości zmiany energii swobodnej były ujemne i wynosiły odpowiednio: -10,9 kJ/mol dla popiołu WB1, -10,0 kJ/mol dla WB2 oraz -11,5 kJ/mol dla B. Ujemne wartości ΔG informują o samorzutnej naturze procesu sorpcji ołowiu(II) na analizowanych popiołach.

Badane popioły charakteryzowały się alkalicznymi właściwościami. Na rysunku 3 punktami „x” zaznaczono wartości pH stosowanych sorptywów w funkcji stężenia ołowiu(II) oraz pH wody redestylowanej, którą stosowano do przygotowania roztworów. Obniżenie pH roztworu azotanu(V) ołowiu(II) względem pH wody redestylowanej jest wynikiem hydrolizy. Pozostałe serie badawcze odnoszą się do zmian pH wywołanych kontaktem popiołów z wodą i roztworami sorptywów. Popioły silnie alkalizowały wodę redestylowaną, a w wyniku wymywania alkaliów jej pH wzrastało z 6,5 do 11,9, 11,7 i 11,6 odpowiednio dla popiołów WB1, WB2 i B. Podobnie silną alkalizację odnotowano w sorptywach o początkowej zawartości ołowiu(II) 35 mg Pb/dm³. Obserwowany efekt wynikał z wypłukiwania alkaliów z popiołów. Wraz ze wzrostem stężenia soli ołowiu zmniejszała się intensywność wzrostu pH. Przy stężeniu 100 mg Pb/dm³ obserwowano efekt przejściowy wynikający z alkalicznego działania popiołów i zakwaszającego działania soli ołowiu. Przy najwyższych stężeniach 150 i 200 mg Pb/dm³ obecność dużej ilości anionów azotanowych(V) kompensowała alkaliczne działanie składników popiołów. Badania nad właściwościami popiołów z elektrowni przedstawione w pracy [6] wskazują, że ich właściwości alkaliczne w dużej mierze zależą od zawartości tlenku wapnia, ponieważ jest najbardziej rozpuszczalnym składnikiem popiołu. Intensywność alkalizowania wody redestylowanej oraz roztworów sorptywów w funkcji masy popiołu przedstawiono na rysunku 4. W przypadku próbek popiołu wytrząsanych w wodzie redestylowanej widać silną alkalizację i małą zmienność pH (różnice o 0,4÷0,6 jednostki) w funkcji masy próbki popiołu, co prawdopodobnie wynika z braku zdolności buforowych wody. Inaczej jest w przypadku popiołów wytrząsanych w roztworze azotanu(V) ołowiu(II). Zmienność pH roztworu po kontakcie z próbkami o różnych masach była większa, tak że różnica pH pomiędzy próbkami o masie 0,2 i 0,6 g wynosiła 3,5 dla popiołu WB1, 3,3 dla WB2 i 3,4 dla popiołu B.



Rys. 3. pH początkowe (x) i końcowe roztworów azotanu(V) ołowiu(II) po kontakcie z popiołami (◇ □ ○) w funkcji początkowego stężenia ołowiu(II). Masa popiołów 3 g w 1 dm³

Fig. 3. Initial (x) and final pH of lead(II) nitrate solutions after contact with ashes (◇ □ ○) as a function of initial lead(II) concentration. Mass of ashes 3 g in 1 dm³



Rys. 4. Zależność pH końcowego wody redestylowanej i roztworu azotanu(V) ołowiu(II) o stężeniu 100 mg Pb/dm^3 po kontakcie z popiołami

Fig. 4. Final pH of redistilled water and lead(II) nitrate(V) solution with concentration of 100 mg Pb/dm^3 after contact with ashes

Podsumowanie

Popioły lotne stanowią największą grupę odpadów powstających w wyniku spalania węgla brunatnego lub kamiennego w elektrowniach czy elektrociepłowniach. Powstają one w różnych technologiach spalania oraz na skutek spalania różnych paliw: węgla, współspalania z nim biomasy lub spalania samej biomasy. Popioły mogą znaleźć zastosowanie jako sorbenty metali ciężkich. W niniejszej pracy dokonano oceny możliwości zastosowania popiołów lotnych powstających w procesie współspalania biomasy i węgla kamiennego oraz w procesie spalania samej biomasy do sorpcji jonów ołowiu(II) z roztworów wodnych. Analizę wyników przeprowadzono na podstawie modeli adsorpcji równowagowej. Zastosowano modele: Langmuira, Freundlicha oraz Redlicha-Petersona i Langmuira-Freundlicha. Modele Langmuira i Freundlicha analizowano w postaciach ogólnych oraz liniowych. Dla wszystkich analizowanych popiołów najlepsze dopasowanie danych eksperymentalnych w przypadku modeli nieliniowych otrzymano dla modelu Langmuira oraz modeli trójparametrowych Redlicha-Petersona oraz Langmuira-Freundlicha. W przypadku modeli liniowych Langmuira oraz Freundlicha dopasowanie do danych eksperymentalnych było bardziej zróżnicowane. Generalnie wszystkie rozwiązania liniowe równania Langmuira dobrze opisywały sorpcję ołowiu na popiołach WB1 i B ($r^2 > 0,9$). W przypadku popiołu WB2 wszystkie rozwiązania liniowe równania Langmuira, z wyjątkiem równania (3), charakteryzowały się bardzo niskim współczynnikiem determinacji ($r^2 < 0,6$). Popioły powstające przy współspalaniu węgla i biomasy charakteryzowały się porównywalną pojemnością sorpcyjną ołowiu(II), natomiast w przypadku popiołu powstającego ze spalania samej biomasy była ona o połowę niższa ($34,8 \text{ mg/g}$ dla WB1; $29,9 \text{ mg/g}$

dla WB2; 15,3 mg/g). Wyniki te korelują z zawartością ołowiu w powierzchniowej warstwie ziaren próbek popiołów po sorpcji, zmierzonej techniką EDS. Pomiar wykazał największą zawartość ołowiu na popiele WB1, kolejno na WB2 i B. Sorpcja ołowiu(II) na badanych popiołach miała charakter korzystny - wskazują na to wartości bezwymiarowego parametru R_L , które zawierały się w przedziale $\langle 0;1 \rangle$. Zmiany energii swobodnej, w temperaturze 10°C (283 K), w której prowadzono eksperyment, wartości były ujemne i wynosiły odpowiednio: -10,9 kJ/mol dla popiołu WB1, -10,0 kJ/mol dla WB2 oraz -11,5 kJ/mol dla B. Ujemne wartości ΔG informują o samorzutnej naturze procesu sorpcji ołowiu(II) na analizowanych popiołach. Badane popioły charakteryzowały się alkalicznymi właściwościami.

Podziękowania

Autorzy dziękują mgr inż. Anecie Grębowiec za udostępnienie próbek popiołów, zainteresowanie tematem oraz pomoc w przygotowaniu niektórych analiz.

Literatura

- [1] Babel S., Kurniawan T.A., Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review, *J. Hazard. Mater.* 2003, 97, 1-3, 219-243.
- [2] Fu F., Wang Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J. Environ. Manage.* 2011, 92, 3, 407-418.
- [3] Sulyman M., Namięśnik J., Gierak A., Low-cost adsorbents derived from agricultural by-products/wastes for enhancing contaminant uptakes from wastewater: A review, *Pol. J. Environ. Stud.* 2017, 26, 2, 479-510.
- [4] Hequet V., Ricou P., Lecuyer I., Le Cloirec P., Removal of Cu^{2+} and Zn^{2+} in aqueous solutions by sorption onto mixed fly ash, *Fuel* 2001, 80, 851-856.
- [5] Gupta V.K., Jain C.K., Ali I., Sharma M., Saini V.K., Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash - a sugar industry waste, *Water Res.* 2003, 37, 4038-4044.
- [6] Erol M., Küçükbayrak S., Ersoy-Meriçboyu A., Ulubaş T., Removal of Cu^{2+} and Pb^{2+} in aqueous solutions by fly ash, *Energy Convers. Manage.* 2005, 46, 1319-1331.
- [7] Cho H., Oh D., Kim K., A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash, *J. Hazard. Mater.* 2005, B127, 187-195.
- [8] Alinnor I.J., Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash, *Fuel* 2007, 86, 853-857.
- [9] Cetin S., Pehlivan E., The use of fly ash as a low cost, environmentally friendly alternative to activated carbon for the removal of heavy metals from aqueous solutions, *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Aspects* 2007, 298, 83-87.
- [10] 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.
- [11] Mohan S., Gandhimathi R., Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 2009, 169, 351-359.
- [12] Papandreou A.D., Stourmaras C.J., Pnias D., Paspaliaris I., Adsorption of Pb(II), Zn(II) and Cr(III) on coal fly ash porous pellets, *Miner. Eng.* 2011, 24, 1495-1501.
- [13] Shyam R., Puri J.K., Kaur H., Amutha R., Kapila A., Single and binary adsorption of heavy metals on fly ash samples from aqueous solution, *J. Mol. Liq.* 2013, 178, 31-36.

- [14] Shah B., Mistry C., Shah A., Seizure modeling of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by chemically modified sugarcane bagasse fly ash: isotherms, kinetics, and column study, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013, 20, 2193-2209.
- [15] Soco E., Kalemekiewicz J., Wpływ modyfikacji chemicznej lotnego popiołu węglowego na adsorpcję jonów ołowiu(II) w obecności jonów kadmu(II) w układzie jedno- i dwuskładnikowym, *Inż. Ochr. Środ.* 2016, 19, 1, 81-95.
- [16] Langmuir I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 1916, 38, 2221-2295.
- [17] Freundlich H.M.F., Über die Adsorption in Lösungen, *Z. Phys. Chem.* 1906, 57, 385-471.
- [18] Redlich O., Peterson D.L., A useful adsorption isotherm, *J. Phys. Chem.* 1959, 63, 1024-1026.
- [19] R. Sips, On the structure of a catalyst surface, *J. Chem. Phys.* 1948, 16, 490-495.
- [20] Hamdaoui O., Naffrechoux E., Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *J. Hazard. Mater.* 2007, 147, 381-394.
- [21] Ho Y.S., Wang C.C., Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern, *Process Biochem.* 2004, 39, 759-763.
- [22] Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T., Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1966, 5, 212-223.
- [23] Hamdaoui O., Naffrechoux E., Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters, *J. Hazard. Mater.* 2007, 147, 401-411.
- [24] Umpleby R.J., Baxter S.C., Chen Y., Shah R.N., Shimizu K.D., Characterization of molecularly imprinted polymers with the Langmuir-Freundlich isotherm, *Anal. Chem.* 2001, 73, 19, 4584-4591.
- [25] Grudić V.V., Perić D., Blagojević N.Z., Vukašinović-Pešić V.L., Brašanac S., Mugoša B., Pb(II) and Cu(II) sorption from aqueous solutions using activated red mud - evaluation of kinetic, equilibrium and thermodynamic models, *Pol. J. Environ. Stud.* 2013, 22, 2, 377-385.

¹ Warsaw University of Life Sciences - SGGW, Faculty of Civil and Environmental Engineering
ul. Nowoursynowska 159, 02-776 Warszawa

² Military University of Technology, Faculty of Advanced Technologies and Chemistry
ul. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

³ Nicolaus Copernicus University in Toruń, Faculty of Chemistry
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń
e-mail: a.swiatkowski@wp.pl

Streszczenie

Celem pracy była ocena przydatności popiołów lotnych powstałych w procesie współspalania węgla kamiennego z biomasą (WB1, WB2) i spalania samej biomasy (B) w procesie adsorpcji jonów ołowiu(II). Wyznaczono izotermy adsorpcji jonów Pb(II). Analizę wyników przeprowadzono w oparciu o modele adsorpcji równowagowej. Zastosowano modele: Langmuira, Freundlicha oraz Redlicha-Petersona i Langmuira-Freundlicha. Modele Langmuira i Freundlicha analizowano w postaciach ogólnych oraz liniowych. Najlepiej dane doświadczalne opisywało równanie Langmuira w postaci liniowej ($r^2 > 0,9$). Porównanie trzech popiołów wykazało, że najmniejszą pojemnością sorpcyjną charakteryzował się pochodzący z zielonego bloku (15,3 mg/g), dużo większą oba pochodzące ze współspalania (34,8 mg/g dla WB1; 29,9 mg/g dla WB2). Analiza składu chemicznego powierzchni potwierdziła określoną pojemność sorpcyjną względem ołowiu. Badane popioły charakteryzowały się alkalycznymi właściwościami.

Słowa kluczowe: popiół lotny, biomasa, współspalanie, adsorpcja, jony Pb(II)