

**WYKORZYSTANIE KOPALIN
TOWARZYSZĄCYCH POKŁADOM ZŁÓŻ
WĘGLI BRUNATNYCH DO USUWANIA
METALI CIĘŻKICH Z WÓD I ŚCIEKÓW**

**INSTITUTE OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING
OF THE POLISH ACADEMY OF SCIENCES**

**WORKS & STUDIES
PRACE I STUDIA**

No. 75

**Editor-in-Chief
Czesława Rosik-Dulewska**

INSTYTUT PODSTAW INŻYNIERII ŚRODOWISKA
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Joanna Kyziół-Komosińska, Leszek Kukulka

**WYKORZYSTANIE KOPALIN
TOWARZYSZĄCYCH POKŁADOM ZŁÓŻ
WĘGLI BRUNATNYCH DO USUWANIA
METALI CIĘŻKICH Z WÓD I ŚCIEKÓW**

ZABRZE 2008

Pracę opiniowali do druku:
Jerzy Drozd, Jacek M. Łączny

Redakcja ARCHIVES OF ENVIRONMENTAL PROTECTION
i WORKS & STUDIES – PRACE I STUDIA

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska
Polskiej Akademii Nauk
ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze, Poland
Tel.: +48-32-271 64 81 Fax: +48-32-271 74 70
e-mail: ipis@ipis.zabrze.pl



Wydanie dotowane przez Wojewódzki Fundusz
Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej
w Katowicach

© Copyright by Institute of Environmental Engineering of the Polish Academy of Sciences,
Zabrze, Poland 2008

PL ISSN 0208-4112
ISBN 978-83-60877-28-9

Skład, druk i oprawa: Przedsiębiorstwo Miernictwa Górniczego Spółka z o.o. – Oddział Poligrafii
40-065 Katowice, ul. Mikołowska 100A, tel. +48-32-757 43 94

*Najwyższa dobroć podobna jest wodzie.
Dobroć wody polega na tym, że przynosi
ona korzyści dziesiątkom tysięcy rzeczy,
mimo że z nikim nie walczy.*

Leo-Tsy (VI w. p.n.e.)
chiński mędrzec i nauczyciel duchowy,
twórca taoizmu

Autorzy pragną podziękować pracownikom Działów Ochrony Środowiska Kopalń Węgla Brunatnego Bełchatów, Konin i Adamów za pomoc w poborze prób.

Autorzy dziękują Koleżankom z Zakładu Wpływu Zanieczyszczeń Obszarowych na Środowisko Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk – Pani Halinie Mędrak za oznaczenie metali ciężkich oraz Paniom: Magdalenie Kaczorowskiej, Marcie Szwej i Ewie Miszczak za wykonanie analiz chemicznych.

Badania zostały wykonane w ramach projektu nr 3 T09D 075 26 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji i z działalności statutowej Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze w latach 2005–2007 oraz w ramach współpracy naukowej między Polska Akademią Nauk a Spanish National Research Council (CSIC).

Spis treści

Spis rysunków	9
Spis tabel	13
1. Wprowadzenie	15
2. Źródła zanieczyszczenia środowiska naturalnego metalami ciężkimi	18
3. Występowanie wybranych metali ciężkich w środowisku wodno-glebowo-gruntowym	21
3.1. Kadm	21
3.2. Chrom	22
3.3. Miedź	23
3.4. Nikiel	23
3.5. Ołów	23
3.6. Cynk	24
4. Metody oczyszczania wód	25
5. Mechanizmy wiązania metali ciężkich	28
6. Czynniki determinujące sorpcję	31
7. Modele sorpcji	37
8. Wybrane sorbenty używane w ochronie środowiska	40
8.1. Torfy	41
8.2. Węgiel brunatny i ksylity	43
8.3. Minerale i skały ilaste	44
9. Podatność na ługowanie zasorbowanych metali ciężkich	47
10. Złóża węgla brunatnych w polsce i kopaliny towarzyszące	49
10.1. Kopalnia Węgla Brunatnego Bełchatów	49
10.2. Kopalnia Węgla Brunatnego Adamów	50
10.3. Kopalnia Węgla Brunatnego Konin	51
11. Cel badań	53
12. Materiał i metodyka badań	54
12.1. Właściwości fizyczne	54
12.2. Właściwości chemiczne	55
12.3. Właściwości fizykochemiczne	56
12.4. Badania pojemności sorpcyjnej w stosunku do wybranych kationów metali ciężkich oraz anionów chlorkowych i siarczanowych	57
12.5. Określenie desorpcji zasorbowanych jonów metali ciężkich	58

13. Omówienie wyników badań	59
13.1. Właściwości fizyczne	59
13.1.1. Stopień rozkładu	59
13.1.2. Wilgotność, gęstość właściwa i objętościowa	59
13.1.3. Porowatość	60
13.1.4. Powierzchnia właściwa	62
13.1.5. Współczynnik filtracji	63
13.2. Właściwości chemiczne	64
13.2.1. Pojemność buforowa	64
13.2.2. Zawartość popiołu w biolitach	66
13.2.3. Skład mineralny	66
13.2.4. Skład chemiczny popiołu po spopieleniu biolitów	68
13.2.5. Skład chemiczny iłów	68
13.2.6. Zawartość metali śladowych	68
13.2.7. Skład elementarny substancji organicznej biolitów	70
13.2.8. Wymywanie składników rozpuszczalnych	70
13.3. Właściwości sorpcyjne	72
13.3.1. Odczyn (pH)	72
13.3.2. Pojemność wymiany kationów i rodzaj kationów wymiennych	72
13.3.3. Zawartość grup funkcyjnych	75
13.4. Wiązanie jonów metali ciężkich w warunkach statycznych	76
13.4.1. Wiązanie jonów metali z roztworów zawierających jony chlorkowe	77
13.4.2. Wiązanie jonów metali z roztworów zawierających jony siarczanowe	84
13.4.3. Wpływ jonów konkurencyjnych na pojemność sorpcyjną badanych kopalin	88
13.5. Wiązanie anionów przez badane kopaliny	105
13.6. Desorpcja zasorbowanych jonów metali	105
14. Dyskusja wyników badań	117
15. Wyznaczenie parametrów izoterm sorpcji i współczynnika opóźnienia	126
16. Wyznaczenie czasu ekranowania warstwy torfu w składowisku odpadów	134
17. Wnioski	137
18. Literatura	139
Streszczenie	149
Summary	151

Spis rysunków

Rys. 1.	Schemat ewolucji materii organicznej od depozycji osadu do pierwszych stadiów metamorfizmu	41
Rys. 2a.	Rozmieszczenie odkrywek KWB Bełchatów	50
Rys. 2b.	Rozmieszczenie odkrywek KWB Adamów	51
Rys. 2c.	Rozmieszczenie odkrywek KWB Konin	52
Rys. 3a.	Pojemność buforowa badanych biolitów	65
Rys. 3b.	Pojemność buforowa badanych ilów	65
Rys. 4a.	Dyfraktogramy badanych próbek organogenicznych	67
Rys. 4b.	Dyfraktogramy próbek ilów naturalnych i glikolowanych	67
Rys. 5.	Przekrój przez złożę KWB Bełchatów	68
Rys. 6.	Widma transmisyjne w podczerwieni torfu „Bełchatów” i ilu „Bełchatów”	75
Rys. 7a.	Doświadczalne izotermy sorpcji wybranych jonów metali z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez torf „Bełchatów” oraz zmiany pH w roztworach równowagowych towarzyszące sorpcji	78
Rys. 7b.	Doświadczalne izotermy sorpcji wybranych jonów metali z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez torf „Konin” oraz zmiany pH w roztworach równowagowych towarzyszące sorpcji	79
Rys. 7c.	Doświadczalne izotermy sorpcji wybranych jonów metali z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez torf „Adamów” oraz zmiany pH w roztworach równowagowych towarzyszące sorpcji	80
Rys. 7d.	Doświadczalne izotermy sorpcji wybranych jonów metali z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez węgiel brunatny „Bełchatów” oraz zmiany pH w roztworach równowagowych towarzyszące sorpcji	81
Rys. 7e.	Doświadczalne izotermy sorpcji wybranych jonów metali z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez ksyolit „Bełchatów” oraz zmiany pH w roztworach równowagowych towarzyszące sorpcji	81
Rys. 7f.	Doświadczalne izotermy sorpcji wybranych jonów metali z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez il „Bełchatów” oraz zmiany pH w roztworach równowagowych towarzyszące sorpcji	82
Rys. 7g.	Doświadczalne izotermy sorpcji wybranych jonów metali z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez il „Adamów” oraz zmiany pH w roztworach równowagowych towarzyszące sorpcji	83
Rys. 8a.	Wpływ rodzaju anionów występujących w roztworze na pojemność sorpcyjną torfu „Bełchatów” w stosunku do jonów Cd(II), Zn(II), Cu(II) i Ni(II)	84
Rys. 8b.	Wpływ rodzaju anionów występujących w roztworze na pojemność sorpcyjną torfu „Konin” w stosunku do jonów Cd(II), Zn(II), Cu(II) i Ni(II)	85
Rys. 8c.	Wpływ rodzaju anionów występujących w roztworze na pojemność sorpcyjną torfu „Adamów” w stosunku do jonów Cd(II), Zn(II), Cu(II) i Ni(II)	86

Rys. 8d.	Wpływ rodzaju anionów występujących w roztworze na pojemność sorpcyjną węgla brunatnego „Bełchatów” w stosunku do jonów Cd(II), Zn(II), Cu(II) i Ni(II)	86
Rys. 8e.	Wpływ rodzaju anionów występujących w roztworze na pojemność sorpcyjną ksyliku „Bełchatów” w stosunku do jonów Cd(II), Zn(II), Cu(II) i Ni(II)	87
Rys. 8f.	Wpływ rodzaju anionów występujących w roztworze na pojemność sorpcyjną iltu „Bełchatów” w stosunku do jonów Cd(II), Zn(II), Cu(II) i Ni(II)	88
Rys. 8g.	Wpływ anionów występujących w roztworze na pojemność sorpcyjną iltu „Adamów” w stosunku do jonów Cd(II), Zn(II), Cu(II) i Ni(II)	89
Rys. 9/1a.	Doświadczalne izotermy sorpcji metali przez badane torfy w warunkach konkurencyjnych (Cd + Zn)-Cl i (Cd + Zn)-SO ₄	90
Rys. 9/2a.	Doświadczalne izotermy sorpcji metali przez węgiel brunatny i ksylił w warunkach konkurencyjnych (Cd + Zn)-Cl i (Cd + Zn)-SO ₄	91
Rys. 9/3a.	Doświadczalne izotermy sorpcji metali przez badane iltu w warunkach konkurencyjnych (Cd + Zn)-Cl i (Cd + Zn)-SO ₄	91
Rys. 9/1b.	Doświadczalne izotermy sorpcji metali przez badane torfy w warunkach konkurencyjnych (Cd + Ni)-Cl i (Cd + Ni)-SO ₄	93
Rys. 9/2b.	Doświadczalne izotermy sorpcji metali przez węgiel brunatny i ksylił w warunkach konkurencyjnych (Cd + Ni)-Cl i (Cd + Ni)-SO ₄	94
Rys. 9/3b.	Doświadczalne izotermy sorpcji metali przez badane iltu w warunkach konkurencyjnych (Cd + Ni)-Cl i (Cd + Ni)-SO ₄	94
Rys. 9/1c.	Doświadczalne izotermy sorpcji metali przez badane torfy w warunkach konkurencyjnych (Cd + Cu)-Cl i (Cd + Cu)-SO ₄	95
Rys. 9/2c.	Doświadczalne izotermy sorpcji metali przez węgiel brunatny i ksylił w warunkach konkurencyjnych (Cd + Cu)-Cl i (Cd + Cu)-SO ₄	96
Rys. 9/3c.	Doświadczalne izotermy sorpcji metali przez badane iltu w warunkach konkurencyjnych (Cd + Cu)-Cl i (Cd + Cu)-SO ₄	96
Rys. 9/1d.	Doświadczalne izotermy sorpcji metali przez badane torfy w warunkach konkurencyjnych (Cd + Cr)-Cl	97
Rys. 9/2d.	Doświadczalne izotermy sorpcji metali przez węgiel brunatny i ksylił w warunkach konkurencyjnych (Cd + Cr)-Cl	98
Rys. 9/3d.	Doświadczalne izotermy sorpcji metali przez badane iltu w warunkach konkurencyjnych (Cd + Cr)-Cl	98
Rys. 10a.	Wpływ jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze na pojemność sorpcyjną torfu „Bełchatów” w stosunku do jonów Cd(II)	99
Rys. 10b.	Wpływ jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze na pojemność sorpcyjną torfu „Konin” w stosunku do jonów Cd(II)	100
Rys. 10c.	Wpływ jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze na pojemność sorpcyjną torfu „Adamów” w stosunku do jonów Cd(II)	100
Rys. 10d.	Wpływ jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze na pojemność sorpcyjną węgla brunatnego „Bełchatów” w stosunku do jonów Cd(II)	101
Rys. 10e.	Wpływ jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze na pojemność sorpcyjną ksyliku „Bełchatów” w stosunku do jonów Cd(II)	101
Rys. 10f.	Wpływ jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze na pojemność sorpcyjną iltu „Bełchatów” w stosunku do jonów Cd(II)	102
Rys. 10g.	Wpływ jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze na pojemność sorpcyjną iltu „Adamów” w stosunku do jonów Cd(II)	102
Rys. 11.	Zdolność usuwania jonów siarczanowych z roztworu podczas sorpcji jonów metali ciężkich	105
Rys. 12a.	Podatność do uwolnienia jonów metali zasorbowanych z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez torf „Bełchatów”	108

Rys. 12b. Podatność do uwolnienia jonów metali zasorbowanych z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez torf „Konin”	108
Rys. 12c. Podatność do uwolnienia jonów metali zasorbowanych z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez torf „Adamów”	108
Rys. 12d. Podatność do uwolnienia jonów metali zasorbowanych z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez węgiel brunatny „Bełchatów”	109
Rys. 12e. Podatność do uwolnienia jonów metali zasorbowanych z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez ksyolit „Bełchatów”	109
Rys. 12f. Podatność do uwolnienia jonów metali zasorbowanych z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez ił „Bełchatów”	109
Rys. 12g. Podatność do uwolnienia jonów metali zasorbowanych z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez ił „Adamów”	110
Rys. 13a. Wpływ jonów Zn(II), Cu(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze chlorków (A) i siarczanów (B) na podatność do uwolnienia jonów Cd(II) z torfu „Bełchatów”	110
Rys. 13b. Wpływ jonów Zn(II), Cu(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze chlorków (A) i siarczanów (B) na podatność do uwolnienia jonów Cd(II) z torfu „Konin”	110
Rys. 13c. Wpływ jonów Zn(II), Cu(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze chlorków (A) i siarczanów (B) na podatność do uwolnienia jonów Cd(II) z torfu „Adamów”	111
Rys. 13d. Wpływ jonów Zn(II), Cu(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze chlorków (A) i siarczanów (B) na podatność do uwolnienia jonów Cd(II) z węgla brunatnego „Bełchatów”	111
Rys. 13e. Wpływ jonów Zn(II), Cu(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze chlorków (A) i siarczanów (B) na podatność do uwolnienia jonów Cd(II) z ksyliku „Bełchatów”	111
Rys. 13f. Wpływ jonów Zn(II), Cu(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze chlorków (A) i siarczanów (B) na podatność do uwolnienia jonów Cd(II) z iłu „Bełchatów”	112
Rys. 13g. Wpływ jonów Zn(II), Cu(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze chlorków (A) i siarczanów (B) na podatność do uwolnienia jonów Cd(II) z iłu „Adamów”	112
Rys. 14a. Wpływ jonów Cd(II) współwystępujących w roztworze na podatność do uwalniania jonów Zn(II) z badanych biolitów	113
Rys. 14b. Wpływ jonów Cd(II) współwystępujących w roztworze na podatność do uwalniania jonów Zn(II) z badanych iłów	113
Rys. 15a. Wpływ jonów Cd(II) współwystępujących w roztworze na podatność do uwalniania jonów Cu(II) z badanych biolitów	114
Rys. 15b. Wpływ jonów Cd(II) współwystępujących w roztworze na podatność do uwalniania jonów Cu(II) z badanych iłów	114
Rys. 16a. Wpływ jonów Cd(II) współwystępujących w roztworze na siłę podatność do uwalniania Ni(II) z badanych biolitów	115
Rys. 16b. Wpływ jonów Cd(II) współwystępujących w roztworze na podatność do uwalniania jonów Ni(II) z badanych iłów	115
Rys. 17a. Wpływ jonów Cd(II) współwystępujących w roztworze na podatność do uwalniania jonów Cr(III) z badanych biolitów	116
Rys. 17b. Wpływ jonów Cd(II) współwystępujących w roztworze na podatność do uwalniania jonów Cr(III) z badanych iłów	116
Rys. 18. Maksymalne pojemności sorpcyjne badanych kopalin w stosunku do wybranych jonów metali wyznaczone w statycznych warunkach kontaktu faza stała – roztwór, A – roztwory chlorków, B – roztwory siarczanów	121

Rys. 19.	Mikrofotografie powierzchni ilitu „Bełchatów” z zasorbowanymi jonami Cr(III) powierzchnia z zaznaczonymi mikroobszarami, w których wykonano rentgenowską analizą spektralną	123
Rys. 20.	Mikrofotografie powierzchni ilitu „Bełchatów” z zasorbowanymi jonami Cd(II) z zaznaczonymi mikroobszarami, w których wykonano rentgenowską analizą spektralną	124
Rys. 21a.	Zlinearyzowane izotermy sorpcji jonów Cd(II) przez torf olesowy „Bełchatów”, A – wg równania Langmuira, B – wg równania Freundlicha	126
Rys. 21b.	Zlinearyzowane izotermy sorpcji jonów Zn(II) przez torf olesowy „Bełchatów”, A – wg równania Langmuira, B – wg równania Freundlicha	127
Rys. 21c.	Zlinearyzowane izotermy sorpcji jonów Cu(II) przez torf olesowy „Bełchatów”, A – wg równania Langmuira, B – wg równania Freundlicha	127
Rys. 21d.	Zlinearyzowane izotermy sorpcji jonów Ni(II) przez torf olesowy „Bełchatów”, A – wg równania Langmuira, B – wg równania Freundlicha	128
Rys. 21e.	Zlinearyzowane izotermy sorpcji jonów Cr(II) przez torf olesowy „Bełchatów”, A – wg równania Langmuira, B – wg równania Freundlicha	128
Rys. 21f.	Zlinearyzowane izotermy sorpcji jonów Pb(II) przez torf olesowy „Bełchatów”, A – wg równania Langmuira, B – wg równania Freundlicha	128

Spis tabel

Tabela 1.	Szacunkowy ładunek metali ciężkich wprowadzanych z różnych źródeł zanieczyszczeń do miejskiego systemu kanalizacyjnego w wybranych krajach Unii Europejskiej	20
Tabela 2a.	Wybrane właściwości fizyczne badanych kopalin w stanie naturalnym	61
Tabela 2b.	Wybrane właściwości fizyczne badanych surowców w stanie powietrzno-suchym.	61
Tabela 3.	Porowatość badanych kopalin	61
Tabela 4.	Parametry równania BET dla adsorpcji pary wodnej i azotu w przedziale ciśnień $0 < p/p_0 < 0,35$	62
Tabela 5.	Współczynnik filtracji wraz z klasyfikacją przepuszczalności badanych kopalin jako barier izolujących wody podziemne przy przesiąkaniu pionowym	64
Tabela 6.	Zawartość popiołu w badanych biolitach.	66
Tabela 7.	Skład chemiczny badanych kopalin.	69
Tabela 8.	Formy żelaza	69
Tabela 9.	Zawartość pierwiastków śladowych w badanych kopalinach	71
Tabela 10.	Skład elementarny substancji organicznej	71
Tabela 11.	Skład wyciągów wodnych biolitów oznaczony w teście wymywalności	73
Tabela 12.	pH i właściwości sorpcyjne badanych kopalin	74
Tabela 13.	Zawartość grup funkcyjnych w badanych biolitach	76
Tabela 14.	Porównanie pojemności sorpcyjnej (S) badanych kopalin w stosunku do jonów metali ciężkich w układach monojonowych i binarnych	103
Tabela 15.	Właściwości jonów Cr^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} i Pb^{2+}	120
Tabela 16.	Analiza spektralna w mikroobszarach powierzchni iłu z Bełchatowa z zasorbowanymi jonami Cr(III) i Cd(II)	124
Tabela 17.	Parametry równań izotermy Freundlicha i Langmuira opisujące sorpcję jonów przez badane kopaliny z roztworów zawierających jony chlorkowe i siarczanowe	129
Tabela 18.	Wartości współczynników opóźnienia jonów wybranych metali ciężkich w badanych kopalinach	131

1. Wprowadzenie

Przy wydobywaniu, wytwarzaniu oraz przetwarzaniu substancji chemicznych następują emisje zanieczyszczeń do powietrza, wody i gleby. Do najbardziej trwałych zanieczyszczeń toksycznych migrujących w środowisku wodno-glebowo-gruntowym należą metale ciężkie.

Istnieje silny związek między jakością gleb, wód podziemnych i powierzchniowych. Skażone gleby są jednym z ognisk zanieczyszczenia wód powierzchniowych i podziemnych.

Metale ciężkie dostają się do zbiorników i cieków wodnych również w wyniku:

- odprowadzania surowych lub niedostatecznie oczyszczonych ścieków przemysłowych i komunalnych, a także zasolonych wód kopalnianych;
- spływów powierzchniowych z terenów otaczających ciek wodny. Natomiast zagrożeniem dla jakości wód podziemnych są:
- zanieczyszczone wody infiltrujące ze stawów, w których deponowane są odpady poftlotacyjne, m.in. powstające w procesie mechanicznego wzbogacania rud Zn, Pb, Cu;
- infiltracja odcieków ze składowisk odpadów przemysłowych i komunalnych zlokalizowanych w zagłębieniach terenowych lub wyrobiskach o przepuszczalnym podłożu, nie izolowanych od wód podziemnych.

Przy niskich stanach wód powierzchniowych wody podziemne zasilają rzeki i mogą mieć wpływ na jakość wód powierzchniowych i ekosystemów lądowych związanych z tą częścią wód podziemnych.

Unia Europejska poświęca dużo uwagi ochronie wód, ze względu na ich potencjalną rolę, jako źródła wody pitnej o dobrej jakości oraz czynnika tworzącego siedliska. Ochronę jakości wód ujęto w kilku regulacjach prawnych UE, z czego najważniejsze są trzy Dyrektywy:

- Ramowa Dyrektywa Wodna – Dyrektywa RDW 2000/60/WE [124],
- Dyrektywa dla wód do picia – Dyrektywa 98/83/EC [32],
- Dyrektywa dotycząca ochrony wód podziemnych – Dyrektywa 2006/118/EC [31].

Ramowa Dyrektywa Wodna – RDW 200/60/WE [124] jest aktem kompleksowo ujmującym ochronę całości wód (śródlądowych wód powierzchniowych,

wód podziemnych, wód przejściowych oraz wód przybrzeżnych). Głównym jej celem jest niedopuszczenie do długoterminowego pogorszenia się jakości i ilości wód słodkich oraz opracowanie programu mającego na celu zrównoważone gospodarowanie zasobami wód słodkich i ich ochronę. Ustalenie średnich rocznych norm jakości wody na poziomie zapewniającym ochronę przed długotrwałym narażeniem oraz maksymalnych dopuszczalnych stężeń na poziomie zapewniającym ochronę przed krótkotrwałym narażeniem wód na zanieczyszczenia powinno przyczynić się do stopniowej redukcji emisji substancji niebezpiecznych do wód.

Uzupełnieniem tego aktu jest Dyrektywa 2006/118/EC [31] dotycząca ochrony wód podziemnych, będących głównym źródłem publicznego zaopatrzenia w wodę do picia. Poziom ich ochrony musi więc być co najmniej porównywalny z poziomem ochrony dla wód powierzchniowych. Kładzie ona nacisk na prowadzenie działań prewencyjnych i działań zmniejszających zanieczyszczenie wód podziemnych, ponieważ pogorszenie się jakości wód podziemnych, na skutek zanieczyszczenia chemicznego, utrzymuje się długo a oczyszczanie jest często trudne, długotrwałe i kosztowne [176]. Z powodu naturalnego przesunięcia w czasie między zastosowaniem działań profilaktycznych mających na celu zapewnienie dobrego stanu wód podziemnych, a ukształtowaniem i odtworzeniem stanu tych wód, należy również uwzględnić wczesne działania i długoterminowe planowanie działań ochronnych. Dyrektywa ta ustala minimalną listę substancji lub jonów, które mogą pochodzić ze źródeł naturalnych i antropogenicznych, dla których kraje członkowskie muszą ustalić dopuszczalne liczby graniczne zawartości w wodach. Do tych substancji należą: jony amonowe, arsenu, kadmu, ołowiu, rtęci, chlorkowe i siarczanowe oraz przewodność elektrolityczna właściwa, a także trichloroetylen i tetrachloroetylen.

Natomiast Dyrektywa 98/83/EC [32] dla wód do picia reguluje przepisy dotyczące jakości wód przeznaczonych do konsumpcji przez człowieka. Woda stanowiąca surowiec do produkcji wody pitnej powinna posiadać taką jakość, by względnie proste metody jej uzdatniania pozwoliły na przygotowania jej do spożywania przez człowieka.

Zaostrzenie przepisów w stosunku do zanieczyszczeń środowiska wodnego przez Unię Europejską, przy jednoczesnej wzrostowej tendencji zapotrzebowania na wodę o wysokich parametrach jakościowych, zmusza do tworzenia coraz bardziej efektywnych i ekologicznie bezpiecznych metod oczyszczania wody oraz ścieków. Jedną z nich jest adsorpcja zanieczyszczeń z wykorzystaniem sorbentów syntetycznych, takich jak węgle aktywne i żywice jonowymiennne. Jednak wysokie koszty ich wytwarzania powodują, że przedmiotem dużego zainteresowania na świecie jest poszukiwanie efektywnych, niedrogich naturalnych oraz odpadowych surowców mineralnych i organogenicznych o wysokiej pojemności sorpcyjnej w stosunku do metali ciężkich i innych zanieczyszczeń. W tym kontekście w pracy przedstawiono wyniki badań zdolności sorpcyjnych kopalin towarzyszących pokładowi węgla brunatnych i możliwości ich zastosowania, jako ekonomicznych i skutecznych sorbentów metali ciężkich z wód i ścieków.

Niniejsza monografia składa się z dwóch części:

1. Części teoretycznej, w której przedstawiono główne ogniska zanieczyszczeń środowiska wodno-glebowego metalami ciężkimi, metody oczyszczania wód podziemnych i powierzchniowych, mechanizmy transportu masy w warstwie wodonośnej, metody wyznaczania parametrów sorpcji, wybrane sorbenty wykorzystywane w ochronie środowiska, a także krótką charakterystykę złóż węgla brunatnych występujących w Polsce i kopalin im towarzyszących.
2. Części praktycznej, przedstawiającej wyniki laboratoryjnych badań pojemności sorpcyjnej wybranych biolitów (torfy niskie o różnym składzie botanicznym i stopniu rozkładu, węgiel brunatny i ksyolit), a także kopalin mineralnych (iły neogeńskie) występujących w Kopalniach Węgla Brunatnego Bełchatów, Konin i Adamów w stosunku do kationów następujących metali ciężkich: Cd(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) i Zn(II) oraz anionów: Cl⁻ i SO₄²⁻. W przeprowadzonych badaniach uwzględniono wpływ składu roztworu (rodzaj anionu i kationów współwystępujących) na pojemność sorpcyjną badanych materiałów. Określono również podatność zasorbowanych jonów na uwalnianie, determinującą możliwość zastosowania badanych sorbentów w oczyszczaniu ścieków lub jako przepuszczalnych barier reaktywnych w remediacji zanieczyszczonych wód podziemnych. W badaniach nad zdolnościami sorpcyjnymi wybranych kopalin uwzględniono ich właściwości fizyczne i chemiczne.

Otrzymane wyniki badań pozwoliły na obliczenie parametrów sorpcji i wyznaczenie kopalin o największej skuteczności zatrzymywania jonów metali ciężkich oraz określenie warunków ich stosowania w postaci barier w składowiskach lub filtrów do oczyszczania ścieków.

2. Źródła zanieczyszczenia środowiska naturalnego metalami ciężkimi

Podwyższone zawartości metali ciężkich, a szczególnie miedzi, kadmu, cynku, niklu oraz ołowiu, w wodach i glebie mogą być zarówno pochodzenia geogenicznego, związanego z występowaniem złóż polimetalicznych i naturalną zawartością tych metali w skałach macierzystych, jak również pochodzenia antropogenicznego [73].

Rodzaj rozpuszczalnych produktów wietrzenia modyfikujących chemizm wód zależy od rodzaju minerałów pierwotnych i warunków wietrzenia. Minerały, które wymagają przy wietrzeniu udziału procesów hydrolitycznych lub utleniająco-redukcyjnych wietrzeją znacznie wolniej. Pod względem rosnącej odporności na wietrzenie główne minerały skałotwórcze można uszeregować w następującej kolejności: gips, kalcyt, dolomit, skaleniewce (nefelin, leucyt), oliwiny, pirokseny i amfibole, serpentyn i epidot, biotyt, skalenie wapniowo-sodowe, skalenie potasowe, muskowit, kwarc. Spośród minerałów akcesorycznych bardzo odporne na wietrzenie chemiczne są apatyty, granaty, cyrkon, rutil, korund.

Obecnie coraz bardziej znaczącymi źródłami metali ciężkich w środowisku przyrodniczym są ich koncentracje wynikające z działalności przemysłowej i gospodarczej człowieka. Rodzaj i wielkość przemian zależą od typu i intensywności działalności gospodarczej oraz warunków przyrodniczych [137]. Metale ciężkie, podobnie jak inne pierwiastki, dostają się do gleby i wód powierzchniowych głównie:

- z przemysłowych emisji gazów i pyłów pochodzących ze spalania paliw kopalnych w elektrowniach, elektrociepłowniach i ciepłowniach;
- z emisji pyłów z zakładów przemysłu metali kolorowych, elektronicznego, metalurgicznego, farbiarskiego, tworzyw sztucznych, szklarskiego, farmaceutycznego, gumowego, produkcji akumulatorów;
- z emisji pyłów ze składowisk odpadów po hutniczych;
- z pylenia bezpośrednio ze środków transportu drogowego i kolejowego (produkty spalania materiałów pędnych, ścieranie się opon, nawierzchni dróg i przewodów trakcji elektrycznej);
- ze spływów z dróg szybkiego ruchu, spływów deszczowych w aglomeracjach przemysłowych;
- z produkcji i stosowania w rolnictwie i ogrodnictwie nawozów mineralnych, w tym fosforowych oraz środków ochrony roślin;

- na skutek stosowania wapna nawozowego po flotacji rud cynku i ołowiu oraz wapnowania gleb odpadami przemysłowymi;
- na skutek stosowania komunalnych osadów ściekowych;
- z odprowadzania bezpośrednio do cieków powierzchniowych zasolonych wód kopalnianych;
- na skutek korozji zaworów i urządzeń pompowych wykonanych ze stopów zawierających metale ciężkie.

Poważnym zagrożeniem dla środowiska naturalnego są również odpady wytwarzane przez przemysł wydobywczy i metalurgiczny i deponowane na składowiskach. Znacznym ogniskiem zanieczyszczeń wód podziemnych i powierzchniowych są stare składowiska, budowane jako konstrukcje nadpoziomowe lub podpoziomowe w zagłębieniach terenowych lub wyrobiskach o przepuszczalnym podłożu, nieizolowane od wód podziemnych, najczęściej bez technicznych środków zabezpieczających środowisko geologiczne [153, 163]. Opady atmosferyczne infiltrując przez warstwę odpadów wymywają z nich składniki rozpuszczalne, w tym jony metali ciężkich i transportują je poprzez strefę aeracji do wód podziemnych oraz do drenujących je wód powierzchniowych [168, 167]. Składniki te biorą udział w naturalnym cyklu krążenia wody. W przypadku, gdy stopa składowiska znajduje się poniżej aktualnego poziomu zwierciadła wód podziemnych dochodzi dodatkowo do bezpośredniego przemywania odpadów przez dopływające wody infiltracyjne i strumień wód podziemnych.

W składowiskach świeżych odpadów powęglowych głównymi zanieczyszczeniami wód są jony chlorkowe i siarczanowe, a w odpadach starszych po wyczerpaniu się ich pojemności buforowej następuje generacja dodatkowych ładunków siarczanów, zakwaszenie odpadów i ługowanie metali ciężkich [168].

Natomiast odcieki ze składowisk odpadów komunalnych zawierają zwykle umiarkowane stężenia metali ciężkich. Średnie wartości stężeń jonów Cd(II), Cu(II), Pb(II) i Cr(III) nie przekraczają zwykle $0,01 \text{ mg/dm}^3$, a nieco wyższe średnie stężenia, rzędu $0,1 \text{ mg/dm}^3$ są charakterystyczne dla jonów Zn(II) i Ni(II) [24]. Wynika to z faktu, że zanieczyszczenia organiczne przenikające do wód podziemnych ze składowisk odpadów komunalnych mogą prowadzić do obniżenia potencjału redox środowiska, zwłaszcza strefy przypowierzchniowej i zmniejszenia mobilności szczególnie jonów Zn(II), Cu(II) i Ni(II) [48].

Innym ważnym źródłem zanieczyszczenia środowiska wodnego jest odprowadzanie surowych lub niedostatecznie oczyszczonych ścieków przemysłowych i komunalnych do zbiorników, cieków wodnych i gruntu [144] mimo obowiązującej *Ustawy o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków* [171]. Wiele warsztatów i małych zakładów przemysłowych nie ma własnych oczyszczalni ścieków. Na przykład w województwie śląskim 16% ogólnej ilości wytwarzanych ścieków nie jest oczyszczana [110].

Do szczególnie niebezpiecznych i uciążliwych dla środowiska naturalnego należą ścieki galwaniczne. Zawierają one jony metali, z których sporządza się kąpiele galwaniczne (Cr(VI), Zn(II), Cu(II), Cd(II), Fe(II), Ni(II)) oraz jony metali przechodzące do kąpeli w trakcie obróbki powierzchniowej detali. Ich stężenia w ściekach mieszczą się w zakresie $10\text{--}1000 \text{ mg/dm}^3$ [84].

Również typowe ścieki socjalno-bytowe mogą zawierać jony metali ciężkich [147]. Klasyczne mechaniczno-biologiczne oczyszczalnie ścieków miejskich nie są nastawione na usuwanie metali ciężkich, a zawarte w nich jony metali zostają w strumieniu ścieków oczyszczonych lub są wydzielone wraz z osadami ściekowymi, przyczyniając się w dużym stopniu do wysokiej zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych, co uniemożliwia ich rolnicze wykorzystanie [75, 129].

Problem udziału małych ognisk zanieczyszczeń, takich jak warsztaty, zakłady usługowe i gospodarstwa domowe, w wytwarzaniu ogólnego ładunku metali ciężkich odprowadzanych do kanalizacji miejskiej jest problemem nowym. Zwrócono na niego uwagę przy opracowywaniu dla UE identyfikacji i określaniu udziału różnych źródeł zanieczyszczeń w ściekach miejskich i osadach ściekowych [57]. Udział gospodarstw domowych i warsztatów w całkowitym zanieczyszczeniu ścieków miejskich, a pośrednio również osadów ściekowych metalami ciężkimi jest znaczny i kształtuje się na poziomie 30–80% dla Ni, Zn, Cu i Pb oraz 2–40% dla Cr i Cd (Tab. 1).

Tabela 1. Szacunkowy ładunek metali ciężkich wprowadzanych z różnych źródeł zanieczyszczeń do miejskiego systemu kanalizacyjnego w wybranych krajach Unii Europejskiej [57]

Metale	Źródła zanieczyszczenia metali ciężkich [% całkowitego ładunku]				
	Kraj	Gospodarstwa domowe i warsztaty rzemieślnicze	Handel/Przemysł	Spływy powierzchniowe z terenów zurbanizowanych	Nieidentyfikowane
Cd	Francja	20	61	3	16
	Norwegia	40			
	Wielka Brytania	30	29	41	
Cr	Francja	2	35	2	61
	Norwegia	20			
	Wielka Brytania	18	60	22	
Cu	Francja	62	3	6	29
	Norwegia	30			
	Wielka Brytania	75	21	4	
Ni	Francja	17	27	9	47
	Norwegia	10			
	Wielka Brytania	50	34	16	
Pb	Francja	26	2	29	43
	Norwegia	80			
	Wielka Brytania	43	24	33	
Zn	Francja	28	5	10	57
	Norwegia	50			
	Wielka Brytania	49	35	16	
Hg	Francja	4	58	1	37

3. Występowanie wybranych metali ciężkich w środowisku wodno-glebowo-gruntowym

Poniżej przedstawiono krótką charakterystykę kadmu, chromu, miedzi, niklu, ołowiu i cynku. Jony tych metali zostały wybrane do badań sorpcji, ponieważ bardzo często spotyka się je w stężeniach nadających wodom właściwości toksyczne, a także należą one do pierwiastków ruchliwych (z wyjątkiem ołowiu), które w kwaśnych i słabo kwaśnych wodach środowiska utleniającego mogą podlegać migracji z gleb do wód [98]. Ponadto występują one w odpadach górniczych i z procesów spalania węgla deponowanych na składowiskach. Na przykład, badania popiołów deponowanych na składowisku w Przechlebie (woj. śląskie) wykazały, że całkowita zawartość w nich metali wynosiła odpowiednio: Cd – 2 mg/kg, Cr – 220 mg/kg, Cu – 170 mg/kg i Zn – 280 mg/kg [167]. Natomiast w roztworach wypełniających pory badanych popiołów maksymalne stężenia jonów metali wynosiły: Cd(II) – 0,175 mg/dm³, Cr(III) – 0,94 mg/dm³, Cu(II) – 0,31 mg/dm³, Ni(II) – 1,49 mg/dm³ i Zn(II) – 279,2 mg/dm³, przy odczynie kwaśnym (średnia wartość pH 5,03).

Metale te również występują w wodach popłucznych i ściekach z zakładów galwanizerskich. Przykładowy skład wód popłucznych z zakładu galwanizerskiego przedstawia się następująco: Cd(II) – 171 mg/dm³, Fe(II) – 14985 mg/dm³, Zn(II) – 2870 mg/dm³, Cr(III) – 235 mg/dm³, Mn(II) – 122 mg/dm³ i SO₄²⁻ – 12870 mg/dm³ [164].

Ponadto kadm, ołów i nikiel oraz ich związki zostały zakwalifikowane do substancji szczególnie niebezpiecznych [133], dla których zostaną wyznaczone normy jakości środowiska (EQS).

3.1. Kadm

Zawartość kadmu w skałach mieści się w granicach 0,03–0,22 mg/kg, przy czym największe jego koncentracje występują w zasadowych skałach magmowych i utworach ilastych. Poziom tła geochemicznego dla kadmu wynosi 0,1 mg/kg, a jego średnią zawartość w glebach krajowych wyznaczono na 0,21 mg/kg [158].

Główną formą kadmu w roztworach glebowych i wodach jest wolny jon Cd²⁺, ale może on tworzyć również różne, najczęściej uwodnione, jony kompleksowe: CdOH⁺, Cd(OH)₄²⁻, Cd(OH)₃⁻, jony kompleksowe chlorkowe: CdCl⁺,

CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , a także chelaty organiczne [71]. Wg Boekholda [13] jony CdCl^+ stanowią około 50% całkowitego stężenia kadmu w roztworze.

Występowanie poszczególnych form kadmu zależy m.in. od stężenia ligandów w roztworze i stałej trwałości związków kompleksowych metal-ligand. Związki kompleksowe kadmu z jonami chlorkowymi są bardzo ruchliwe i mogą zwiększyć jego rozpuszczalność. Równowaga między jonami kadmu w roztworze a zasorbowanymi w fazie stałej zależy od pH, siły jonowej i obecności konkurencyjnych jonów. Wraz ze wzrostem pH gleby zwiększa się w roztworze glebowym zawartość jonów kompleksowych $\text{Cd}(\text{OH})^+$ oraz związków cząsteczkowych CdCO_3^0 , a zmniejsza udział pojedynczych jonów Cd^{2+} , jak również bardzo ruchliwych jonów CdCl^+ [65].

3.2. Chrom

W środowisku naturalnym występowanie chromu jest ściśle związane z zasadowymi skałami magmowymi (1600–3400 mg/kg) oraz z utworami ilastymi (60–120 mg/kg). Zawartość chromu w glebach krajowych mieści się w przedziale od 7 (gleby piaskowe) do 24 mg/kg (gleby gliniaste), przy średniej zawartości wynoszącej 20 mg/kg [69].

Chrom może występować w kilku chemicznych formach o stopniach utleniania od 0 do +6, przy czym tylko dwie z nich: trójwartościowa i sześciowartościowa są stabilne w środowisku naturalnym. Formy te różnią się znacznie ładunkiem, właściwościami fizykochemicznymi, a także chemiczną i biologiczną reaktywnością, w tym mobilnością i biodostępnością, a także toksycznością [30, 118, 139].

Chrom trójwartościowy jest ważny w funkcjonowaniu organizmów żywych, podczas gdy chrom sześciowartościowy wywiera na nie wpływ toksyczny. Wyższa toksyczność związków chromu sześciowartościowego niż chromu trójwartościowego wynika z większej ich siły utleniającej i większej przenikalności przez błony komórkowe. Ponadto związki chromu sześciowartościowego są lepiej rozpuszczalne, mobilne i biodostępne w porównaniu do słabiej rozpuszczalnych form chromu trójwartościowego [10].

W redukcyjnych warunkach środowiska występują jony Cr^{3+} . Mają one właściwości zbliżone do jonów Al^{3+} i Fe^{3+} i wykazują tendencje do tworzenia sześciokoordynowanych oktaedrycznych jonów kompleksowych z różnymi ligandami, np. wodą, amoniakiem i organicznymi ligandami zawierającymi atomy tlenu, azotu i siarki. Ponadto tworzą one hydroksykompleksy $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ [83]. Można przyjąć, że w środowisku glebowym i wodnym, w zależności od pH i Eh występują następujące formy chromu: przy pH 3,8–6,3 $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, przy pH 6,3–11,5 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ i przy pH > 11,5 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ [7].

Natomiast w warunkach utleniających stosunkowo trwałe są związki Cr^{6+} w postaci anionów dichromianowych(VI) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i chromianowych(VI) CrO_4^{2-} . Należą one do najbardziej mobilnych form chromu w glebach i wodach i mogą być pobierane przez rośliny. Ponadto są łatwo wymywane do głębszych poziomów

glebowych i mogą powodować zanieczyszczenie wód podziemnych i powierzchniowych. W przeciwieństwie do jonów Cr^{3+} , jony Cr^{6+} są bardzo słabo sorbowane przez nieorganiczne składniki gleb.

3.3. Miedź

Miedź w skorupie ziemskiej wykazuje typowe skłonności chalkofilne oraz tendencje do podstawień jonów Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , w związku z czym największe jej koncentracje przypadają na zasadowe skały magmowe [122]. Średnia zawartość miedzi w glebach Polski wynosi 6,6 mg/kg [158].

W wodach glebowych i gruntowych miedź może występować w zależności od warunków pH i Eh: w postaci jonów Cu^{2+} przy Eh 100–200 mV i pH < 6, a także, choć rzadziej, w postaci jonów Cu^+ i Cu^{3+} oraz w postaci jonów uwodnionych i cząsteczek obojętnych. Może również tworzyć różnego rodzaju związki kompleksowe, zwłaszcza chelatowe [98]. Przy niskich wartościach pH miedź występuje w formie kationowej CuOH^+ a wraz z jego wzrostem przeważają jej formy anionowe $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ i $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ [103].

3.4. Nikiel

Największe koncentracje niklu w skorupie ziemskiej występują w ultrazasadowych skałach magmowych i skałach ilastych, a o jego rozmieszczeniu i zachowaniu w środowisku decyduje w dużej mierze żelazo i kobalt, z którymi jest związany geochemicznie [122]. Średnia zawartość niklu w glebach Polski wynosi 6,2 mg/kg [158].

W przyrodzie nikiel występuje na drugim stopniu utlenienia, chociaż jego wartościowość może zmieniać się w zakresie od +1 do +6. Tworzy on kompleksowe kationy i aniony, które przy pH > 5 są mało ruchliwe. W związku z tym migruje on jedynie w wodach kwaśnych lub słabo kwaśnych środowiska utleniającego w postaci jonów Ni^{2+} lub kompleksowych związków organicznych.

3.5. Ołów

Ołów jest mało aktywny w środowiskach geochemicznych, tworzy głównie słabo rozpuszczalne minerały siarczkowe i podlega koncentracji w kwaśnych skałach magmowych oraz ilastych skałach osadowych. Ze względu na dość ograniczoną rozpuszczalność minerałów, w których skład wchodzi, jest w środowisku mniej ruchliwy niż cynk i kadm. Jego średnia zawartość w skorupie ziemskiej wynosi 15 mg/kg, a w powierzchniowych poziomach gleb – 20 mg/kg [72].

W środowisku poza formami mineralnymi ołów występuje w postaci alkiowych pochodnych, głównie w formie tetrametylku ołowiu i tetraetylku ołowiu, które łatwo przechodzą w toksyczne trójalkilowe pochodne ołowiu [51, 140].

W roztworach glebowych ołów rzadko występuje w postaci kationu Pb^{2+} , tworzy natomiast związki kompleksowe. W kwaśnych roztworach glebowych (pH

< 5,5) przeważają kationy PbHCO_3^+ , a w roztworach obojętnych i alkalicznych ($\text{pH} > 6,5$) dominują jony Pb(OH)_4^{2-} , $\text{Pb(CO}_3)_2^{2-}$ i PbOH^+ oraz organiczne jony kompleksowe. Przy $\text{pH} > 8$ tworzy aniony HPbO_2^- i PbO_2^{2-} , a także cząsteczki PbO_2 i Pb(OH)_2 [72]. Rozpuszczalność nieorganicznych związków ołowiu jest ograniczona przez tworzenie słabo rozpuszczalnych związków, takich jak: PbSO_4 , PbCO_3 , $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_2\text{OH}$, $\text{PbO(PO}_4)_2$ i Pb(OH)_2 [123].

W wodach podziemnych ołów podlega silnej sorpcji przez minerały ilaste, substancję organiczną oraz uwodnione tlenki żelaza i manganu. Obecność w wodzie węglanów i siarczanów powoduje wytrącanie ołowiu w postaci trudno rozpuszczalnych soli [54].

3.6. Cynk

Cynk jest powszechnym składnikiem skorupy ziemskiej. Może on wykazywać skłonności oksyfilne i chalkofilne. Dzięki stosunkowo dobrej rozpuszczalności minerałów wtórnych (z wyjątkiem węglanów i wodorotlenków) łatwo migruje z wodami podziemnymi. Średnia zawartość Zn w glebach Polski wynosi 32,4 mg/kg [158].

Formy cynku w glebach zależą od ich odczynu. Przy pH poniżej 7,7 dominującą formą cynku są jony Zn^{2+} , a powyżej tej wartości – jony ZnOH^+ . Cynk tworzy również liczne jony kompleksowe powstałe w wyniku reakcji hydrolizy i reakcji z jonami nieorganicznymi: ZnCl^+ , ZnOH^+ , ZnHCO_3^+ , ZnO_2^{2-} , Zn(OH)_3^- , ZnCl_3^- oraz chelatowania ze związkami organicznymi. W specyficznych warunkach cynk może występować w formie jonów: $\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}$, Zn(OH)_4^{2-} , Zn(CN)_4^{2-} . Poza tym tworzy pary jonowe, np. ZnSO_4^0 , ZnCO_3^0 , ZnHPO_4 , a także połączenia z ligandami organicznymi występując w formie metaloorganicznych połączeń chelatowych [70]. Związki kompleksowe ZnSO_4 i ZnHPO_4 mogą mieć znaczny wpływ na całkowitą zawartość cynku w roztworze [5]. Monomeryczne produkty hydrolizy jonów cynku mogą ulegać polimeryzacji [180].

Jony cynku lepiej migrują w kwaśnych wodach środowisk utleniających, a słabiej w wodach obojętnych i alkalicznych. W wodach o $\text{pH} < 4$ dominują jony Zn^{2+} , a przy $\text{pH} > 5$ kompleksowe związki siarczanowe i chlorkowe (ZnSO_4^0 , ZnCl^+ , ZnCl_2^0), natomiast w zasadowych wodach wodorowęglanowych cynk występuje w postaci jonów i cząsteczek ZnOH^+ , Zn(OH)_2^0 [98].

Jak wynika z powyższych danych metale przejściowe, w zależności od środowiska reakcji, mogą tworzyć jony kompleksowe o złożonej budowie i różnej wartościowości tworzonego kompleksu, bez zmiany wartościowości metalu centralnego. Ponieważ w badaniach własnych przedstawionych w monografii nie określano sfer koordynacyjnych kompleksów metali, które mogły występować w roztworze, zastosowano następującą symbolikę: Me(II) dla jonów na drugim stopniu utlenienia i Me(III) dla jonów na trzecim stopniu utlenienia.

4. Metody oczyszczania wód

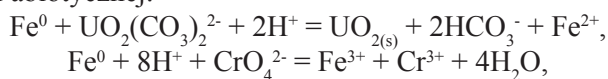
Zaostrzenie dyrektyw dotyczących jakości wód powoduje, że należy zmniejszyć uciążliwość głównych ognisk zanieczyszczenia środowiska metalami poprzez stosowanie metod remediacji zanieczyszczonych wód podziemnych, a także wprowadzanie bardziej skutecznych technologii oczyszczania ścieków wymagających niskich nakładów finansowych.

Wśród metod remediacji zanieczyszczonych wód podziemnych *in situ*, które ze względu na niższe koszty cieszą się większym zainteresowaniem niż metody *ex situ*, dużą uwagę poświęca się przepuszczalnym barierom reaktywnym (PBR). PBR to konstrukcje inżynierskie wykonane z reaktywnego materiału umieszczone w formacji wodonośnej w celu usunięcia zanieczyszczeń z przepływających przez nie wód gruntowych. Materiał reaktywny może być umieszczany w wąskim rowie lub też wewnątrz wprowadzonych do gruntu prefabrykatów lub kolumn filtracyjnych. Dzięki procesom fizycznym, chemicznym lub biologicznym w barierze tej następuje oczyszczanie wód podziemnych, bez konieczności ich pompowania na powierzchnię. Ze względu na naturalny przepływ wód podziemnych przez strefę oczyszczania, technologia ta nie wymaga dostarczania energii i tym samym nie jest kosztowna w eksploatacji. Głównymi materiałami używanymi w PBR są: węglany stosowane do remediacji kwaśnych wód dołowych pochodzących z odwodnienia kopalń, żelazo na zerowym stopniu utlenienia oraz kopaliny o bardzo dobrych właściwościach sorpcyjnych, w tym zeolity, bentonity i substancje bogate w materię organiczną [108]. PBR może być stosowana jako:

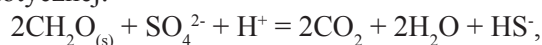
- środek zapobiegający degradacji środowiska gruntowo-wodnego dla źle usytuowanych i niewłaściwie zabezpieczonych składowisk odpadów;
- środek zapobiegający degradacji środowiska gruntowo-wodnego, którego zabezpieczenie uległo uszkodzeniu;
- środek służący do likwidacji zanieczyszczeń z wód podziemnych, które znalazły się w nich wskutek nieszczelności zbiorników i rurociągów oraz awarii maszyn i urządzeń [96].

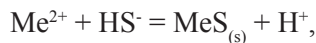
W PBR zachodzą reakcje:

- redukcji abiotycznej:

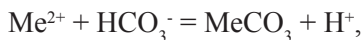


- redukcji biotycznej:





– wytrącania:



– adsorpcji i wymiany jonowej.

Od zachodzących w barierach reakcji zależy ich trwałość. Wytrącanie się substancji nierozpuszczalnych i zatykanie porów w PBR, utlenianie się Fe^0 , a także substancji organicznej oraz wyczerpanie się pojemności sorpcyjnej powodują, że bariera przestaje spełniać swoje zadanie. Dlatego stan jakości bariery musi być monitorowany, m.in. poprzez dokładnie rozmieszczone studnie obserwacyjne, w których mierzy się poziom zwierciadła wody i zmiany stężeń zanieczyszczeń.

W przypadku starych składowisk odpadów przemysłowych o nieuszczelnionym podłożu skuteczną metodą odcięcia źródła zanieczyszczenia od naturalnego podłoża i wód gruntowych jest zastosowanie uszczelnienia obramowującego, którego zadaniem jest stworzenie nieprzepuszczalnej bariery wokół i pod składowiskiem. Uszczelnienie to powinno być wykonane z nieprzepuszczalnych gruntów o niskim współczynniku filtracji ($k < 10^{-9}$ m/s) i wysokiej pojemności sorpcyjnej.

W składowiskach nowobudowanych zgodnie z wytycznymi zawartymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [131] wymagania dotyczące lokalizacji i budowy składowiska odpadów zapobiegają zanieczyszczeniu wód powierzchniowych i podziemnych, gleby i ziemi oraz powietrza.

Należy jednak zaznaczyć, że bariera geologiczna naturalna lub wykonana sztucznie z materiału o współczynniku filtracji $1,0 \cdot 10^{-9}$ m/s, który jest również zalecany przez Komisję Unii Europejskiej [173], przepuszcza około 30% średniej infiltracji opadów atmosferycznych, która dla Polski wynosi 100 mm/rok. Wysoka pojemność sorpcyjna materiałów uszczelniających powoduje dodatkową ochronę przed przenikającymi przez składowisko i tę warstwę wodami infiltrującymi. Wspomagającą ochronę i ograniczenie transportu zanieczyszczeń do środowiska wodno-gruntowego w nowobudowanych składowiskach odpadów innych niż niebezpieczne mogą stanowić warstwy (ekrany) pośrednie o wysokiej pojemności sorpcyjnej w stosunku do zanieczyszczeń. Badania nad wspólnym składowaniem odpadów górniczych i popiołów wskazują na możliwość ograniczenia transportu zanieczyszczeń ze składowisk [29].

Natomiast ograniczenie emisji metali ciężkich do ścieków miejskich z warsztatów rzemieślniczych i małych przedsiębiorstw może być osiągnięte poprzez oczyszczanie ścieków w miejscu ich wytwarzania („u źródła”) metodą adsorpcji przez powszechnie dostępne kopaliny, odpady i produkty uboczne z przemysłu i rolnictwa, o wysokiej porowatości i znacznej pojemności sorpcyjnej w stosunku do jonów metali ciężkich. Materiały te mogą być, przede wszystkim pod względem ekonomicznym, bardziej atrakcyjne niż powszechnie stosowane

węgłe aktywne [3, 6, 9, 52, 89, 91]. Ścieki mogą być oczyszczane w urządzeniu, w którym wykorzystywany będzie najprostszy technologicznie układ statycznego kontaktu sorbentu z zanieczyszczonymi wodami typu batch.

Innym sposobem na polepszenie jakości ścieków oczyszczonych i jakości osadów komunalnych jest usuwanie jonów metali ciężkich ze ścieków miejskich w istniejących ciągach technologicznych oczyszczalni, a więc ich separacja przed wydzieleniem osadów ściekowych.

Pojemność sorpcyjna materiałów zarówno wykorzystywanych przy budowie PBR jak i używanych do usuwania metali ciężkich ze ścieków jest oceniana na podstawie wyników badań przeprowadzanych w laboratoriach [90], gdzie również dobierane są optymalne parametry pracy instalacji, zapewniające maksymalne efekty oczyszczania ścieków przy minimalnym zużyciu energii elektrycznej.

5. Mechanizmy wiązania metali ciężkich

Podczas przepływu zanieczyszczeń w strumieniu wód zachodzą następujące zjawiska [148]:

- transport zanieczyszczeń ze średnią prędkością równą średniej prędkości porowej v_p cząsteczek wody – adwekcja;
- przepływ strumienia zanieczyszczeń ze strefy o wyższym stężeniu do strefy o niższym stężeniu, niezależnie od kierunku przepływu roztworu – dyfuzja, w przypadku wody płynącej proces transportu dyfuzyjnego danej substancji nakłada się na transport adwekcyjny;
- rozproszenie substancji rozpuszczonej w roztworze na skutek zróżnicowanych prędkości poszczególnych strug roztworu w porach – dyspersja hydrodynamiczna;
- wiązanie przez kompleks sorpcyjny substancji rozpuszczonych w roztworze – sorpcja i uwalnianie uprzednio zasorbowanych jonów – desorpcja;
- biodegradacja i rozpad promieniotwórczy.

Transport zanieczyszczeń rozpuszczonych w wodzie, któremu towarzyszy zjawisko sorpcji opisuje równanie zwane równaniem adwekcji-dyspersji (równanie A-D), przy założeniu, że porowatość efektywna n_e ośrodka gruntowego nie ulega zmianie [100]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(\underline{D}_h^* \text{grad} C) - \text{div}(C v_p) + S \quad (5.1.)$$

gdzie:

- C – stężenie zanieczyszczenia w wodzie [kg/m^3],
- \underline{D}_h^* – współczynnik dyspersji hydrodynamicznej [-],
- v_p – średnia prędkość cząsteczek wody w porach gruntu [m/s],
- S – sorpcja zanieczyszczeń [mg/kg].

Jednym z istotnych czynników wpływających na migrację zanieczyszczeń w wodach jest sorpcja substancji przez materiał warstwy wodonośnej. Wyróżnia się 5 sposobów wiązania zanieczyszczeń w środowisku naturalnym przez gleby, utwory strefy aeracji i skały wodonośne, tj.:

- sorpcję mechaniczną polegającą na zatrzymywaniu w przestrzeniach między cząstkami fazy stałej zawiesin i mikroorganizmów, zawartych w roztworze zanieczyszczeń – jest ona zależna od wielkości porów i ich rozkładu;
- sorpcję fizyczną (niespecyficzną) polegającą na wiązaniu przez fazę stałą substancji rozpuszczonych słabymi siłami oddziaływań międzycząstecz-

kowych typu fizycznego, np. siłami van der Waalsa, wiązaniami mostka wodorowego itp. – jest ona procesem niespecyficznym, nie wynikającym z przemieszczania się elektronów, który może zachodzić przy polaryzacji adsorbentu, wiązanie fizyczne jest procesem odwracalnym, związanym z małym ciepłem adsorpcji i zachodzi głównie w niskich temperaturach, w jej wyniku powstaje zazwyczaj wiele warstw;

- sorpcję chemiczną (specyficzną) polegającą na tworzeniu trwałych wiązań chemicznych jonowych lub kowalencyjnych między jonem metalu a powierzchnią sorbentu – jest procesem w wysokim stopniu specyficznym, zachodzącym w szerokim przedziale temperatur i charakteryzującym się istotnym wpływem temperatury na zdolności adsorpcyjne, posiada stosunkowo duże ciepło adsorpcji (wymaga dostarczenia energii) i często jest nieodwracalna, w jej wyniku powstają głównie monowarstwy cząsteczek;
- wymianę jonową polegającą na zastępowaniu jonów słabo związanych z sorbentem (zarówno na powierzchniach zewnętrznych, jak i wewnętrznych) przez jony występujące w roztworze – jest procesem odwracalnym (z wyjątkiem stabilizacji jonów), główne różnice między nią a sorpcją polegają na tym, że w równaniu wynikającym z prawa działania mas przy sorpcji operujemy tylko stężeniami jednego składnika, podczas gdy dla sorpcji wymiennej równania pozwalają na obliczenie parametrów sorpcji dla wszystkich jonów konkurujących o zajęcie miejsc aktywnych fazy stałej;
- sorpcję biologiczną polegającą na unieruchomieniu jonów metali przez organizmy żywe i rośliny, w której jony metali mogą wnikać do organizmów w wyniku wielu mechanizmów, a jednym z nich jest transport w formie kompleksowej z substancjami organicznymi.

Stwierdzono, że w przebiegu sorpcji powierzchniowej procesy sorpcji fizycznej i chemicznej zachodzą równolegle [104, 114]. Wyniki badań pokazują, że właściwa wymiana jonowa zachodzi głównie przy niskich wartościach pH, natomiast przy wyższych wartościach pH możemy mówić o chemisorpcji i wytrącaniu [66]. Badania dotyczące sorpcji i wymiany jonowej należą obecnie do jednych z ważniejszych procesów, którymi zajmują się m.in. hydrogeochemia, ochrona i inżynieria środowiska.

Działanie omawianych procesów polega przede wszystkim na modyfikowaniu składu jonowego wód warstwy wodonośnej i opóźnianiu migracji zanieczyszczeń w strumieniu wód podziemnych, a także jest jednym ze sposobów usuwania zanieczyszczeń z wód i ścieków.

Oprócz sorpcji metale mogą podlegać także procesom wytrącania i współwytrącania, a metale występujące na różnych stopniach utlenienia mogą ulegać utlenianiu i redukcji, które również powodują unieruchomienie metali. Metale w postaci kationów wraz ze wzrostem pH ulegają wytrąceniu w postaci wodorotlenków. Mogą także ulegać współwytrąceniu w obecności jonów żelaza. Obecność jonów o wyższym potencjale normalnym lub substancji organicznej, powoduje zmianę stopnia utlenienia metalu przyczyniając się do zmiany skuteczności

sorpcji. Przykładem jest utlenianie jonów Cr^{3+} do Cr^{6+} w obecności jonów Mn^{4+} , wg reakcji:



oraz redukcja jonów Cr^{6+} do Cr^{3+} w obecności materii organicznej lub siarczków.

6. Czynniki determinujące sorpcję

O zachowaniu zanieczyszczeń, zwłaszcza metali ciężkich, dostających się do środowiska wodno-glebowo-gruntowego w wyniku działalności człowieka, decydują dwie przeciwstawne grupy zjawisk. Pierwsza grupa obejmuje procesy: sorpcji jonów i wymiany jonowej przez kompleks sorpcyjny, wytrącania związków nierozpuszczalnych, reakcji redoks, hydrolizy, krystalizacji oraz akumulacji biologicznej. Procesy te prowadzą do zmniejszenia rozpuszczalności i ruchliwości pierwiastków. Do drugiej grupy należą procesy zwiększające mobilność pierwiastków, a więc desorpcja, rozpuszczalność oraz mineralizacja związków organicznych. Intensywność wymienionych zjawisk zależy od fizycznych i chemicznych warunków układu faza stała – roztwór, tj.:

- składu fazowego fazy stałej – zawartości: minerałów ilastych, substancji organicznej, tlenków żelaza i manganu, węglanów i siarczków;
- właściwości roztworu – potencjału redox, pH, temperatury, stężenia związków organicznych i nieorganicznych, stężenia jonów metali i ich właściwości fizykochemicznych.

Do najważniejszych właściwości sorbentów wpływających na ich zdolność wiązania metali ciężkich należy powierzchnia właściwa, porowatość i pojemność wymiany kationów określona poprzez sumę kationów wymiennych o charakterze zasadowym – S (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+}) i kwaśnym – H_h (H^{+} , Al^{3+}).

Do najważniejszych substancji odpowiedzialnych za sorpcję jonów metali w środowisku naturalnym zaliczane są: minerały ilaste, uwodnione tlenki żelaza, tlenki manganu oraz materia organiczna.

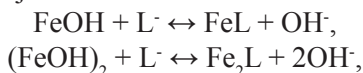
Minerały ilaste charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą (od 10–20 m²/g dla kaolinitu do 600–800 m²/g dla montmorillonitu) i ujemnym ładunkiem powierzchni, którego źródłem są:

- wolne grupy hydroksylowe znajdujące się na krawędziach i zewnętrznych powierzchniach płaszczyzn minerałów mogące w zależności od wartości pH ulegać dysocjacji, a zdolność do odszczepienia atomu wodoru zmniejsza się wraz ze spadkiem pH, ładunki te są zmienne (nietrwałe);
- podstawienia izomorficzne w sieci krystalicznej przez jony o zbliżonych promieniach jonowych, a różnej wartościowości, w tetraedrycznej warstwie krzemio-tlenowej jon Si^{4+} może być podstawiony przez Al^{3+} , a w oktaedrycznej warstwie glino-tleno-wodorotlenowej jony Fe^{2+} , Mg^{2+} mogą podstawiać Al^{3+} .

Całkowity ładunek ujemny pochodzący od anionów tlenowych (O=) przeważa nad sumą ładunków kationów (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}), co w efekcie decyduje o ujemnym ładunku powierzchni pakietów. Ta niewielka nadwyżka ładunku ujemnego powierzchni pakietów jest równoważona przez słabo związane międzypakietowe kationy wymienne. Powstający ujemny ładunek jest trwały i nie zależy od pH. W typowym zakresie pH wód naturalnych minerały ilaste charakteryzują się ujemnym ładunkiem powierzchni, co oznacza, że mogą wiązać kationy metali, w tym kationy metali ciężkich: Cd(II) , Pb(II) , Cu(II) , Ni(II) , Cr(III) .

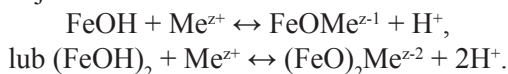
Tlenowodorotlenki żelaza (hematyt Fe_2O_3 , ferrihydryt $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, goethyt $\alpha\text{-FeOOH}$, lepidokrokit) charakteryzują się dobrze rozwiniętymi powierzchniami właściwymi do $800 \text{ m}^2/\text{g}$ i wysokimi wartościami potencjału izoelektrycznego (pH_{ZPC}) w granicach pH 7–9. W wodach naturalnych powierzchnia wodorotlenków żelaza ma ładunek dodatni, co umożliwia im wiązanie przede wszystkim anionów.

Centrami aktywnymi są niewysyczone powierzchniowe grupy OH^- lub H_2O [102]. Aniony (chlorki, fluorki, fosforany, krzemiany, chromiany, szczawiany) mogą być wiązane: silnie – w wyniku sorpcji specyficznej polegającej na wymianie powierzchniowej grupy hydroksylowej przez anion nieorganiczny lub organiczny (L^-), wg reakcji:



albo labilnie – w wyniku sorpcji niespecyficznej lub gdy aniony zachowują swoją otoczkę hydratacyjną (azotany(V), chlorany(VII)) [126, 127]. Sorpcja anionów przez tlenki żelaza zależy od pH i maleje wraz z jego wzrostem.

Uwodnione tlenki żelaza mogą również sorbować kationy, w tym metale ciężkie według reakcji:



Sorpcja kationów zachodzi przy wyższych wartościach pH.

Tlenki manganu również charakteryzują się dużymi powierzchniami właściwymi (do $360 \text{ m}^2/\text{g}$). W odróżnieniu od tlenków żelaza charakteryzują się niższymi (do pH 4) wartościami potencjału izoelektrycznego [102]. W związku z tym mogą wiązać kationy w wyniku oddziaływania z grupami OH^- , a mechanizm sorpcji jest zbliżony do wiązania jonów przez tlenki żelaza. Obecność tlenków manganu(IV) w glebie przyczynia się do utleniania jonów chromu(III) [81, 152].

W przypadku biolitów i gleb organicznych istotnym składnikiem kompleksu sorpcyjnego jest **materia organiczna**. Zalicza się do niej sumę obumarłych składników organicznych, głównie roślinnych występujących w glebie. Wśród bezpostaciowych substancji będących produktami rozkładu resztek organicznych i związków powstających w wyniku resyntezy prowadzonej przez mikroorganizmy glebowe można wyróżnić:

- nieswoiste substancje próchniczne, do których zalicza się związki organiczne o dużej masie cząsteczkowej, takie jak polisacharydy i białka oraz substancje prostsze – cukry, aminokwasy, itp.;
- substancje swoiste, tzn. substancje humusowe, do których zalicza się według wzrastającej masy cząsteczkowej: kwasy fulwowe rozpuszczalne w wodzie w całym zakresie pH oraz kwasy i wodorotlenki, kwasy huminowe rozpuszczalne w roztworze wodorotlenku sodu oraz huminy nierozpuszczalne w wodzie, wodorotlenki i kwasy [182].

Z punktu widzenia chemicznego substancje humusowe są ugrupowaniami aromatycznych i alifatycznych jednostek kowalencyjnych połączonych ze sobą mostkami atomów tlenowych $-O-$ i azotowych $-N=$ posiadających liczne grupy funkcyjne: karboksylowe, hydroksylowe fenoli, metoksylowe, alkoholowe i aminowe połączone z częścią aromatyczną lub alifatyczną. Na właściwości sorpcyjne kwasów humusowych wpływa obecność grup donorowych, które mają zdolność do oddziaływania z jonami metali, a także obecność mostków łączących pierścienie aromatyczne kwasów odpowiedzialnych za ich porowatą strukturę [33]. Kwasy humusowe charakteryzują się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą w zakresie 800–900 m²/g i wysoką pojemnością wymiany kationów (480–1400 cmol(+)/kg), która wynika z ujemnego ładunku powierzchni cząstek kwasów. Źródłem ujemnych ładunków są zdysocjowane grupy karboksylowe $-COOH$ i hydroksylowe fenoli $-OH$. Ładunki te silnie zależą od pH. Dla cząstek kwasów humusowych potencjał izoelektryczny – pH_{ZPC} został wyznaczony przy pH 2,5–3. Pojemność wymiany kationów biolitów jest dodatnio skorelowana z zawartością węgla organicznego [149].

Badania sorpcji jonów Cr(III) przez wydzielone z torfu frakcje różnej wielkości i o różnej zawartości kwasów humusowych, wykazały, że były one wiązane w największej ilości przez frakcję 200–630 μm , która wyróżniała się najwyższą zawartością substancji humusowych i najwyższą rzeczywistą pojemnością wymiany kationów [92].

W glebie związki humusowe występują bardzo rzadko w stanie wolnym. Przeważnie tworzą połączenia z substancjami mineralnymi (minerałami ilastymi, tlenkami żelaza i glinu) zwane ogólnie związkami lub **kompleksami mineralno-organicznymi**. Połączenia minerałów ilastych z substancją organiczną mogą odbywać się w wyniku tworzenia mostków kationowych z udziałem kationów Al^{3+} , Fe^{2+} , poprzez wiązania van der Waalsa, z udziałem wiązania wodorowego. Połączenia substancji organicznej z żelazem, glinem i innymi pierwiastkami wielowartościowymi mogą tworzyć się jako związki kompleksowe, w których każdy rodnik połączony jest tylko jednym wiązaniem koordynacyjnym z jodem centralnym lub jako związki wewnątrz kompleksowe (chelaty), w których rodnik cząsteczki jest połączony z centralnym kationem kilkoma koordynacyjnymi wiązaniami tworzącymi zamknięte pierścienie [107].

Przebieg procesów sorpcji zależy także od warunków fizykochemicznych środowiska, w którym zachodzi sorpcja, tj. pH, Eh, temperatury, składu chemicznego roztworu i stężenia substancji rozpuszczonych w roztworze. Parametrem krytycznym wpływającym na zdolności sorpcyjne jest odczyn roztworu równowagowego, szczególnie w przypadku materii organicznej, ponieważ zdolność wiązania przez nią jonów metali jest uwarunkowana przez ładunki zależne od pH [85, 89]. Ze względu na obecność powierzchniowych grup funkcyjnych koloidy, w zależności od pH środowiska wodnego, mogą być donorami lub akceptorami protonów [15, 44]:

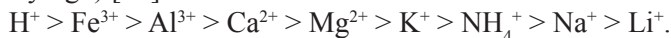


Wraz ze spadkiem pH następuje zmniejszenie ujemnych ładunków na powierzchni do wartości zwanej punktem izoelektrycznym (pH_{pzc} – point of zero charge), kiedy to powierzchnia przyjmuje ładunek obojętny, a dalsze obniżenie pH powoduje pojawienie się na powierzchni ładunków dodatnich. Punkt izoelektryczny powierzchni minerałów zależy od rodzaju minerału i wynosi: dla montmorillonitu – 2,5; kwarcu – 2,9; kaolinitu – 4,5; $\text{Al}(\text{OH})_3$ – 5,0; goethytu αFeOOH – 7,3; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – 8,5; hematytu $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ – 8,5; kalcytu CaCO_3 – 9,5; torfu – 2,5–3,0 [15, 47, 128]. Oznacza to, że w przypadku minerałów ilastych zmiana ładunków z ujemnych na dodatnie następuje rzadko, jedynie przy silnym zakwaszeniu wód.

Generalnie obserwuje się wzrost sorpcji wraz ze wzrostem pH roztworu. Sorpcja $\text{Cu}(\text{II})$ i $\text{Zn}(\text{II})$ przez sorbenty mineralne: montmorillonit, kaolinit i goethyt oraz układy montmorillonit/goethyt, kaolinit/goethyt i kaolinit/montmorillonit wzrastała wraz ze wzrostem pH w granicach 4–8 [37]. Badania wiązania $\text{Co}(\text{II})$ przez tlenki Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO_2 , TiO_2 , Zr_2O oraz bentonit wskazały na wzrost sorpcji wraz z odczynem roztworu w granicach pH od 5 do 8, a powyżej pH 8 następowało wytrącenie kobaltu w postaci $\text{Co}(\text{OH})_2$ [181]. Zależność sorpcji od pH roztworu wskazuje na tworzenie się powierzchniowych związków kompleksowych [8].

Natomiast dla substancji organicznej optymalna sorpcja jonów $\text{Cu}(\text{II})$ przez torf metodą batch przebiegała w zakresie pH 3,5–6,5 [94]. Ponadto pH powinno być nie niższe niż 3,0–3,5 i nie wyższe niż 8,0–8,5 [27, 94, 111]. Gossett [46] podaje, że sorpcja metali z roztworu na torfach zmienia się od 0% do prawie 100% przy zmianie pH w zakresie od 4 do 5 jednostek.

Wpływ rodzaju kationu na sorpcję wymienną zależy od wartościowości, promienia oraz stopnia jego uwodnienia. Wraz ze wzrostem wartościowości kationów wzrasta ich zdolność wymienna, tzw. energia wejścia do kompleksu sorpcyjnego. Najsilniej przez fazę stałą wiązane są jony Fe^{3+} i Al^{3+} . Jony trój- i dwuwartościowe są lepiej zatrzymywane niż jony jednowartościowe (zasada Schultz-Hardy'ego) [44]:

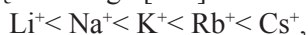


Wyjątek stanowią jony H^+ , które zachowują się jak jony dwu- lub trójwartościowe. Uszeregowanie kationów w zależności od energii wejścia dla poszczególnych składników kompleksu sorpcyjnego gleby nieco się różni:

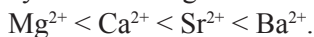
montmorillonit	$\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$,
illit	$\text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$,
substancja humusowa	$\text{H}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$.

Oprócz energii wejścia wyróżnia się energię wyjścia z kompleksu sorpcyjnego. Przyjmuje się, że im łatwiej kation jest sorbowany przez kompleks sorpcyjny, tym trudniej można go z niego usunąć.

Zdolność wymienna kationów o tej samej wartościowości zależy od wielkości ich promieni. W środowisku bezwodnym energia wejścia kationu do kompleksu sorpcyjnego zwiększa się na ogół, wraz ze wzrostem promieni jonów, zarówno jedno- jak i wielowartościowych. Również w tym przypadku jony H^+ zachowują się nietypowo. W zjawiskach sorpcji ważną rolę odgrywa stopień uwodnienia jonów związany z wielkością ich promieni. Im promień jonu jest większy, tym słabsze jest pole elektryczne wytworzone przez ten jon w roztworze i mniejszy stopień hydratacji. Wraz ze wzrostem promieni jonów uwodnionych zmniejsza się ich energia wejścia do kompleksu sorpcyjnego. Dla jonów jednowartościowych energia wejścia zmienia się w szeregu [151]:



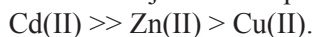
a dla jonów dwuwartościowych – w szeregu:



W przypadku tworzenia przez jon metalu związków kompleksowych z ligandami nieorganicznymi i organicznymi, jego sorpcja zmienia się wraz ze zmianą pH podobnie jak samego liganda [15].

Rodzaj jonu metalu wpływa również na rodzaj tworzonych związków kompleksowych z sorbentami i szybkość ich tworzenia. Jony Cr(III) , Pb(II) i Cu(II) tworzą połączenia kompleksowe należące do związków wewnątrzsferowych, stabilnych, które powstają wolno, w przeciwieństwie do jonów Cd(II) , Zn(II) i Ni(II) tworzących związki kompleksowe zewnątrzsferowe, labilne, powstające szybko. Natomiast badania wiązania metali ciężkich przez klinoptylolit prowadzone przez Mozgawę i Bajdę [106] wskazują na szybką sorpcję Cr(III) i wolniejszą Cd(II) , Ni(II) i Pb(II) .

Na wiązanie jonów metali ma również wpływ rodzaj anionów w roztworze. Zależy on od rodzaju metalu i jego zdolności do tworzenia związków kompleksowych z anionami obecnymi w roztworze. Zdolność jonu Cd(II) do tworzenia związków kompleksowych z jonami chlorkowymi o wysokiej stałej trwałości wynoszącej $\log K = 1,35$, powoduje około dwukrotne zmniejszenie ilości wiązanych jonów przez torf niski, w porównaniu do ilości jonów wiązanych z roztworów siarczanów [89]. Wpływ jonów chlorkowych na mobilność metali jest zgodny z szeregiem wartości stałych trwałości jonów kompleksowych $\log K$:



Natomiast wpływ siły jonowej roztworu na sorpcję metali ciężkich zależy od dominującego mechanizmu sorpcji [37]. Sorpcja maleje wraz ze wzrostem siły jonowej, gdy tworzą się związki kompleksowe zewnątrzsferowe lub tylko nieznacznie się zmienia w czasie tworzenia się związków wewnątrzsferowych.

Stwierdzono również, że ilość wiązanych jonów metali przez minerały ilaste zależy od siły jonowej tylko przy niskim pH roztworu [60].

Badania wpływu czasu na sorpcję metali pokazały, że adsorpcja do warstwy powierzchniowej zachodzi bardzo szybko, natomiast ustalanie się równowagi sorpcyjnej jest procesem długotrwałym [114]. W ciągu 15 minut zasorbowanych zostaje około 90% kationów w stosunku do stężenia wyjściowego, a stan równowagi osiągnięty zostaje po 20 godzinach. Natomiast według Mozgawy i Bajdy [106] po 120 minutach zostaje związane 90–100% ogólnej ilości jonów w roztworze.

Ilość wiązanych jonów metali zależy także od stężenia zawiesiny. Wzrost koncentracji fazy stałej w roztworze powoduje spadek sorpcji. Na przykład wzrost stężenia zawiesiny z 4 do 32 mg/dm³ spowodował ośmiokrotny spadek sorpcji jonów Pb(II) na torfie sfagnowym [55].

Stężenie zawiesiny ma również wpływ na szybkość sorpcji. Przy stałym stężeniu początkowym metalu w roztworze, sorpcja rośnie wraz ze wzrostem stężenia zawiesiny, ponieważ następuje zwiększenie powierzchni dla sorbowanych jonów [55].

Szybkość sorpcji zależy również od temperatury. Wzrost szybkości sorpcji w zależności od temperatury ma charakter wykładniczy, a zależność stałej szybkości od temperatury podaje wzór Arrheniusa:

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (6.1.)$$

gdzie:

k – stała szybkość reakcji [mol/(dm³·s)],

A – stała [-],

E – energia aktywacji [J/mol],

R – stała gazowa [J/(mol·K)],

T – temperatura [K].

Podwyższenie temperatury bardziej zwiększa szybkość reakcji endotermicznych niż egzotermicznych.

7. Modele sorpcji

W celu określenia zdolności sorbentów do wiązania metali prowadzone są badania laboratoryjne, które można podzielić na dwie zasadnicze grupy:

- badania w statycznych warunkach kontaktu faza – roztwór (metoda batch),
- badania w dynamicznych warunkach kontaktu faza stała – roztwór (kolumnowe).

Badania metodą batch są najprostszą formą oceny właściwości sorpcyjnych analizowanego materiału względem jonów określonego metalu i polegają na wytrząsaniu próbki fazy stałej z roztworem metali do momentu osiągnięcia stanu maksymalnie zbliżonego do stanu równowagi chemicznej, a reakcje wzajemnego oddziaływania faza stała – roztwór przebiegają w zamkniętym naczyniu, bez możliwości wymiany masy z otoczeniem. Doświadczenia prowadzone dla różnych stężeń jonów metali w roztworze umożliwiają wyznaczenie liniowej zależności pomiędzy stężeniem a równowagową ilością substancji zasorbowanej przez fazę stałą. Równowagę procesów sorpcji opisuje się zwykle prawem działania mas lub odpowiednim równaniem adsorpcji [17].

Laboratoryjne badania transportu substancji chemicznych w warunkach strefy saturacji prowadzi się w kolumnach filtracyjnych wypełnionych badanym sorbentem. Parametry modelu są zbliżone do naturalnych warunków panujących w strefie wodonośnej lub procesie technologicznym. Proces sorpcji w kolumnie z nieruchomą warstwą adsorbentu charakteryzuje się tym, że stężenie metali c w fazie ciekłej i związanej przez fazę stałą S zmienia się nie tylko w czasie t , ale również wzdłuż wysokości złoża H : $S = f(H, t)$. Przy obliczaniu siły napędowej procesu przyjmuje się, że w każdym przekroju złoża, tuż nad powierzchnią ziarna adsorbentu, istnieje równowaga między sorpcją a stężeniem adsorbentu. Stąd siłą napędową procesu sorpcji jest różnica między stężeniem adsorbentu w roztworze przepływającym przez złożo a stężeniem równowagowym adsorbentu przy powierzchni ziarna. Zakłada się, że w strefie wymiany masy złożo jest jednorodnie upakowane, temperatura jest stała, roztwór przepływa ze stałą prędkością, a stężenie adsorbentu na wejściu do kolumny nie ulega zmianie.

W przypadku prowadzenia sorpcji w warunkach dynamicznych wprowadza się pojęcie sorpcji pełnej stanowiącej masę zasorbowanej substancji w momencie przebiccia złoża i sorpcji całkowitej.

Dla stanu równowagi związek między stężeniem substancji w roztworze a odpowiadającym mu stężeniem w fazie stałej można opisać równaniem zwanym

izotermą sorpcji. Najczęściej stosowanymi do opisu zjawiska sorpcji zanieczyszczeń są izotermy sorpcji Freundlicha i Langmuira.

Izoterma Freundlicha [66, 114] opisana jest równaniem:

$$S = K_F c_{eq}^n \quad (7.1.)$$

gdzie:

S – ilość zaadsorbowanego składnika przez jednostkę masy fazy stałej [mg/kg],

K_F – stała,

c_{eq} – równowagowe stężenie składnika w roztworze [mg/dm³].

n – stała, $1 > n > 0$.

Jest empiryczną izotermą wykładniczą o wzorze linearnym:

$$\log S = \log K_F + n \log c_{eq} \quad (7.2.)$$

dobrze opisującym adsorpcję na powierzchniach heterogenicznych (energetycznie niejednorodnych) oraz na adsorbentach mikroporowatych. Jeżeli $n = 1$, wszystkie miejsca na powierzchni są równoważne i sorpcja zależy liniowo od stężenia adsorbatu w roztworze równowagowym.

Izotermę Langmuira [66, 114] opisuje wzór:

$$S = \frac{QK_L c_{eq}}{1 + K_L c_{eq}} \quad (7.3.)$$

gdzie:

S – ilość składnika zaadsorbowana przez jednostkę masy fazy stałej [mg/kg],

c_{eq} – równowagowe stężenie sorbowanego składnika w roztworze [mg/dm³],

K_L – stała [dm³/kg],

Q – maksymalna pojemność sorpcyjna fazy stałej [mg/kg].

W warunkach niskich stężeń adsorbatu $K_L c_{eq} \ll 1$ i $S = QK_L c_{eq}$ – wielkość sorpcji zależy wprost proporcjonalnie od stężenia roztworu, natomiast gdy stężenie adsorbatu jest bardzo duże to S dąży do Q . Z równania tego wynika więc, że początkowo sorpcja rośnie wprost proporcjonalnie do stężenia, a następnie rośnie wolniej, aby wreszcie osiągnąć stałą wartość (graficznie uzyskuje się efekt „plateau”).

Do wyznaczania współczynnika Q i K_L stosuje się jej liniową postać:

$$\frac{c_{eq}}{S} = \frac{1}{K_L Q} + \frac{c_{eq}}{Q} \quad (7.4.)$$

Teoria kinetyczna zakłada, że adsorbat może tworzyć na powierzchni energetycznie jednorodnej fazy stałej tzw. monowarstwę cząsteczek oddziaływujących z miejscami adsorpcyjnymi (oddziaływanie „pionowe”) ale nie oddziaływującymi (albo słabo oddziaływującymi) ze sobą (oddziaływania „poziome”). Prawdopodobieństwo zaadsorbowania rośnie wraz z dostępną wolną powierzchnią i zależy od temperatury i wielkości energii adsorpcji.

Na bazie teorii Langmuira i Freundlicha powstało wiele bardziej złożonych modeli sorpcji uwzględniających heterogeniczność powierzchni sorbentu i koncepcyjnie lepiej odpowiadających rzeczywistości, np. izoterma Redlicha-Petersona, izoterma Totha, izoterma Dubinin-Radushkevicha, zmodyfikowana izoterma Dubinin-Radushkevicha, Langmuira-Freudlicha [56, 117].

Przeprowadzenie badań wiązania metali w statycznych warunkach kontaktu faza stała: roztwór metodą batch pozwala na wyznaczenie doświadczalnych izoterm sorpcji, z których można wyznaczyć stałe w równaniach izoterm oraz współczynnik opóźnienia R , który określa ile razy dłuższy jest czas migracji zanieczyszczenia ulegającego procesom sorpcji od czasu przepływu wody lub zanieczyszczenia konserwatywnego (tzn. nieulegającego sorpcji).

Współczynnik opóźnienia dla izoterm Freundlicha i Langmuira przedstawiają wzory [21, 100]:

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{n_e} \cdot \frac{dS}{dc_{eq}} = 1 + (\rho_d/n_e) (nK_F c_{eq}^{n-1}) - \text{izoterma Freundlicha} \quad (7.5.)$$

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{n_e} \cdot \frac{dS}{dc_{eq}} = 1 + (\rho_d/n_e) [K_L Q / (1 + K_L c_{eq})^2] - \text{izoterma Langmuira} \quad (7.6.)$$

gdzie:

ρ_d – gęstość objętościowa [g/cm³],

n_e – porowatość efektywna (aktywna) [-].

Współczynnik opóźnienia zależy od stężenia zanieczyszczenia w roztworze i dla sorpcji wg izoterm Freundlicha i Langmuira maleje wraz ze wzrostem stężenia, ponieważ maleje ilość nieobsadzonych centrów sorpcji. Na podstawie współczynnika opóźnienia wyróżniono w badaniach hydrogeologicznych sześć klas intensywności sorpcji: gdy $R > 1000$ ma miejsce sorpcja nieograniczona, $R = 100-1000$ – sorpcja bardzo duża, $R = 10-100$ – sorpcja duża, $R = 2-10$ – sorpcja średnia, $R = 1-2$ – sorpcja mała i gdy $R = 1$ – sorpcja nie zachodzi [112].

8. Wybrane sorbenty używane w ochronie środowiska

Sorbenty można wykorzystać na różnych etapach procesu oczyszczania wody i ścieków, takich jak: koagulacja, flotacja, sedimentacja, adsorpcja, filtracja mechaniczna i wymiana jonowa.

W wyniku daleko idących obostrzeń w stosunku do zanieczyszczeń środowiska wodnego przez Dyrektywy Unii Europejskiej, przedmiotem dużego zainteresowania stało się poszukiwanie i zastosowanie w procesach oczyszczania wód i ścieków, zamiast powszechnie stosowanych węgla aktywnych oraz żywic jonowymiennych, alternatywnych, tańszych, a zarazem skutecznych i powszechnie dostępnych naturalnych i antropogenicznych materiałów. Efektywnymi i ekonomicznymi sorbentami, które mogą znaleźć zastosowanie jako filtry do usuwania metali ze ścieków lub przepuszczalne bariery reaktywne, są naturalne surowce lub odpady i produkty uboczne z produkcji przemysłowej lub działalności rolniczej, charakteryzujące się wysoką pojemnością sorpcyjną w stosunku do zanieczyszczeń.

Ogólnie sorbent może być traktowany jako ekonomiczny, gdy występuje w dużych ilościach w warunkach naturalnych lub jest materiałem odpadowym lub produktem ubocznym w produkcji przemysłowej, wymagającym jedynie niewielkiego i prostego przygotowania wstępnego [6, 9]. Koszty poszczególnych sorbentów zależą od lokalnej dostępności i wymagań dotyczących sorbentów w określonych procesach technologicznych. Do ekonomicznych sorbentów organogenicznych, bogatych w organiczne grupy funkcyjne, np. karboksylowe i hydroksylowe fenoli należą: mchy i torfy, materiały bogate w taninę, w tym kora i trociny, łupiny orzechów ziemnych, włoskich i kokosowych oraz fusy z herbaty i kawy, materiały bogate w ligniny, chityna i chitosan, wodorosty, algi i alginiany, ksantaty, komposty, osady ściekowe, modyfikowane wełna i bawełna. Do skutecznych sorbentów mineralnych zalicza się: zeolity, ility, apatyty, rudy darniowe, popioły lotne i żużle [104].

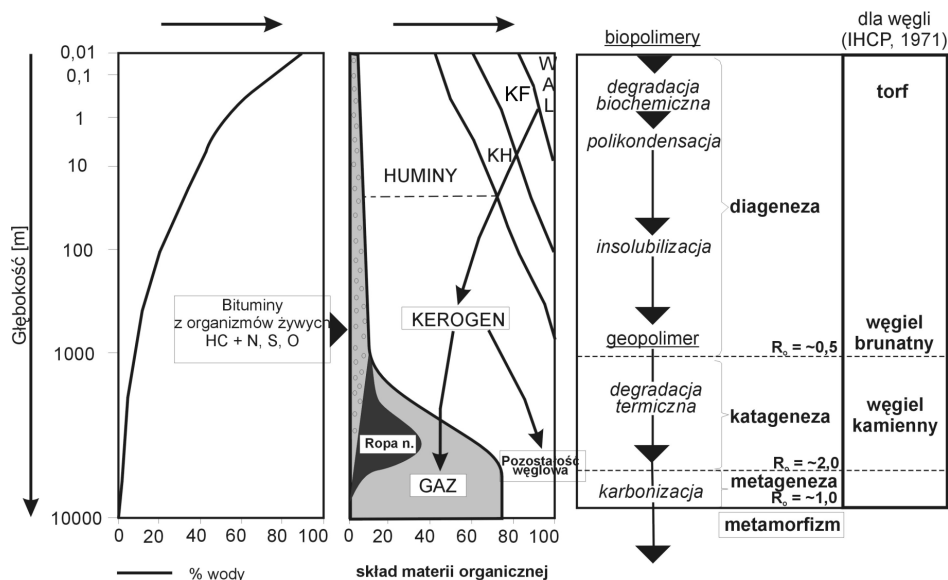
Poniżej przedstawiono charakterystykę torfów, węgla brunatnych, ksyliitów i skał ilastych pod kątem możliwości wykorzystania ich w usuwaniu jonów metali ciężkich z wód i ścieków.

8.1. Torfy

Torf jest skałą osadową pochodzenia organicznego powstałą głównie w holocenie w procesie długotrwałego odkładania się i częściowego rozkładu szczątków roślin przy wysokim poziomie wód gruntowych i ograniczonym dostępie powietrza. Składa się ze szczątków roślin o różnym stopniu rozkładu, amorficznej masy humusu oraz substancji mineralnych (kwarc, związki żelaza, glinokrzemiany) naniesionych na torfowisko przez wiatr i przepływające przez nie wody.

Torf pod względem chemicznym jest mieszaniną związków organicznych (kwasy humusowe i ich sole, celuloza, hemicelulozy, lignina, bituminy i białka) tworzących koloidy hydrofilowe. Głównymi pierwiastkami są: węgiel, tlen, wodór i azot. Zawartość węgla w różnych gatunkach torfów wynosi 50–60% s.m., tlenu – 38–40% w torfach niskich i 33–40% w torfach wysokich, zawartość wodoru nie przekracza 6%, a azotu, który występuje w formie huminowej, aminowej i aminokwasowej, kształtuje się na poziomie 0,5–4,0% s.m. Wraz ze wzrostem rozkładu torfu następuje zwiększenie zawartości węgla i azotu, a zmniejszenie ilości tlenu. W procesie diagenety humifikacja i tworzenie się torfu są pierwszym etapem powstawania węgla (Rys. 1).

Polska zajmuje 17 miejsce w świecie pod względem zatorfienia kraju, które wynosi 4,4% [52]. Torfowiska w Polsce zajmują łącznie 12 547,58 km², w tym torfowiska niskie stanowią 92,4%, torfowiska wysokie – 4,3%, a torfowiska przejściowe – 3,3% [61]. Około 70% torfowisk znajduje się w północnej części kraju.



Rys. 1. Schemat ewolucji materii organicznej od depozycji osadu do pierwszych stadiów metamorfizmu [14, 80, 160]: W – węglowodory, A – aminokwasy, L – lipidy, KH – kwasy huminowe, KF – kwasy fulwowe, HC – węglowodory, N, S, O – związki zawierające azot, siarkę i tlen

Instytut Melioracji i Użytków Zielonych (IMUZ) w Falentach do chwili obecnej zinwentaryzował prawie 50 000 torfowisk. Zdaniem IMUZ 18 000 spośród nich tworzy potencjalną bazę zasobową eksploatacji torfu. Torfowiska te nie posiadając szczególnej wartości przyrodniczej spełniają równocześnie geologiczne kryteria bilansowości: minimalna miąższość złoży 1 m, maksymalny stosunek grubości nadkładu do miąższości złoży 0,5 oraz maksymalna popielność 30% [58]. Od 1994 r. torf jest traktowany jako kopalina. Od 1 stycznia 2003 r. – daty wejścia w życie nowelizacji ustawy *Prawo geologiczne i górnicze* [170] – wszystkie złoży torfu podlegają rygorom tej ustawy.

Właściwości torfu zależą przede wszystkim od składu gatunkowego zbiorowisk roślinnych, stopnia ich humifikacji oraz warunków hydrologicznego zasilania torfowiska, wynikających z uwarunkowań hydrogeologicznych, hydrograficznych i topograficznych. W zależności od stosunków wodnych panujących w torfowisku wynikających z rzeźby terenu wyróżnia się torfowiska niskie, wysokie i przejściowe.

Charakter hydrofilowy materii organicznej torfów i ujemny ładunek koloidów wynikający z obecności grup funkcyjnych powodują, że torfy charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami sorpcyjnymi. Wyższa zawartość grup o charakterze kwasowym ($-\text{SH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ fenoli) niż zasadowych ($-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$) sprawia, że torfy odgrywają znaczną rolę w wiązaniu, przede wszystkim, kationów. Pojemność wymiany kationów torfów niskich wynosi 150–240 cmol(+)/kg s.m., a przejściowych i wysokich jest niższa i kształtuje się na poziomie 90–150 cmol(+)/kg s.m. Po wysuszeniu torfów w temperaturze pokojowej ich pojemność wymiany kationów spada o 20–70%. Wysoka zdolność wymiany jonów w torfach wynika z obecności aktywnych grup zlokalizowanych na powierzchni cząstek koloidalnych, a także jest związana z występowaniem podobnych grup w wewnętrznych warstwach koloidów hydrofilowych [61].

Stwierdzono, że sorpcja kationów przez torf niski ma charakter wymienny i zależy od wartościowości kationów. Wraz ze wzrostem stopnia rozkładu torfu następuje zwiększenie ich pojemności sorpcyjnej. Prowadzone na szeroką skalę badania nad właściwościami sorpcyjnymi torfów pokazały, że są one bardzo dobrymi sorbentami metali ciężkich ze względu na obecność grup funkcyjnych – karboksylowych i hydroksylowych fenoli [89, 128]. Znaczną rolę w wiązaniu metali ciężkich ze ścieków przemysłowych odgrywają zarówno torfy pochodzenia eutroficznego jak i oligotroficznego, przy czym pojemność sorpcyjna torfu eutroficznego w stosunku do jonów Cu(II) (19,56 mg/g) była wyższa niż oligotroficznego (6,41 mg Cu/g), mimo że ten ostatni był bogaty w celulozę [6]. W badaniach sorpcji Cr(VI) przez torf sfagnowy stwierdzono silny wpływ odczynu na ilość wiązanych jonów – obniżenie pH z 2,5 do 2 spowodowało wzrost sorpcji Cr(VI) o 20%.

W swoich badaniach Kuczewski [86] wykazał wysoką skuteczność oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych na biologicznych ociekowych złożach torfowych i możliwość ich stosowania w zagrodowych oczyszczalniach ścieków.

W niektórych krajach do oczyszczania ścieków wykorzystywane są torfowiska. Np. na Węgrzech 99,2–99,4% fosforu, 40,5% potasu oraz metale ciężkie obecne w ściekach są zatrzymywane w torfowiskach [162]. Do nawodnień ściekami nadają się zwłaszcza obszary zdegradowane wskutek prac melioracyjnych [28].

8.2. Węgiel brunatny i ksylicy

Torf po dostaniu się w głębsze poziomy ziemni przechodzi w węgiel brunatny. Przeobrażenie torfu w węgiel brunatny następuje przy głębokości pograżenia 200–400 m, gdzie temperatura tylko nieznacznie odbiega od panującej na powierzchni ziemni, a wytworzone ciśnienie odpowiada warunkom przechodzenia skał luźnych w skały zwięzłe. Przemiany diagenetyczne dotyczą przede wszystkim właściwości fizycznych, a w mniejszym stopniu składu chemicznego. Pod wpływem ciśnienia utworów stropowych torf ulega stopniowo zagęszczeniu w wyniku, czego traci około 30% wody i przybiera barwę ciemnobrunatną. Zmiany w składzie chemicznym polegają głównie na wzroście zawartości pierwiastka węgla do 62–77% C i spadku zawartości części lotnych do około 45%. Poza tym zawartość wodoru utrzymuje się na poziomie 3,5–6,5%, a zawartość tlenu wynosi 12–30% i jest odwrotnie proporcjonalna do stopnia uwęglania. Torfy zawierają 10–43% kwasów huminowych, podczas gdy węgiel brunatny – 5–70%. Obecne w kwasach huminowych grupy funkcyjne takie jak karboksylowe $-\text{COOH}$, hydroksylowe fenoli $-\text{OH}$, metoksylowe $-\text{CH}_3\text{O}$ i karbonylowe $=\text{CO}$ powodują odczyn kwaśny, hydrofilność i zdolność do wymiany jonowej węgla brunatnych. Następuje również zmiana właściwości fizycznych węgla brunatnego w porównaniu do torfów, w tym porowatości ($n = 40\text{--}10\%$) i gęstości objętościowej ($\rho = 2,15\text{--}2,35 \text{ g/cm}^3$) [39].

Elementem w szeregu paliw stałych, zajmującym miejsce między torfami a bitumicznymi węglami są ksylicy. Występują one w złożach węgla brunatnego w postaci kłód, szczap, pni i karczy jako niezwęglone całkowicie kawałki drewna i są kopalnym drewnem, głównie drzew iglastych o różnym stopniu zachowania struktury. Tworzenie ksyliców wymaga niższej temperatury niż węgla brunatnego i dlatego występują one dość blisko powierzchni ziemni. Ksylicy mają niższą wilgotność, a wyższą zawartość węgla niż torfy. Wyróżnia się ksylicy strukturalne i zwyczajne.

Ksylicy zawierają celulozę i ligninę w ilości zależnej od rodzaju ksylicu. W ksylicach strukturalnych zachowana jest struktura drewna i występują odmiany o budowie włóknistej i drzewiastej. Ksylic włóknisty zawiera 35–48%, a ksylic drzewiasty 5–30% celulozy. Ksylicy strukturalne występują zwykle wśród ziemistej masy węglowej. Natomiast ksylicy zwyczajne mają zachowaną jedynie zewnętrzną strukturę drewna, natomiast wewnątrz struktura ta całkowicie zanika. Wysoki stopień żelifikacji powoduje, że zawartość w nich celulozy jest w ilości poniżej 5%.

W czasie transformacji w ksylicy roślinność traci atomy wodoru i tlenu w wyniku, czego ksylic zawiera 65–70% C, około 5% H i 25–30% wag. O. Tlen

występuje przede wszystkim w grupach kwasowych. Ksylity składają się głównie z aromatycznych struktur w skład, których wchodzi pierścienie benzenowe i naftalenowe oraz zawierają niewielką ilość węglowodorów szeregu parafinowego, wosków i żywic. Ich zdolności adsorpcyjne wynikają z rozwiniętej powierzchni właściwej, porowatości i obecności grup funkcyjnych. Posiadają silne powinowactwo do podstawowych barwników. Ponadto wykazują zdolność wiązania związków organicznych takich jak kwas benzoowy i chlorobenzoowy. Spośród metali Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) ksylity wiążą w największej ilości jony Pb(II) a w najmniejszej jony Zn(II) [3].

8.3. Mineraly i skały ilaste

Głównymi składnikami skał ilastych są mineraly ilaste grupy kaolinitu, illitu i smektytów (montmorillonit, beidellit). Obok nich mogą one zawierać materiał detrytyczny, przede wszystkim kwarc. Głównymi przedstawicielami tych skał są łyły i bentonity – skały powstałe w wyniku wietrzenia chemicznego glinokrzemianów.

Zdolności wiązania kationów przez mineraly ilaste wynikają z drobnego uziarnienia i ujemnego ładunku pakietów. Do wysokiej pojemności sorpcyjnej przyczynia się również wysoka powierzchnia właściwa (do 800 m²/g). Spośród nich największą powierzchnię właściwą i najwyższą pojemność wymiany kationów, a więc najlepsze właściwości sorpcyjne posiada montmorillonit. Badania pokazały, że zdolność usuwania Hg przez montmorillonit była pięciokrotnie wyższa niż przez kaolinit. Montmorillonit przy pH > 2,5 skutecznie usuwa kationy metali z wód i ścieków, natomiast przy pH < 2 ładunek pakietu staje się dodatni, co umożliwia wiązanie anionów.

Mineraly o pakietach 1:1 typu kaolinitu wiążą metale w mniejszych ilościach – kaolinit Thai wiązał 1,41 mg/g Pb. Ponadto stwierdzono, że sorpcja jonów Pb(II) na kaolinitie China clay zależała od temperatury i przebiegała wg izotermi Langmuira [6].

Duże znaczenie w procesie sorpcji metali przez smektyty ma pochodzenie ładunku i łatwość wymieniania jonów z przestrzeni międzypakietowych. Zaobserwowano, że montmorillonit, w którym ładunek w całości pochodził z warstwy oktaedrycznej wiązał metale w większych ilościach i słabiej niż beidellit, w którym 75% ładunku pochodziło z warstwy tetraedrycznej [88].

W Polsce złoża kopalin ilastych występują na terenie całego kraju. Zlokalizowane są one przede wszystkim w utworach czwartorzędowych i trzeciorzędowych. Towarzyszą one również pokładom złóż węgla kamiennych i brunatnych.

Szczególnie przydatne do usuwania zanieczyszczeń z wód, ścieków oraz podczas awarii związanych z produkcją, transportem, dystrybucją i przeróbką benzyny, oleju napędowego, a także jako materiały izolacyjne w składowiskach odpadów są bentonity i łyły bentonitowe, a także beidellitowe odmiany trzeciorzędowych łyłów poznańskich środkowej i północnej Polski oraz łyłów grabowieckich i krakowieckich zapadliska przedkarpackiego [109]. Na przykład, łyły krakowieckie

posłużyły do wykonania warstwy izolującej wody w odkrywce poeksploatacyjnej siarki Machów koło Tarnobrzega od zanieczyszczonych wód trzeciorzędowych w czasie budowy zbiornika wodnego o charakterze rekreacyjnym [50].

Na Górnym Śląsku ility bentonitowe towarzyszą pokładom węgla kamiennych, i najczęściej występują w warstwach porębskich poniżej pokładu 610, w obszarze Bytomia (Radzionkowa), Chorzowa, Sosnowca i Czeladzi. Kompleks iłów bentonitowych o grubości 6–8 m zawiera zmienną ilość montmorillonitu. W spągowej części kompleksu zawartość tego minerału dochodzi do 90%. W kopalni Powstańców Śląskich zasoby bilansowe wynoszą 643 000 Mg, w kopalni Saturn 1 180 000 Mg, w tym zasoby przemysłowe 426 000 Mg [40].

Odpady powęglowe z Lubelskiego Zagłębia Węglowego o zawartości do 88% łupków i iłowców znajdują zastosowanie do prac rekultywacyjnych wyrobisk po eksploatacji piasku [109].

Dobre właściwości sorpcyjne umożliwiające ich wykorzystanie do produkcji koagulantów, sorbentów i ziem bielących posiadają także kopaliny haloizytowe. Występują one na Dolnym Śląsku w najwyższej położonych partiach pokryw wietrzeńowych na bazaltach, i udokumentowane zostały w złożu Dunino koło Legnicy. PTH INTERMARK w Gliwicach przy współpracy z Kopalnią Haloizytu Dunino produkuje sorbent mineralny, który ze względu na swoje właściwości wykorzystywany jest przy usuwaniu różnych awarii i skutków katastrof ekologicznych w zakładach przemysłowych, w służbach ratowniczych, na stacjach paliw itp.

Także zwietrzeliny bazaltowe z Dolnego Śląska charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami sorpcyjnymi w stosunku do jonów Cu(II), Zn(II), Cd(II) i Pb(II). Przy stężeniach początkowych w roztworze do 50 mg/dm³ zwietrzelina smektytowa z Krzeniowa koło Złotoryi wiązała ponad 90% jonów metali [143].

Cennym surowcem mogącym mieć zastosowanie w oczyszczaniu ścieków przemysłowych jest materiał glaukonitowo-smektytowo-kwarcowy wydzielony z paleogeńskich piasków, mułków i iłów glaukonitowych występujących na obszarze Niziny Lubartowskiej, posiadający wysoką zdolność wiązania metali ciężkich. Ze względu na zdolność wybielania oleju rzepakowego, szczególnie po aktywacji kwasem siarkowym należy on również do wysokiej klasy ziem fulerskich zwanych ziemiąmi odbarwiającymi [38].

Bentonit z Ukrainy, skała bogata w montmorillonit, o pojemności wymiany kationów równej 90,5 cmol(+)/kg wiązała metale w następującej kolejności Pb > Cu > Ni > Zn > Cd > Co [141]. Wyższą pojemność sorpcyjną montmorillonitów w stosunku do jonów Zn(II) niż Cd(II) tłumaczono wyższym potencjałem jonowym Zn(II) [6].

Obserwowano również wpływ temperatury na wielkość wiązania Cr(VI) przez bentonit pakistański (skałę ilastą zawierającą powyżej 75% montmorillonitu). Wzrost sorpcji wraz z temperaturą spowodowany jest endotermicznym charakterem procesu, na który to wskazuje dodatnia zmiana entalpii procesu. Stwierdzono również, że maksymalna pojemność sorpcyjna tego bentonitu wynosiła 0,572 mg Cr(VI)/g przy pH równym 2,0 [79].

W celu zwiększenia pojemności sorpcyjnej prowadzone są modyfikacje minerałów ilastych: termiczne, kwasowe, zasadowe oraz poprzez wprowadzanie kationów organicznych w przestrzenie międzypakietowe, w tym tetrametylu amonu (TMA^+), metakrylanu metylu i chlorku 3-akryloamidopropylu-trimetylo-amonowego (AATAC). Wprowadzanie oligokationów zwiększa odległości międzypakietowe i powoduje, że powierzchnia staje się bardziej hydrofilowa, co wpływa także na wzrost ich pojemności sorpcyjnej. Badania laboratoryjne pokazały silny wzrost pojemności sorpcyjnej bentonitu modyfikowanego w stosunku do jonów Pb(II) (58 mg/g) i niewielki – w stosunku do jonów Cr(VI) (57 mg/g) w porównaniu do bentonitu naturalnego (Pb(II) – około 6 mg/kg i Cr(VI) – 55 mg/g) [18].

9. Podatność na ługowanie zasorbowanych metali ciężkich

Przy ocenie zagrożenia jakości wód podziemnych metalami należy uwzględnić ich podatność na akumulację i migrację w wodach oraz zdolność do bioakumulacji z wód. Całkowite zawartości metali ciężkich w glebach i osadach dennych w niepełny sposób charakteryzują stopień zanieczyszczenia środowiska glebowego. Nie dają one pełnej informacji o ich chemicznej reaktywności, związanej z mobilnością i możliwości przejścia do roztworu glebowego i wód, a dalej do obiegu biogeochemicznego.

Również przy wyborze sorbentów, oprócz wysokiej pojemności sorpcyjnej, ważna jest podatność na ługowanie zasorbowanych metali, która odgrywa dużą rolę, szczególnie w zależności od przeznaczenia sorbentu. W przypadku zastosowania sorbentu w układach technologicznych jako filtrów do usuwania metali ciężkich ważne jest wielokrotne użycie sorbentu w następujących po sobie cyklach sorpcyjno-desorpcyjnych i wtedy najkorzystniejsze jest osiągnięcie wysokiej pojemności sorpcyjnej przy niskiej sile wiązania. Natomiast w przypadku zastosowania sorbentów jako przepuszczalnych barier reaktywnych w remediacji wód podziemnych, w celu zapobiegania transportowi metali wymywanych z odpadów do wód podziemnych, najkorzystniejsze jest osiągnięcie niskiej podatności na uruchamianie związanych metali.

Ze względu na dużą różnorodność połączeń metali z minerałami ilastymi, tlenkami żelaza i materią organiczną oraz nieznaczną zawartość w poszczególnych połączeniach, bezpośrednie oznaczanie ich specyficznych połączeń jest bardzo trudne [35, 59, 125]. Przy obecnym poziomie technik analitycznych jedynymi metodami rozdzielania ogólnej zawartości pierwiastków w fazie stałej na poszczególne ich formy chemiczne, a także określenia podatności na ługowanie są sekwencyjne ekstrakcje chemiczne z zastosowaniem roztworów o wzrastającej zdolności ekstrakcji metalu. Pozwalają one wyekstrahować różne formy, od słabo związanych z fazą stałą (formy rozpuszczalne, wymienne) aż do frakcji związanych trwale, mniej mobilnych i tym samym potencjalnie niezagrożających środowisku. Niezależnie od istniejących trudności i ograniczeń, metody sekwencyjnych ekstrakcji chemicznych są szeroko stosowane w analizie specjacyjnej, bowiem dostarczają znacznie więcej użytecznych informacji o zachowaniu się metali cięż-

kich w środowisku niż pojedyncze ekstrakcje, czy też inne metody obejmujące wyłącznie analizę całkowitych zawartości tych pierwiastków [19, 35, 78].

Według definicji IUPAC badania specjacyjne prowadzą do identyfikacji i/lub zmierzenia ilości jednej lub więcej form chemicznych danego metalu w próbce [157], a specjację definiuje się jako oznaczenie specyficznych form i konfiguracji, w jakich dany pierwiastek może występować w próbce [169].

Metody ekstrakcji sekwencyjnych pozwalają określić względny udział poszczególnych form pierwiastka w ogólnej jego zawartości w fazie stałej. W literaturze można znaleźć wiele schematów metody ekstrakcji sekwencyjnej różniących się między sobą głównie rodzajem odczynników chemicznych i ich stężeniem. Kersten i Forster [78] podają, że w latach 1973–1993 było stosowanych 25 metod ekstrakcji chemicznej. Najczęściej stosowana jest metoda Tessiera (pięciostopniowa) i jej modyfikacje np. wg Kerstena i Förstnera (sześciostopniowa). Na uwagę zasługuje również metoda BCR (trzystopniowa) opracowana przez European Community Bureau of Reference.

W metodzie Tessiera [159] i jej modyfikacji wg Kerstena i Förstnera [77] wydziela się: formę rozpuszczalną w wodzie, wymienną, związaną z węglanami, tlenkami Fe-Mn (amorficznymi i krystalicznymi), substancją organiczną i związaną w strukturze minerałów. Udział tych form w ogólnej zawartości pierwiastka zależy przede wszystkim od rodzaju użytych odczynników i kolejności ich użycia, czasu i warunków ekstrakcji, stosunku objętości ekstrahentu do masy próbki oraz zmiany masy i właściwości próbki w czasie [125].

Pod koniec lat osiemdziesiątych XX w. European Community Bureau of Reference (BCR) utworzył w ramach projektu ramowego Unii Europejskiej program, którego zadaniem było znalezienie metodyki ekstrakcji sekwencyjnej, która sprawdza się na materiałach referencyjnych (CRM – Certified Reference Material). Powstała standaryzowana metoda trzystopniowa BCR, w której wyróżnia się frakcję ekstrahowalną przez kwasy (0,11 M CH_3COOH), redukowalną (0,1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ o pH 2) i utlenialną (30% H_2O_2 o pH 2–3) [136].

W badaniach przeprowadzonych przez Gibsona i Farmera [43] wykazano, że rozmieszczenie metali w fazie stałej zależy od ich ilości, właściwości i pochodzenia metali.

10. Złóża węgla brunatnych w Polsce i kopaliny towarzyszące

Prowadzone od wielu lat badania pokazują, że sorbentami o wysokiej skuteczności usuwania jonów metali z wód są torfy. Jednak eksploatacja złóż torfowych do sporządzania ekranów w składowiskach odpadów stałych oraz filtrów do oczyszczania ścieków na skalę przemysłową nie jest wskazana. Prowadziłaby ona do ich dewastacji i byłaby niezgodna z zasadami ekorozwoju, gdyż torfowiska są siedliskiem rzadkich gatunków roślin i ekosystemów.

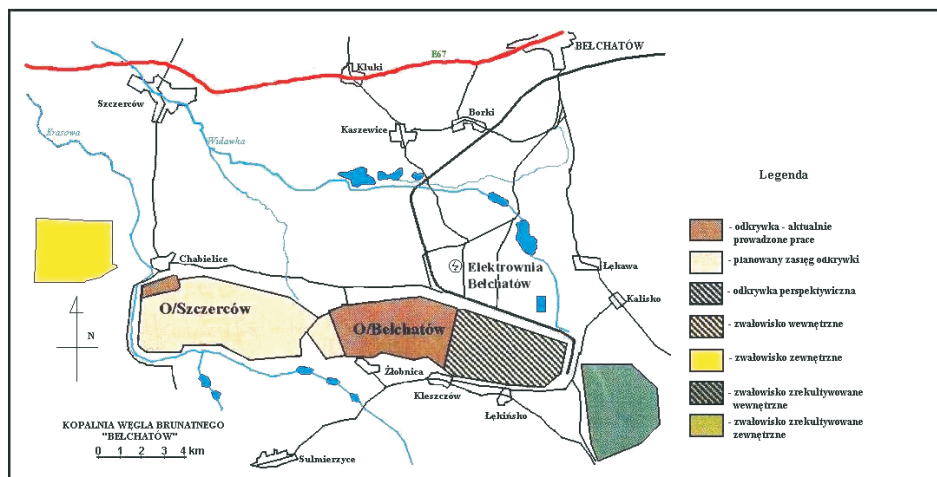
Kopalnie odkrywkowe prowadząc eksploatację złóż węgla brunatnych zdejmują i przemieszczają na zwałowiska znaczne ilości nadkładu. Średni stosunek grubości nadkładu do miąższości złoża waha się w granicach od 2,15:1 (KWB Turów) do 6,6:1 (KWB Adamów) [76]. W nadkładzie występuje wiele różnorodnych kopalin towarzyszących o dużym znaczeniu gospodarczym, m.in. torfy niskie, kreda jeziorna, ility, gliny, piaski i żwiry. Niektóre z nich ze względu na wysoką zdolność wiązania metali ciężkich mogą znaleźć zastosowanie przy oczyszczaniu wód i ścieków.

W Polsce złoża węgla brunatnego są eksploatowane przez cztery kopalnie odkrywkowe: Bełchatów i Turów (złoża tektoniczne), Konin i Adamów (złoża soczewkowate) [39].

10.1. Kopalnia Węgla Brunatnego Bełchatów

Złoże Bełchatów występuje na obszarze Wyżyny Łódzkiej. Jest położone w obrębie synklinorium szczecińsko-łódzko-miechowskiego i składa się z trzech pól: Bełchatów, Szczerców i Kamieńsk (Rys. 2a). Pole Bełchatów zalega w środkowej części rowu Kleszczowa, a średnie parametry złoża są następujące: miąższość 55,3 m, grubość nadkładu 145,2 m. Pole Szczerców jest przedłużeniem pola Bełchatów w kierunku zachodnim i oddzielone jest od niego wysadem solnym. Średnie parametry złoża są następujące: miąższość 55,3 m, grubość nadkładu 129,1 m. Pole Kamieńsk stanowi wschodnie przedłużenie pola Bełchatów i przewidziane jest do wykorzystania w przyszłości. Średnia miąższość złoża wynosi 18,1 m, a grubość nadkładu – 166,5 m.

Węgiel bełchatowski jest węglem ziemistym, ksyliłowo-ziemistym, kruchym. Zawiera wkładki ksyliłitów, miejscami zanieczyszczony jest domieszkami

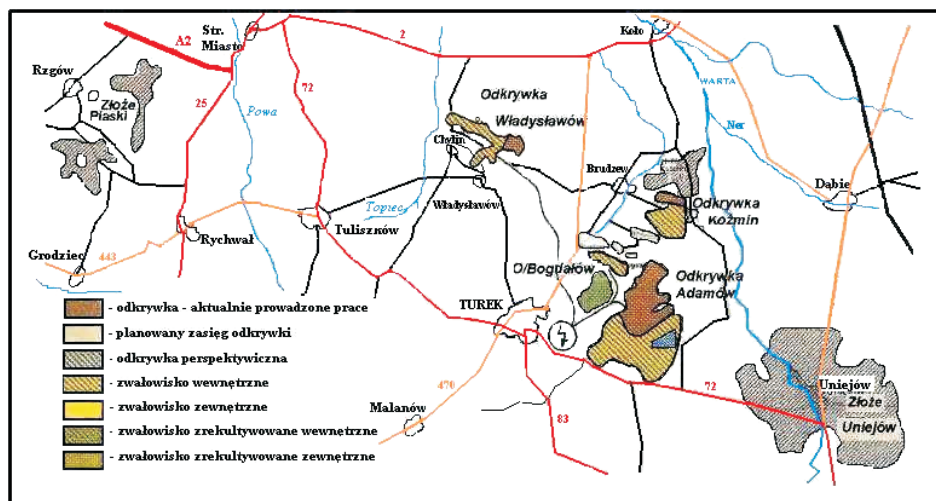


Rys. 2a. Rozmieszczenie odkrywek KWB Belchatów [76]

mineralnymi oraz domieszkami materiału marglistego [82]. Na obszarze Pola Belchatów eksploatowane są plicieńskie iły beidellitowe. Są wykorzystywane do produkcji keramzytu, cementu, jako warstwy uszczelniające składowiska, jako pionowe przesłony iłowe, materiał do stabilizacji składowisk popiołów, uszczelnienie górotworu w kopalniach węgla kamiennego [99]. Złóża torfów na tym obszarze zostały już wyeksploatowane. Natomiast w rejonie projektowanego wyrobiska w odkrywce Szczerców, w obniżeniach cieków powierzchniowych, występuje siedem złóż torfów: Grabek I/1, Grabek I/2, Grabek II/1, Grabek II/2, Chabielice, Łęczyska i Krysiaki. Są to torfy niskie olesowe i turzycowe o średniej miąższości 0,5–1,0 m. Ich zasoby oszacowano przed rozpoczęciem oddziaływania leja depresyjnego na 380 000 m³. Jednak prowadzone prace odwadniające spowodowały osiadanie i zagęszczanie masy torfowej wskutek czego nastąpiło zmniejszenie zasobów torfów do około 280 000 m³ [67, 68].

10.2. Kopalnia Węgla Brunatnego Adamów

Eksploatacja odkrywkowa w KWB Adamów w Turku prowadzona jest w obrębie trzech obszarów górniczych, na trzech odkrywkach: Adamów, Koźmin i Władysławów (Rys. 2b). Złoże wykształcone jest w postaci jednego pokładu i spotyka się w nim partie płonne i soczewki bezwęglowe będące przerostami piasków, iłów i glin [76]. Przy średniej miąższości złoża 6,5 m i średniej grubości nadkładu równej 41,7 m, przy zdolności wydobywczej kopalni wynoszącej 4,5–5,0 mln Mg/rok kopalnia zdejmuje około 32–34 mln m³ nadkładu. Bezpośrednio nad głównym pokładem węglowym w odkrywce Koźmin i Adamów występują iły formacji poznańskiej należące do miocenu i pliocenu o miąższości kilku metrów. W ich składzie mineralnym występują montmorillonit, illit, kaolinit i kwarc [49,



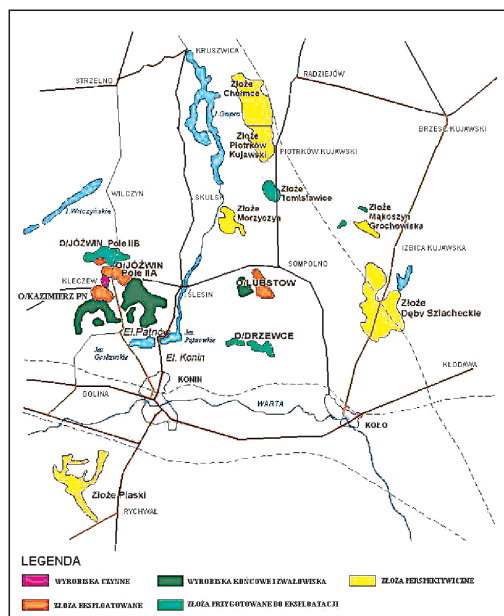
Rys. 2b. Rozmieszczenie odkrywek KWB Adamów [76]

62, 175]. Iły te są wykorzystywane na skalę przemysłową do produkcji ceramiki budowlanej. W nadkładzie złóż występują ponadto piaski, żwiry, iły, mułki oraz gliny piaszczyste i gliny zwałowe, a także torfy. Miąższość eksploatowanych z odkrywek torfów rzadko przekracza 1 m, gdyż wypełniają one dolinki niewielkich cieków powierzchniowych [175]. W ostatnich latach jego wydobywanie kształtowało się na poziomie do 3 000 Mg/rok. Torf jest wykorzystywany głównie przez miejscowych rolników i ogrodników.

10.3. Kopalnia Węgla Brunatnego Konin

Kopalnia Węgla Brunatnego Konin jest kopalnią wielodokrywkową. Obecnie prowadzi się wydobywanie z trzech odkrywek: Kazimierz, Józwin i Lubstów (Rys. 2c). Z reguły są to złoża jedno lub dwupokładowe o miąższości od kilku do kilkunastu metrów i bardzo podobnej budowie geologicznej do złoża Adamów [76]. Średnie wydobywanie węgla w ostatniej dekadzie zawiera się w przedziale 10,0–11,0 mln Mg/rok, a ilość zdejmowanego w tym czasie nadkładu waha się od 60 do 70 mln m³/rok. Nadkład budują iły, które przewarstwione są piaskami pylastymi, mułkami piaszczystymi lub droбноziarnistymi piaskami o różnej miąższości i rozprzestrzenieniu. Iły charakteryzują się dwudzielnością. Dolna część ilów o barwach szarej i brunatnej (miąższość ok. 1 m) zaliczona została do miocenu górnego, jako tzw. warstwy poznańskie dolne. Natomiast część górna, tzw. warstwy poznańskie górne o barwie szaroniebieskiej z odcieniem zielonym jest zaliczana do pliocenu. W składzie mineralnym ilów obecne są: beidellit, illit, kaolinit, kwarc [62].

Torfy wypełniają rynny glacialne osiągając od kilku do kilkunastu metrów miąższości [175]. Odwodnienie złóż węgla brunatnych i powstanie rozległych lei



Rys. 2c. Rozmieszczenie odkrywek KWB Konin [76]

depresji wód podziemnych wpływa na wzrost zagęszczenia materii organicznej oraz uaktywnienie procesu mineralizacji substancji organicznej prowadząc do zmian właściwości fizykochemicznych torfów, w tym zdolności do wiązania jonów metali ciężkich, w porównaniu do torfów z terenów niemeliorowanych.

11. Cel badań

Celem pracy było wytypowanie, spośród badanych kopalin towarzyszących pokładom złóż węgla brunatnych, sorbentów o największej skuteczności usuwania jonów metali ciężkich z roztworów oraz określenie warunków ich zastosowania. Zgodnie z celem badań porównywano pojemności sorpcyjne wybranych kopalin organogenicznych (torfy niskie o różnym składzie botanicznym i stopniu rozkładu oraz ksyolit) i mineralnych (iły neogeńskie) towarzyszących pokładom węgla brunatnych w Kopalniach Węgla Brunatnego: Bełchatów, Konin i Adamów w stosunku do kationów następujących metali ciężkich: Cd(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) i Pb(II) oraz anionów chlorkowych i siarczanowych. Ponadto w celu określenia wpływu zawartości węgla elementarnego w biolitach na ich zdolności wiązania metali ciężkich do badań wzięto także próbkę węgla brunatnego z KWB Bełchatów.

W badaniach pojemności sorpcyjnych wymienionych kopalin uwzględniono ich właściwości fizykochemiczne, a także inne właściwości: pH roztworu, stężenie jonów metali w roztworze, rodzaj anionu i udział jonów współwystępujących w roztworze. Wyznaczono również podatność zasorbowanych jonów na desorpcję, determinującą możliwość zastosowania badanych sorbentów w oczyszczaniu ścieków lub jako barier przepuszczalnych w remediacji wód podziemnych.

Uzyskane wyniki badań pozwoliły na wyznaczenie parametrów izoterm sorpcji, współczynników opóźnienia i określenie efektywności działania badanych kopalin jako barier zatrzymujących zanieczyszczenia, a także oszacowanie grubości warstwy ekranu ochronnego wykonanego z torfu, zabezpieczającego składowisko odpadów przed negatywnym wpływem na środowisko wodno-gruntowe.

12. Materiał i metodyka badań

Do badań wzięto następujące kopaliny:
pochodzenia organicznego:

- torf niski olesowy o strukturze amorficznej ze złoża torfu Grabek II/1 z głębokości 30–80 cm z przedpola odkrywki Szczerców KWB Bełchatów w Bełchatowie (TB),
- torf niski turzycowy o strukturze włóknistej z głębokości 40–100 cm z przedpola odkrywki Kazimierz KWB Konin w Kleczewie (TK),
- torf niski olesowy silnie zamulony z głębokości 20–50 cm z przedpola odkrywki Koźmin KWB Adamów w Turku (TA),
- węgiel brunatny z odkrywki Bełchatów KWB Bełchatów (WB),
- ksylyt włóknisty z odkrywki Bełchatów KWB Bełchatów (LB);

mineralne:

- beidellitowe ility plioceńskie z odkrywki Bełchatów KWB w Bełchatowie (IB)
- zielone ility mioceńskie serii poznańskiej z odkrywki Władysławów KWB Adamów w Turku (IA).

Próbki organogeniczne i mineralne pobrano bezpośrednio z każdego złoża w ilości około 30 kg. Równocześnie, w celu oznaczenia właściwości fizycznych, pobrano, do cylinderek Kopecky'ego o pojemności 100 cm³, próbki w układzie naturalnym bez naruszenia struktury. W terenie określono makroskopowo gatunek torfów, a metodą van Posta stopień ich rozkładu [161]. Oznaczenia właściwości fizycznych, chemicznych i sorpcyjnych przeprowadzono w próbkach wysuszonych w temperaturze $22 \pm 3^{\circ}\text{C}$ i rozdrobnionych do frakcji < 1 mm.

12.1. Właściwości fizyczne

Oznaczano:

- wilgotność aktualną i gęstość objętościową – metodą suszarkowo-wagową (temperatura suszenia próbek organicznych 60°C , a próbek mineralnych 105°C);
- gęstość właściwą (ρ_s) – metodą piknometryczną piknometrem helowym Ultrapycnometer 1000 firmy Quanta Chrome;
- porowatość (P) w stanie naturalnym wyliczono ze wzoru:
$$P = \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_s} \right) \cdot 100\%$$

a w stanie powietrzno-suchym oznaczono metodą porozymetrii rtęciowej przy pomocy aparatu firmy Carlo Erba model 2000;

- współczynnik filtracji k oznaczono metodą flow pump [53];
- powierzchnię właściwą (SSA) całkowitą oznaczono metodą BET z wykorzystaniem sorpcji pary wodnej, a zewnętrzną – sorpcji azotu na aparacie Sorptomatic 1990 firmy Fisons.

Metody adsorpcyjne wymagają, aby w momencie rozpoczęcia pomiaru wszystkie pory były puste, tzn. niezapełnione wodą lub inną cieczą i przed pomiarem próbki muszą być suszone. Próbki bogate w substancję organiczną w tych warunkach mogą ulec przesuszeniu, które prowadzi do praktycznie nieodwracalnych zmian w strukturze i charakterze powierzchni substancji organicznej. Ponadto polarne adsorbaty mają silne powinowactwo do tego rodzaju materiałów (absorpcja). Do oznaczenia powierzchni właściwej badanych biolitów zastosowano metodę, polegającą na umieszczeniu próbki nad 2% roztworem kwasu siarkowego do osiągnięcia stanu równowagi, przeprowadzeniu procesu desorpcji, a następnie adsorpcji pary wodnej [146]. Ilość zasorbowanej pary wodnej wyliczano jako różnicę wagi próbki z zasorbowaną parą wodną i próbki suszonej w temperaturze 105°C. Metoda ta prowadzi do mniej drastycznych zmian we właściwościach materii organicznej. Przed pomiarem adsorpcji azotu i powierzchni właściwej próbki były suszone w 105°C przez 24 godziny i wstępnie odpowietrzane, a obliczenia wykonano wg programu Milestone 2000 będącego na wyposażeniu aparatu.

12.2. Właściwości chemiczne

Oznaczano:

- pojemność buforową – metodą Jansena [34];
- zawartość popiołu całkowitego w próbkach organogenicznych – metodą suszarkowo-wagową, temperatura prażenia 550°C, popiół wtórny – jako pozostałość po rozpuszczeniu popiołu całkowitego w 6 M roztworze HCl na gorąco, a popiół pierwotny – z różnicy mas przed i po działaniu kwasu [150];
- skład elementarny substancji organicznej biolitów (C, H, N, S) – przy użyciu analizatora VarioEL III, a zawartość tlenu wyliczono jako uzupełnienie sumy oznaczonych pierwiastków i popiołu do 100%;
- skład chemiczny i zawartość pierwiastków śladowych oznaczono metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej (XRF) przy użyciu sekwencyjnego spektrometru PW 1404 firmy Philips;
- zawartość siarki całkowitej S_t (metodą Eschki), siarki pirytowej S_p i siarki siarczanowej $S-SO_3$ [121];
- całkowitą zawartość żelaza Fe_t oznaczono metodą XRF oraz jego formy obejmujące wolne tlenki żelaza Fe_d – metodą Mehra, amorficzne tlenki

żelaza Fe_0 – metodą Tamma, tlenki żelaza skompleksowane przez substancję organiczną Fe_p – metodą z pirofosforanem sodu [11, 64, 130], a na ich podstawie obliczono zawartość $\text{Fe}_{\text{kryst.}}$ ($\text{Fe}_d - \text{Fe}_0$) oraz Fe zawartego w krzemianach ($\text{Fe}_t - \text{Fe}_d$);

- test wymywalności składników rozpuszczalnych przeprowadzono przy stosunku faza stała roztwór 1:10 [119];
- zawartość dwutlenku węgla w węglanach [120];
- odczyn w zawieszynie wodnej i 1 M roztworze KCl oznaczono metodą potencjometryczną przy stosunku faza stała – roztwór 1:10 w próbkach organogenicznych i 1:2,5 w próbkach mineralnych;
- skład fazowy oznaczono metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego z wykorzystaniem filtrowanego promieniowania $\text{CuK}\alpha$ przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego Phillips APD wyposażonego w grafitowy monochromator refleksyjny.

Skład mineralny próbek organogenicznych oznaczono po usunięciu z nich materii organicznej ze względu na jej amorficzny charakter, który maskuje efekty związane z dyfrakcją promieniowania rentgenowskiego na powierzchniach kryształów. Próbkę prażono w piecu elektrycznym w temperaturze około 300°C w ciągu 100 godzin. Wybór takiej temperatury był podyktowany z jednej strony możliwością usunięcia materii organicznej, a z drugiej jak najmniejszymi zmianami występujących w nich minerałach. Natomiast dla ilów zarejestrowano dyfraktogramy próbek naturalnych i o powierzchni glikolowanej.

12.3. Właściwości fizykochemiczne

Oznaczano:

- kationy wymienne – w wyciągu 1 M roztworu octanu amonu o pH 7 [138] metodą ICP, a rzeczywistą pojemność wymiany kationów (PWK_r) wyliczono jako sumę kationów zasadowych;
- całkowitą kwasowość hydrolityczną (Hh) – metodą miareczkową w wyciągu o pH 8,2 na bazie chlorku baru i trójetanoloaminy [113];
- potencjalną pojemność wymiany kationów (PWK_p) wyliczono jako sumę $\text{PWK}_r + \text{Hh}$ i równolegle oznaczono metodą Jacksona [63], a stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego kationami zasadowymi wyliczano ze wzoru $V = (\text{PWK}_r / \text{PWK}_p) \cdot 100\%$;
- grupy funkcyjne określono metodą spektrometrii w podczerwieni (FTIR Nicolet) a zawartość grup o charakterze kwasowym oznaczono metodą miareczkowania potencjometrycznego [151].

12.4. Badania pojemności sorpcyjnej w stosunku do wybranych kationów metali ciężkich oraz anionów chlorkowych i siarczanowych

Do badań wybrano metale charakteryzujące się znaczną ruchliwością w środowisku utleniającym o odczynie kwaśnym tj. Cd(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) oraz Zn(II) występujące zarówno w odciekach ze składowisk odpadów powęglowych jak i w ściekach pogalwanizacyjnych. Badania sorpcji jonów Cd(II), Ni(II), Zn(II) Cu(II) i Cr(III) przeprowadzono metodą statyczną batch, z syntetycznych roztworów chlorków i siarczanów a Pb(II) z roztworu azotanu, o pH 4 ustalonym przy użyciu 0,1 M roztworu odpowiedniego kwasu lub KOH. Do wykonania roztworów użyto: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Stosowano stężenia początkowe metali c_0 w zakresie od 0,05 do 25 $\text{cmol}(+)/\text{dm}^3$, stosunek faza stała (m) : objętości roztworu (V_r) wynosił 1:10, a czas wytrząsania 24 h. Początkowe (c_0) i równowagowe (c_{eq}) stężenia metali w roztworze oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) przy użyciu spektrometru AA-Scan1 firmy Thermo Jarrell Ash, a zasorbowaną ilość metali wyliczono ze wzoru:

$$S = (c_0 - c_{eq}) \cdot V_r / m \quad (12.1.)$$

Użycie roztworów chlorków i siarczanów poszczególnych metali pozwoliło na określenie wpływu rodzaju anionu na wielkość sorpcji poszczególnych kationów.

W celu określenia pojemności sorpcyjnej w warunkach konkurencyjnych przeprowadzono badania z binarnych roztworów Cd + Cu, Cd + Cr, Cu + Ni, Cd + Zn chlorków i siarczanów o pH 4 i pozostałych parametrach takich samych jak dla roztworów monojonowych, a stosunek stężeń metali był równy 1:1.

Dla dwóch kopalin: torfu „Bełchatów” i iłu „Bełchatów” przeprowadzono badania zdolności wiązania anionów. W tym celu oznaczono w roztworach początkowych, w których stężenie metali ciężkich wynosiło 25 $\text{cmol}(+)/\text{dm}^3$ i równowagowych po sorpcji stężenie jonów chlorkowych i siarczanowych. Stężenie jonów chlorowych oznaczono metodą potencjometryczną, a jonów siarczanowych – metodą wagową. Ze wzoru:

$$S = \frac{c_0 - c_{eq}}{c_0} \cdot 100\% \quad (12.2.)$$

wyliczono procentową ilość usuniętych z roztworu anionów.

12.5. Określenie desorpcji zasorbowanych jonów metali ciężkich

Próbki badanych kopalin z zasorbowanymi przy maksymalnym stężeniu początkowym kationami metali poddano sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej opracowanej przez Tessiera [159] w modyfikacji Kerstena i Förstnera [77]. Ekstrakcja ta jest stosowana dla materiałów heterogenicznych w celu określenia chemicznych form wiązania metali przez poszczególne fazy i przeprowadza się ją wg następującego schematu:

- F0 – metale występujące w roztworze wypełniającym pory – woda redestylowana o pH 6,
- F1 – metale występujące na pozycjach wymiennych – 1 M roztwór $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ o pH 7,
- F2 – metale związane z węglanami – roztwór buforowy 1 M CH_3COONa + 1 M CH_3COOH o pH 5,
- F3 – metale związane z amorficznymi tlenkami żelaza i manganu – roztwór 0,1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ + 0,01 M HNO_3 o pH 2,
- F4 – metale związane ze słabo krystalicznymi wodorotlenkami żelaza – roztwór buforowy 0,1 M $(\text{COONH}_4)_2$ + 0,1 M $(\text{COOH})_2$ o pH 3,
- F5 – metale silnie związane z substancją organiczną i siarczkami – roztwór 30% H_2O_2 zakwaszony do pH 2 roztworem 0,02 M HNO_3 , a następnie ekstrakcja 1 M roztworem $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ o pH 7,
- F6 – metale związane z krzemianami i krystalicznymi tlenkami żelaza (reziduum) – gorący stężony HNO_3 (63%).

Natomiast w próbkach organogenicznych składających się w ponad 90% z materii organicznej ekstrakcję tę zastosowano w celu określenia trwałości połączeń metal-substancja organiczna i podatności zasorbowanych metali na uwalnianie. W odniesieniu do substancji organicznej, nie chemiczne „formy” wiązania, lecz siła wiązania stanowi parametr podstawowy służący do charakterystyki właściwości sorpcyjnych i mechanizmu wiązania jonów [166]. Zastosowano następującą charakterystykę poszczególnych faz:

- F0 – metale występujące w roztworze wypełniającym pory, jony związane fizycznie;
- F1 – wiązanie bardzo słabe, metale występują na pozycjach wymiennych, wysoka podatność na uwalnianie;
- F2 – wiązanie słabe;
- F3 – połączenia o umiarkowanej sile wiązania;
- F4 – wiązania silne, metale związane głównie w postaci połączeń kompleksowych z tlenkami żelaza, słaba podatność na uwalnianie;
- F5 – wiązania bardzo silne, brak podatności na uwalnianie w warunkach naturalnych, metale związane np. w postaci połączeń metaloorganicznych.

13. Omówienie wyników badań

13.1. Właściwości fizyczne

Odwodnienie złóż węgla brunatnych i wytworzenie się rozległych lei depresji wód podziemnych przyczyniło się do procesu mineralizacji substancji organicznej i degradacji torfów występujących w nadkładzie, a także zmiany niektórych ich właściwości fizycznych w porównaniu do torfów występujących w terenie niezmeliorowanym.

13.1.1. Stopień rozkładu

Parametrem charakterystycznym dla torfów jest stopień rozkładu, który określa zawartość rozłożonej, amorficznej substancji organicznej w stosunku do całkowitej masy torfu. Zależy on głównie od warunków aeracji i wilgotności środowiska, natomiast nie zależy od wieku torfów.

Torfy olesowe pobrane z przedpola odkrywki Szczerców (TB) i Władysławów (TA), tzn. z zasięgu oddziaływania leja depresji, charakteryzowały się wysokim stopniem rozkładu w granicach 60–70%. Natomiast torf pobrany z przedpola odkrywki Kazimierz (TK), miejsca gdzie oddziaływanie leja depresji było znacznie mniejsze, był słabiej rozłożony ($R = 30\%$) (Tab. 2a).

13.1.2. Wilgotność, gęstość właściwa i objętościowa

Odwodnienie złóż węgla brunatnych spowodowało również, że badane torfy charakteryzowały się niższą wilgotnością aktualną niż torfy pochodzące z terenów niezmeliorowanych np. z torfowiska Wizna [89]. Zwraca uwagę także niższa zawartość wody w próbkach mineralnych niż w biolitach (Tab. 2a).

Gęstość właściwa ρ_s (gęstość fazy stałej) mieściła się w przedziale 1,291–1,956 g/cm³ dla surowców organogenicznych i 2,557–2,678 g/cm³ dla ilów. Zależała ona liniowo od zawartości popiołu w próbkach ($r = 0,9765$).

Natomiast gęstość objętościowa ρ_d , będąca miernikiem zagęszczenia masy fazy stałej, dla próbek organogenicznych wynosiła od 0,212 g/cm³ (torf turzycowy słabo rozłożony – TK) do 0,556 g/cm³ (torf olesowy zamulony – TA), a dla próbek mineralnych – 1,392 i 1,420 g/cm³. Gęstość objętościowa zależy od wilgotności i zawartości materii organicznej. Silne odwodnienie terenu kopalni przyczyniło

się do wzrostu mineralizacji i zagęszczenia materii organicznej torfów. Oznaczona gęstość objętościowa badanych torfów była wyższa niż torfów występujących na terenach naturalnych i porównywalna do gęstości torfów z obszarów zmeliorowanych. Na przykład, gęstość objętościowa torfów z torfowiska Kuwasy należącego do basenu środkowej Biebrzy, poddanego od połowy lat pięćdziesiątych XX w. intensywnym pracom melioracyjnym, wynosiła w warstwie 0–30 cm 0,261 g/cm³, a w warstwie 30–80 cm 0,187 g/cm³ [155].

Gęstość objętościowa węgla brunatnego wynosiła 0,464 g/cm³ i była wyższa niż niektórych torfów. Wzrost metamorfizmu w złożach węglowych, przy przeobrażaniu torfu w węgiel brunatny prowadzi do kompresji materiału i wzrostu gęstości objętościowej węgla oraz spadku porowatości w porównaniu do torfów, z których powstał (1 m węgla brunatnego powstaje z ok. 4 m torfu).

13.1.3. Porowatość

Wyznaczenie gęstości właściwej i gęstości objętościowej pozwoliło na obliczenie współczynnika porowatości całkowitej n (potocznie zwanego porowatością)

ze wzoru: $n = \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_s}\right) \cdot 100\%$. Porowatość charakteryzuje sumaryczną objętość

porów w próbce, niezależnie od wielkości ziaren i jest parametrem charakterystycznym dla skał osadowych. Odwodnienie terenu spowodowało obniżenie porowatości badanych torfów w porównaniu do torfów występujących na obszarze mniej odwodnionym. Porowatość badanych biolitów była znacznie wyższa od porowatości ilów (Tab. 2a).

Niezależnie wyznaczono przy użyciu porozymetru rtęciowego porowatość ogólną i rozkład porów próbek powietrznie suchych i rozdrobnionych do frakcji < 1 mm, tzn. takich, jakich użyto do badań sorpcji.

Wysuszenie próbek w temperaturze pokojowej spowodowało znaczny spadek porowatości (Tab. 2b) zarówno próbek pochodzenia organicznego jak i mineralnego odpowiednio w granicach 30–64% i 33–43,6%. Zwraca uwagę znaczny spadek porowatości o 64% próbki torfu olesowego zamulonego (Tab. 2a i Tab. 2b).

Próbki torfów zarówno w stanie naturalnym, jak i po wysuszeniu charakteryzowały się niższą porowatością niż próbka węgla brunatnego.

Znaczną rolę w przepływie wody mają pory o średnicy porów d większej od 0,2 μm . Jest to porowatość efektywna (współczynnik porowatości efektywnej n_e). Skały o współczynniku porowatości efektywnej mniejszym niż 1% uchodzą za niezwykle szczelne. Porowatość efektywną gruntów w zakresie 1–5% nazywamy małą, 5–15% – średnią, a powyżej 15% – dużą i bardzo dużą.

Odwodnienie torfowisk prowadzi do wzrostu udziału makroporów i zmniejszenia udziału mezoporów w porównaniu do torfów z torfowisk nieodwodnionych [41]. W badanych biolitach dominowały mezo- i makropory, a udział mikroporów był nieznaczny – w przedziale 1,01–3,45% i 10,47% w próbce ksyliku „Beł-

Tabela 2a. Wybrane właściwości fizyczne badanych kopalin w stanie naturalnym

Symbol próbki	Rodzaj kopaliny	Stopień rozkładu R [%]	Wilgotność aktualna W [%]	Gęstość objętościowa ρ_d [g/cm ³]	Gęstość właściwa ρ_s [g/cm ³]	Porowatość n [%]
TB	Torf olesowy „Bełchatów”	H7 70	51,34	0,395	1,493	73,54
TK	Torf turzycowy „Konin”	H3 30	75,21	0,212	1,291	83,58
TA	Torf olesowy zamulony „Adamów”	H6 60	38,08	0,556	1,956	71,57
WB	Węgiel brunatny „Bełchatów”	–	41,49	0,464	1,414	67,18
LB	Ksylit „Bełchatów”	–	28,34	–	1,307	–
IB	Il plioceński „Bełchatów”	–	32,40	1,392	2,557	45,56
IA	Il mioceński „Adamów”	–	30,01	1,420	2,678	46,97

Tabela 2b. Wybrane właściwości fizyczne badanych surowców w stanie powietrzno-suchym

Symbol próbki	Rodzaj kopaliny	Wilgotność W_n [%]	Porowatość n [%]	Porowatość efektywna n_e [%]	Powierzchnia właściwa SSA [m ² /g]	
					Para wodna	N ₂
TB	Torf olesowy „Bełchatów”	12,85	52,11	50,21	218,98	11,38
TK	Torf turzycowy „Konin”	22,67	59,34	58,17	215,26	14,10
TA	Torf olesowy zamulony „Adamów”	7,04	45,87	31,21	112,18	10,78
WB	Węgiel brunatny „Bełchatów”	14,31	42,28	39,19	267,85	9,98
LB	Ksylit „Bełchatów”	2,58	29,25	23,56	142,93	13,89
IB	Il plioceński „Bełchatów”	11,43	26,43	3,41	208,83	37,27
IA	Il mioceński „Adamów”	6,19	28,19	4,62	121,46	21,54

Tabela 3. Porowatość badanych kopalin

Symbol próbki	Rodzaj kopaliny	Zawartość porów [%]		
		Makropory $d > 30 \mu\text{m}$	Mezopory $30 \mu\text{m} > d > 0,2 \mu\text{m}$	Mikropory $d < 0,2 \mu\text{m}$
TB	Torf olesowy „Bełchatów”	35,65	62,37	1,98
TK	Torf turzycowy „Konin”	37,99	60,99	1,01
TA	Torf olesowy zamulony „Adamów”	30,12	66,43	3,45
WB	Węgiel brunatny „Bełchatów”	35,99	62,99	1,02
LB	Ksylit „Bełchatów”	25,84	63,69	10,47
IB	Il plioceński „Bełchatów”	11,45	12,43	76,12
IA	Il mioceński „Adamów”	17,77	21,82	60,41

chatów”. Natomiast mikropory dominowały w ilach. Ich udział wynosił 60,41 i 76,12% (Tab. 3). Wysoki udział mikroporów w ilach jest przyczyną ich niskiej

porowatości efektywnej. Natomiast w próbkach organogenicznych praktycznie wszystkie pory były dostępne dla wody i stąd niewielkie różnice między porowatością całkowitą i efektywną.

13.1.4. Powierzchnia właściwa

Powierzchnia właściwa, tj. powierzchnia przypadająca na jednostkę masy wyrażona w m^2/g , charakteryzuje zdolności porowatych ciał stałych do adsorpcji gazów, par lub jonów. Do jej wyznaczenia stosuje się adsorbenty polarne (para wodna, glikol etylenowy, dwutlenek węgla) mające zastosowanie do oznaczania całkowitej powierzchni właściwej i niepolarne (azot, hel, argon) służące do pomiaru jedynie powierzchni zewnętrznej, ponieważ cząstki N_2 nie wnikają w przestrzenie międzypakietowe glinokrzemianów warstwowych. Standardowymi adsorbatami są azot i para wodna, a obliczenia przeprowadza się w oparciu o założenia teorii Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) [145]. Doświadczalnie otrzymane izotermy adsorpcji są dobrze opisane przez równanie BET w przedziale względnej ciśnienia pary wodnej $0 < p/p_0 < 0,35$. Dodatkowo wartości stałej C_{BET} także świadczą o poprawności wykonania pomiarów i obliczeń (Tab. 4).

Tabela 4. Parametry równania BET dla adsorpcji pary wodnej i azotu w przedziale ciśnienia $0 < p/p_0 < 0,35$

Próbka	N	C_{BET}	r	SSA
Para wodna				
Torf olesowy „Bełchatów”	60,595	28,921	0,9900	218,98
Torf turzycowy „Konin”	59,567	20,877	0,9850	215,26
Torf olesowy zamulony „Adamów”	31,041	28,522	0,9900	112,18
Węgiel brunatny „Bełchatów”	74,118	28,870	0,9900	267,85
Ksylit „Bełchatów”	39,552	19,191	0,9830	142,93
Il plioceński „Bełchatów”	57,788	15,960	0,9770	208,83
Il mioceński „Adamów”	38,356	14,670	0,9810	121,47
Azot				
Torf olesowy „Bełchatów”	2,62	2,89	0,9854	11,38
Torf turzycowy „Konin”	3,24	2,85	0,9915	14,10
Torf olesowy zamulony „Adamów”	2,47	3,87	0,9995	10,78
Węgiel brunatny „Bełchatów”	2,29	6,08	0,9959	9,98
Ksylit „Bełchatów”	3,19	4,93	0,9957	13,89
Il plioceński „Bełchatów”	8,56	19,53	0,9998	37,27
Il mioceński „Adamów”	2,11	13,96	0,9950	28,56

N – pojemność monowarstwy ($[\text{mg/g}]$ – dla pary wodnej, $[\text{cm}^3/\text{g}]$ – dla azotu), C_{BET} – stała BET, r – współczynnik korelacji, SSA – powierzchnia właściwa $[\text{m}^2/\text{g}]$

Powierzchnia właściwa próbek organicznych wyznaczona poprzez adsorpcję pary wodnej była bardzo wysoka i wynosiła 112,18–218,98 m²/g, co jest związane z właściwościami fizycznymi wody. Cząsteczki wody mają duży moment dipolowy i tworzą silne wiązania wodorowe z polarnymi powierzchniowymi grupami funkcyjnymi. W próbkach o wysokiej zawartości substancji organicznej centrami adsorpcyjnymi dla pary wodnej są grupy OH (hydroksylowe alkoholi i fenoli) i COOH (karboksylowe) substancji organicznej. Natomiast powierzchnia właściwa tych samych próbek suszonych w temperaturze 105°C wyznaczona z adsorpcji azotu była o 1 rząd niższa i wynosiła 9,98–14,10 m²/g (Tab. 4).

Cząstki ilaste charakteryzowały się powierzchnią zewnętrzną oznaczoną przy użyciu azotu w granicach 37,27 i 28,56 m²/g. Powierzchnia ta jest związana z ładunkami występującymi na płaszczyznach i krawędziach siatki krystalicznej minerałów ilastych i zależy od wielkości cząstek minerałów ilastych. Natomiast znaczna całkowita powierzchnia właściwa ilów, na którą składa się powierzchnia zewnętrzna i wewnętrzna (międzypakietowa), oznaczona przy użyciu pary wodnej jest wynikiem, oprócz dużego rozdrobnienia ładunku pakietów minerałów wchodzących w skład badanych ilów i zależała od zawartości w nich minerałów z grupy smektytu (Tab. 4).

13.1.5. Współczynnik filtracji

Ponieważ analizowane kopaliny badane są pod kątem możliwości zastosowania jako przepuszczalnych barier w składowiskach odpadów przemysłowych lub umieszczonych w formacji wodonośnej, wyznaczono ich współczynniki filtracji. Współczynnik filtracji jest definiowany jako miara oporu jaką stawia środowisko gruntowe przepływającej wodzie, a fizycznie wyraża prędkość filtracji przy spadku hydraulicznym równym jedności pod warunkiem, że filtracja podlega prawu Darcy'ego i wyrażany jest w m/s [115]. Przepuszczalność skał można ocenić na podstawie przepływów poziomych i pionowych. Dla gruntów mających stanowić bariery izolacyjne dla przesiąkania pionowego, a tą drogą migrują najczęściej zanieczyszczenia z różnorodnych, antropogenicznych ognisk zanieczyszczeń zlokalizowanych na powierzchni terenu, współczynnik filtracji k powinien być mniejszy niż $1,0 \cdot 10^{-10}$ m/s. Skały uznawane w hydrogeologii za praktycznie nieprzepuszczalne przy przepływach poziomych w środowisku wodnym ($k = 1,0 \cdot 10^{-8}$ m/s), nie stanowią bariery izolacyjnej dla przesiąkania pionowego wód strefy aeracji, a uszczelnienie składowisk warstwą materiału o współczynniku filtracji $1,0 \cdot 10^{-9}$ m/s, które jest zalecane przez Komisję Unii Europejskiej [173], przepuszcza około 30% średniej infiltracji opadów atmosferycznych, która dla Polski wynosi 100 mm/rok.

Wyniki badań współczynnika filtracji dla analizowanych kopaliny wskazują, że właściwości izolujące posiadają iły i mogą one stanowić barierę izolującą dla infiltrującego przesiąkania wód przez strefę aeracji składowiska (Tab. 5). Ponadto charakteryzują się bardzo niską przepuszczalnością dla przepływów poziomych.

Podobne dobre właściwości izolujące, zarówno przy przepływach pionowych, jak i poziomych posiadają ility z ujęcia Dębina [154].

Natomiast badane biolity charakteryzowały się współczynnikami filtracji w zakresie 10^{-7} – 10^{-9} m/s, co klasyfikuje je jako bardzo słabo izolujące lub słabo izolujące wody podziemne przy przesiąkaniu pionowym (Tab. 5). Pod względem przepuszczalności przy przepływach poziomych zaliczają się one do skał pół-przepuszczalnych, a badany ksyolit do skał nieprzepuszczalnych [116]. Badane torfy charakteryzowały się wysoką przepuszczalnością i brakiem właściwości izolujących. Oznacza to, że mogą one być wykorzystane jako przepuszczalne bariery reaktywne do remediacji zanieczyszczonych wód podziemnych.

Tabela 5. Współczynnik filtracji wraz z klasyfikacją przepuszczalności badanych kopalin jako barier izolujących wody podziemne przy przesiąkaniu pionowym

Symbol próbki	Rodzaj kopaliny	Współczynnik filtracji k [m/s]	Nazwa klasy wg Gawicza [177]	Nazwa klasy wg Witczaka [177]
TB	Torf olesowy „Bełchatów”	$5,91 \cdot 10^{-7}$	dobrze przepuszczalne	bardzo słabo izolujące
TK	Torf turzycowy „Konin”	$4,01 \cdot 10^{-7}$	dobrze przepuszczalne	bardzo słabo izolujące
TA	Torf olesowy zamulony „Adamów”	$8,32 \cdot 10^{-7}$	dobrze przepuszczalne	bardzo słabo izolujące
WB	Węgiel brunatny „Bełchatów”	$1,51 \cdot 10^{-8}$	dobrze przepuszczalne	bardzo słabo izolujące
LB	Ksyolit „Bełchatów”	$5,63 \cdot 10^{-9}$	średnio przepuszczalne	słabo izolujące
IB	Il płoceński „Bełchatów”	$2,60 \cdot 10^{-11}$	słabo przepuszczalne	średnio izolujące
IA	Il mioceński „Adamów”	$7,40 \cdot 10^{-11}$	słabo przepuszczalne	średnio izolujące

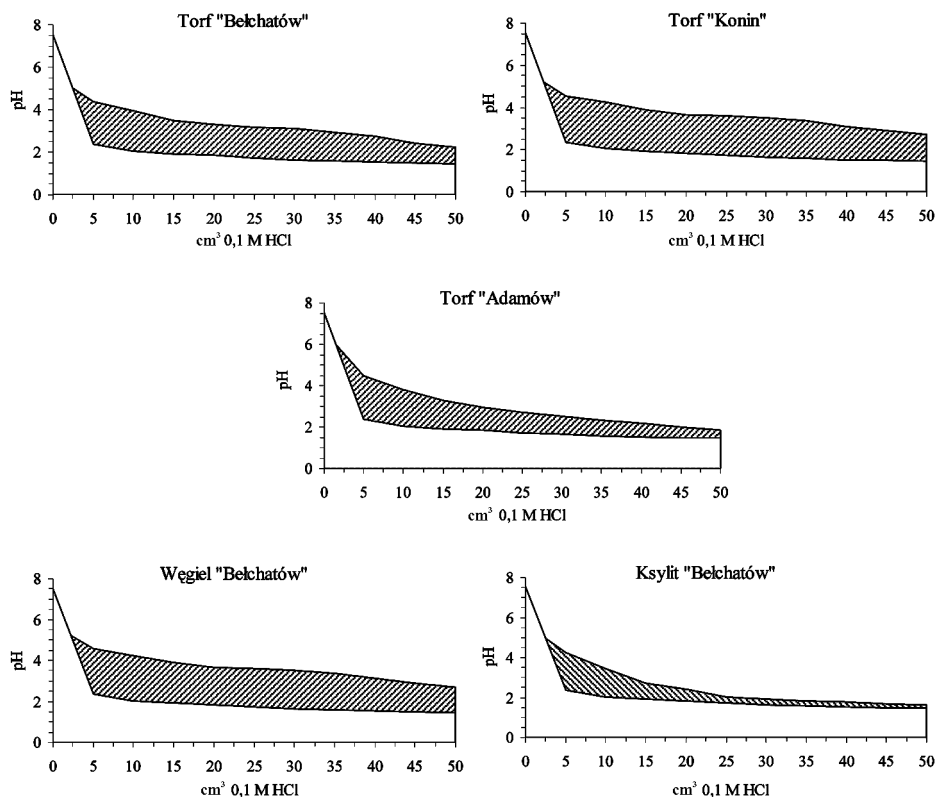
Przepuszczalność badanych kopalin zależała od gęstości objętościowej – im większa gęstość objętościowa tym niższa jest przepuszczalność oraz porowatości – im większa jest porowatość tym większa przepuszczalność. Dla badanych kopalin stwierdzono istotną zależność między współczynnikiem filtracji a porowatością ($r = 0,8458$).

13.2. Właściwości chemiczne

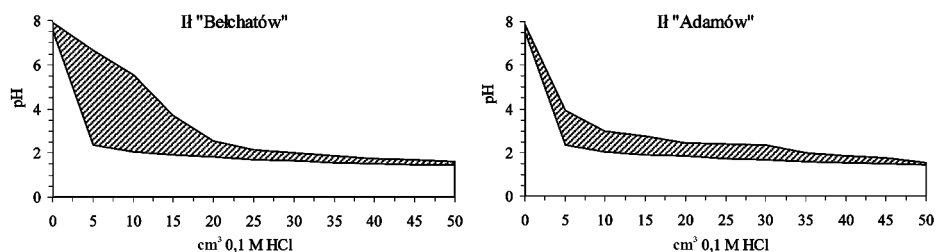
13.2.1. Pojemność buforowa

Pojemności buforowe badanych kopalin wyznaczone zostały jako pole powierzchni między krzywymi określającymi zmiany pH zawiesin badanych próbek po dodaniu różnych ilości 0,1 M roztworu HCl, a krzywą wyznaczoną w ten sam sposób dla piasku kwarcowego – materiału obojętnego, nie wykazującego właściwości buforowych (Rys. 3a, b). Spośród badanych kopalin najlepsze właści-

wości buforowe posiadały torfy olesowe „Bełchatów” i „Adamów” i turzycowy „Konin”, węgiel brunatny oraz ił „Bełchatów”. Jedynie ksylił „Bełchatów” i ił „Adamów” charakteryzowały się niskimi pojemnościami buforowymi. Bardzo dobre właściwości buforowe względem jonów H^+ badanych kopalin świadczą o ich dużej zdolności do przeciwstawiania się nagłym zmianom pH, np. w reakcjach z kwaśnymi ściekami lub odciekami ze składowisk.



Rys. 3a. Pojemność buforowa badanych biolitów



Rys. 3b. Pojemność buforowa badanych iłów

13.2.2. Zawartość popiołu w biolitach

Charakterystycznym parametrem dla próbek organogenicznych jest zawartość popiołu całkowitego P_c (popielność), która wyraża zawartość części mineralnych po spopieleniu próbek. Powstający popiół jest mieszaniną popiołu pierwotnego pochodzącego ze spalania roślin torfotwórczych oraz popiołu wtórnego pochodzącego z naniesionych przez wiatr i wodę substancji mineralnych.

Najniższą zawartością popiołu całkowitego charakteryzowały się ksylyt i węgiel brunatny (odpowiednio 9,88% i 3,11%). Składał się on w ponad 80% P_c z popiołu pierwotnego.

Zawartość popiołu w torfie olesowym „Bełchatów” i turzycowym „Konin” była na poziomie charakterystycznym dla torfów niskich niezamulonych tzn. mieściła się w granicach do 25%. Natomiast w torfie olesowym „Adamów” popiół stanowił 67,03%, w tym przeważał popiół wtórny (83,44% P_c) (Tab. 6). Tak wysoka popielność pozwala zakwalifikować ten torf to torfów zamulonych [107].

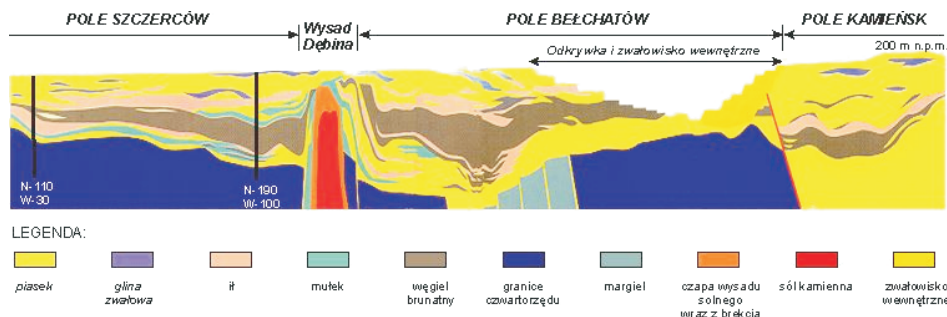
Tabela 6. Zawartość popiołu w badanych biolitach

Symbol próbki	Rodzaj kopaliny	Zawartość popiołu		
		Popiół całkowity P_c [%]	w tym:	
			Popiół pierwotny (% P_c)	Popiół wtórny (% P_c)
TB	Torf olesowy „Bełchatów”	20,88	55,60	44,40
TK	Torf turzycowy „Konin”	11,43	70,12	29,88
TA	Torf olesowy zamulony „Adamów”	67,03	14,56	85,44
WB	Węgiel brunatny „Bełchatów”	9,88	88,87	11,13
LB	Ksylyt „Bełchatów”	3,11	94,20	5,80

13.2.3. Skład mineralny

Minerały obecne w próbkach zidentyfikowano na podstawie ich dyfraktogramów zarejestrowanych w zakresach kątowych 3–73°2 θ przy kroku 0,05°2 θ , w oparciu o dane zawarte w katalogu PDF ICDD i program komputerowy XRayan [101]. W próbkach organogenicznych zidentyfikowano minerały skałotwórcze: kwarc, kalcyt i anhydryt (Rys. 4a).

Dla ilów zarejestrowano dyfraktogramy próbek surowych i o powierzchni glikolowanej (Rys. 4b), co pozwoliło na dokładniejszą analizę minerałów ilastych w zakresie kątowym 2 θ 5–10°. Stwierdzono, że dominującym minerałem w próbce iłu „Bełchatów” był smektyt, a oprócz niego występowały kwarc, śladowe ilości illitu i kaolinitu. Natomiast w próbce iłu „Adamów” dominował minerał mieszanopakietowy smektyt/illit, a głównym jego składnikiem był smektyt. Kaczyński i Grabowska-Olszewska [74] określają go jako Ca-beidellit. Oprócz niego stwier-



Rys. 5. Przekrój przez złożę KWB Bełchatów

13.2.4. Skład chemiczny popiołu po spopieleniu biolitów

Dominującym składnikiem popiołów próbek organogenicznych był SiO_2 (0,21–53,53%) pochodzący głównie z naniesionego przez wodę i wiatr piasku. Zawartość CaO wahała się w granicach 1,41–4,98% i pochodziła ze spopielenia roślin torfotwórczych oraz wynikała z obecności w próbkach minerałów kalcytu i gipsu (Tab. 7, Rys. 4a). Zawartość MgO była o jeden rząd wielkości niższa i wahała się w granicach 0,05–0,37%. Pozostałe tlenki zasadowe występowały na znacznie niższym poziomie. Obecna w biolitach siarka występowała głównie w połączeniach organicznych S_0 . Całkowita zawartość żelaza Fe_t wahała się w granicach 0,05–1,6% i występowało ono głównie w postaci wolnych tlenków amorficznych (45–90% Fe_t) oraz w połączeniach z substancją organiczną (22–40% Fe_t) (Tab. 8).

13.2.5. Skład chemiczny ilów

Skład chemiczny badanych ilów odzwierciedlał ich skład mineralny. Wysoką zawartość CaO należy wiązać z minerałami grupy smektytu. Żelazo było związane w strukturze smektytu podstawiając glin w warstwie oktaedrycznej lub krzem w warstwie tetraedrycznej, a jedynie około 5% występowało w formie wolnej (Tab. 8). Niska zawartość Na_2O związana jest z brakiem w badanych ilach skaleni i mik. Natomiast wysoka zawartość K_2O w ile „Adamów” wynikała z obecności illitu (Tab. 7). Jego obecność jest również przyczyną niższych strat prażenia (Tab. 7), ponieważ illit w odróżnieniu od innych minerałów ilastych, takich jak: smektyty, wermikulit, haloizyt nie zawiera wody międzypakietowej.

13.2.6. Zawartość metali śladowych

Naturalna zawartość metali śladowych w badanych próbkach była typowa dla skał osadowych epoki miocenu i pliocenu (Tab. 9). Badane ily charakteryzowały się wyższymi zawartościami metali ciężkich niż biolity, szczególnie Cd, Cr, Ni, Pb, Rb, V i Zn. Zwraca uwagę wysoka zawartość strontu, który często towarzy-

Tabela 7. Skład chemiczny badanych kopalín [% s.m.]

Próbka	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Mn ₂ O ₄	S _t	W tym:			CO ₂	Straty prażenia
												S _p	S _{SO₃}	S _o		
TB	8,26	2,32	2,31	4,57	0,33	0,067	0,213	0,11	0,11	0,11	0,64	0,07	0,05	0,52	0,26	no
TK	3,68	0,38	0,41	3,89	0,22	0,043	0,078	0,017	0,25	0,013	0,61	0,09	0,25	0,27	0,10	no
TA	53,52	3,71	1,51	3,10	0,37	0,17	0,69	0,30	0,17	0,049	0,27	<0,05	0,05	0,22	<0,10	no
WB	1,36	0,73	0,38	4,98	0,16	0,012	0,016	0,055	0,0089	0,003	0,47	<0,05	0,18	0,29	1,84	no
LB	0,21	0,28	0,076	1,41	0,049	0,0084	0,0047	0,015	0,0049	0,0002	0,56	0,09	0,16	0,31	0,69	no
IB	55,81	15,25	6,45	2,82	1,74	0,042	0,57	0,76	0,034	0,024	0,08	0,05	0,03	<0,05	0,23	15,52
IA	64,70	13,65	4,37	0,991	1,37	0,11	1,50	0,80	0,027	0,036	0,09	0,07	0,02	<0,05	<0,10	9,10

no – nie oznaczano

Tabela 8. Formy żelaza [mg/kg] i [% Fe_d]

Symbol próbki	Rodzaj kopaliny	Fe _t	Fe wolne Fe _d	Fe amorf. Fe _o	Fe kryst. Fe _d - Fe _o	Fe związane z s.o. Fe _p	Fe w krzemianach Fe _t - Fe _d
TB	Torf olesowy „Belchatów”	16170 (100)	9795 (60,57)	9792 (60,56)	2,3 (0,014)	6371 (39,40)	4,09 (0,024)
TK	Torf turzycowy „Konin”	2870 (100)	2092 (72,91)	1913 (66,68)	178,8 (6,23)	724,9 (25,26)	52,6 (1,83)
TA	Torf olesowy zamulony „Adamów”	10570 (100)	5792 (54,80)	4825 (45,64)	967,5 (9,15)	2697 (25,52)	2080 (19,68)
WB	Węgiel brunatny „Belchatów”	2660 (100)	1752 (65,89)	1731 (65,09)	21,2 (0,79)	904 (33,98)	3,3 (0,124)
LB	Ksylit „Belchatów”	532 (100)	480,5 (90,32)	478,4 (89,92)	1,70 (0,30)	115,4 (21,69)	14,5 (2,72)
IB	Il plioceński „Belchatów”	45150 (100)	1786 (3,96)	634,5 (1,41)	1152 (2,56)	no	43363 (96,04)
IA	Il mioceński „Adamów”	30590 (100)	1717 (5,61)	1014 (3,31)	703,2 (2,29)	no	28872 (94,38)

s.o. – substancja organiczna, no – nie oznaczano

szy wapniowi, zwłaszcza w skałach siarczanowych i węglanowych tego okresu. Badając zależności między stężeniami metali stwierdzono liniową zależność między zawartością Rb a K ($r = 0,993$), Pb a K ($r = 0,864$), Ni a Fe ($r = 0,980$) oraz Cr a Fe ($r = 0,995$). Wynika ona z podobnych ich potencjałów jonowych Cartledge'a I ($I = z/r$, z – ładunek jonu, r – promień jonowy) i możliwości podstawień izomorficznych.

13.2.7. Skład elementarny substancji organicznej biolitów

W próbkach organogenicznych oprócz zawartości popiołu i jego składu chemicznego oznaczono także skład elementarny substancji organicznej, tzn. zawartość C, H, N, S i O. Otrzymane wyniki przeliczono na procenty suchej masy bezpopiołowej ($\%_{\text{daf}}$) i procenty atomowe, które pozwoliły na wyliczenie stosunków N/C, O/C, H/C (Tab. 10).

Zawartość pierwiastka węgla w badanych biolitach malała w szeregu: WB > LB > TK > TB > TA i w węglu brunatnym wynosiła $66,79\%_{\text{daf}}$, a w badanych torfach zmieniała się w zakresie $52,93\text{--}60,96\%_{\text{daf}}$. Zawartość tlenu kształtowała się na poziomie $27,35\text{--}37,85\%_{\text{daf}}$ i była odwrotnie proporcjonalna do stopnia uwęglenia. Zawartość wodoru w badanych próbkach była stosunkowo stała i nie przekraczała $6\%_{\text{daf}}$. Węgiel brunatny i ksytyl charakteryzowały się niską zawartością azotu poniżej $1\%_{\text{daf}}$, natomiast w torfach zawartość jego była na poziomie około $3,5\%_{\text{daf}}$.

Wyliczone ze składu elementarnego stosunki H:C wskazują, że torf turzycowy „Konin” charakteryzował się najniższym spośród badanych torfów stopniem humifikacji kwasów humusowych. Brak przewagi atomów wodoru nad atomami węgla w próbkach: węgla brunatnego i ksytylu świadczy o wysokim stopniu aromatyzacji i słabiej rozwiniętej części alifatycznej molekuł związków wchodzących w ich skład.

13.2.8. Wymywanie składników rozpuszczalnych

Badane kopaliny charakteryzowały się niskim stopniem wymywania składników rozpuszczalnych w wodzie. Spośród anionów wymywanych wodą występowały jony SO_4^{2-} oraz Cl^- , natomiast wśród kationów – Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ i Na^+ . Stwierdzono, że około 90% siarczanów obecnych w próbkach było wymywanych. Prawdopodobnie wysoka podatność na wymywanie jonów SO_4^{2-} występujących głównie w postaci gipsu spowodowana jest obecnością w próbkach jonów Cl^- , których domieszki wraz z jonami Na^+ zwiększają ich rozpuszczalność. Zwraca uwagę podwyższona utlenialność w wyciągach wodnych biolitów oznaczona jako ChZT_{Mn} , charakteryzująca ilość rozpuszczonych substancji organicznych. Ponadto węgiel brunatny i ksytyl miały zdolność do zakwaszania wyciągu wodnego do pH poniżej granicy dopuszczalnej dla wód podziemnych i powierzchniowych klasy I–III [132] oraz ścieków odprowadzanych do wód i do ziemi [134].

Tabela 9. Zawartość pierwiastków śladowych w badanych kopalinach [mg/kg s.m.]

Próbka	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Rb	Sr	V	Zn
TB	141,3	0,63	4,71	23,48	22,07	15,27	7,19	9,61	92,92	120,4	11,69
TK	41,26	0,76	1,33	0,15	21,31	2,03	1,12	3,20	61,84	1,71	1,68
TA	171,5	0,61	64,35	16,36	37,50	27,28	16,37	48,93	155,5	38,88	25,64
WB	90,50	0,89	2,13	0,13	20,09	1,89	0,31	1,28	277,7	5,83	0,11
LB	26,31	0,81	0,33	0,29	13,85	2,02	5,91	0,34	103,9	3,20	1,35
IB	26,19	1,47	12,39	88,09	16,90	52,64	25,32	70,12	202,7	184,1	101,5
IA	173,6	1,22	7,52	72,72	22,14	36,96	26,43	139,9	191,8	134,5	90,66

Tabela 10. Skład elementarny substancji organicznej [%_{daf}] i [%_{atom.}]

Symbol próbki	Rodzaj kopaliny	Jedn.	C	H	N	O	S	N/C	O/C	H/C
TB	Torf olesowy „Bełchatów”	% _{daf}	58,29	5,61	3,27	32,19	0,64	0,048	0,41	1,15
		% _{atom.}	38,15	44,06	1,84	15,80	0,16			
TK	Torf turzycowy „Konin”	% _{daf}	60,96	3,84	3,84	30,85	0,61	0,054	0,38	0,76
		% _{atom.}	45,59	34,47	2,46	17,31	0,17			
TA	Torf olesowy zamulony „Adamów”	% _{daf}	52,93	5,36	3,59	37,85	0,27	0,057	0,53	1,19
		% _{atom.}	35,98	42,95	2,05	18,96	0,067			
WB	Węgiel brunatny „Bełchatów”	% _{daf}	66,79	4,54	0,85	27,55	0,47	0,011	0,31	0,82
		% _{atom.}	46,82	38,17	0,51	14,37	0,13			
LB	Ksylit „Bełchatów”	% _{daf}	64,62	5,26	0,25	29,31	0,56	0,003	0,34	0,98
		% _{atom.}	43,04	42,04	0,14	14,64	0,14			

Spośród oznaczonych jonów metali śladowych największą ruchliwością odznaczały się jony Zn(II). Natomiast stężenie jonów Cd(II), Ni(II), Pb(II), Cr(III) i Cu(II) w roztworze było poniżej granicy ich oznaczalności. Zdolność do wymywania Pb(II) była niewielka, ponieważ węglany, chlorki i/lub siarczany, w których przede wszystkim występuje ołów, są solami słabo rozpuszczalnymi (Tab. 11).

13.3. Właściwości sorpcyjne

13.3.1. Odczyn (pH)

Odczyn próbek, a szczególnie biolitów jest bardzo ważnym parametrem, wpływającym w znacznym stopniu na przebieg reakcji wymiany jonowej. Koloidy organiczne charakteryzują się ujemnym ładunkiem elektrycznym powierzchni, który jest nietrwały i zależy od odczynu. Dlatego zdecydowano się omówić ten parametr przy charakterystyce właściwości sorpcyjnych badanych kopalin.

Odczyn badanych biolitów był kwaśny lub słabo kwaśny. Odczyn oznaczony w 1 M KCl był niższy o 0,36–0,74 jednostki pH od odczynu oznaczonego w wodzie, co świadczy o znacznej zawartości wodoru wymiennego w tych próbkach.

Natomiast odczyn próbek ilów był zasadowy, a niewielka różnica między pH oznaczonym w 1 M KCl i wodzie (0,25 i 0,20) dowodzi niskiej zawartości wodoru na pozycjach wymiennych minerałów ilastych wchodzących w skład kompleksu sorpcyjnego (Tab. 12).

13.3.2. Pojemność wymiany kationów i rodzaj kationów wymiennych

Pojemność wymiany kationów (PWK_r) kopalin organogenicznych mieściła się w zakresie 35,92–114,47 cmol(+)/kg i istotnie zależała od zawartości węgla organicznego ($r = 0,9934$), natomiast PWK_r badanych ilów (31,53 i 81,97 cmol(+)/kg) zależała od zawartości glinokrzemianów warstwowych o pakietach pęczniących grupy smektytu. Również porowatość ($r = 0,9807$) oraz powierzchnia właściwa ($r = 0,7192$) w istotny sposób wpłynęły na wielkość PWK_r badanych próbek.

Wyznaczona PWK_r próbki łu „Bełchatów” wynosiła 82 cmol(+)/kg i była średnio 4–5-krotnie wyższa niż ilów badanych przez Ratajczaka [25]. Znaczne różnice w pojemnościach wymiany kationów ilów bełchatowskich mogą wynikać z różnych metod oznaczania PWK lub z niejednorodności złoża.

W procesach wymiany jonowej aktywny udział biorą jony Ca^{2+} . Udział kationów wymiennych, pod względem ilościowym dla utworów organogenicznych, można uszeregować następująco: $\text{Ca}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ = \text{Sr}^{2+} > \text{K}^+$, a dla utworów mineralnych – $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{H}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Na}^+$. Charakterystyczna dla wszystkich badanych kopalin jest przewaga wymiennego Ca^{2+} nad Mg^{2+} , przy czym jest ona większa dla biolitów ($\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+} = 11\text{--}16$) niż dla próbek mineral-

Tabela 11. Skład wyciągów wodnych biolitów oznaczony w teście wymywalności

	TB	TK	TA	WB	LB	IB	IA
	[mg/dm ³] [mg/kg] [% lug.]	[mg/dm ³] [mg/kg] [% lug.]	[mg/dm ³] [mg/kg] [% lug.]	[mg/dm ³] [mg/kg] [% lug.]	[mg/dm ³] [mg/kg] [% lug.]	[mg/dm ³] [mg/kg] [% lug.]	[mg/dm ³] [mg/kg] [% lug.]
SO ₄ ²⁻	139,1 3,78 34,43	1267 84,48 879,2 6005	80,06 15,23 144,5 9,63	18,11 182,7 3,38 11,52	103,9 2,16 12,35 123,1	15,38 27,99 259,2 43,2	<3,0
Cl ⁻	3,78 34,43	42,99 293,6	4,47 42,42	4,13 41,67	5,16 46,54	3,5 34,7	<3,0
Na ⁺	6,50 59,2	11,9 20,6 140,7 44,10	3,5 33,2 2,57 6,0	60,5 69,10 5,2 46,9	75,25 3,8 37,9 12,16	3,3 30,6 3,78	
K ⁺	0,80 7,3	0,41 1,9 13,0 20,1	5,8 55,0 0,96 0,9	9,1 6,94 0,7 6,3	16,15 2,6 25,9 0,55	4,1 38,0 0,31	
Ca ²⁺	145,6 946,4	2,90 336,1 1546 5,56	50,9 407,2 1,84 35,64	274,4 7,77 16,86 118,0	1,16 25,64 189,7 0,94	21,82 183,3 2,58	
Mg ²⁺	11,38 73,9	3,73 28,98 133,3 10,09	3,27 26,2 1,19 2,77	21,3 2,22 1,59 11,13	3,78 2,39 17,7 1,69	4,24 35,6 0,43	
Cd	<0,005 <0,05	<0,005 <0,05	<0,005 <0,05	<0,005 <0,05	<0,005 <0,05	<0,005 <0,05	<0,005 <0,05
Cr	<0,02 <0,2	<0,02 <0,2	<0,02 <0,2	<0,02 <0,2	<0,02 <0,2	<0,02 <0,2	<0,02 <0,2
Cu	<0,02 <0,2	<0,02 <0,2	<0,02 <0,2	<0,02 <0,2	<0,02 <0,2	<0,02 <0,2	<0,02 <0,2
Fe	0,29 2,64 0,016 0,07	0,48 0,016 0,33 3,13	0,02 0,09 0,91 0,034	0,08 0,72 0,13 0,08	0,80 0,0018 0,07 0,65	0,002	
Mn	0,58 2,28 0,28 0,49	3,35 3,58 0,05 0,47	0,13 0,04 0,40 2,78	0,02 0,18 24,98 <0,02	<0,02	<0,02	
Ni	<0,05 <0,5	<0,05 <0,5	<0,05 <0,5	<0,05 <0,5	<0,05 <0,5	<0,05 <0,5	<0,05 <0,5
Pb	<0,05 <0,5	<0,05 <0,5	<0,05 <0,5	<0,05 <0,5	<0,05 <0,5	<0,05 <0,5	<0,05 <0,5
Zn	<0,02 <0,2	0,03 0,20 11,9 <0,02	<0,2 0,03 0,30 46,87	<0,02 <0,2	<0,02 <0,2	<0,02 <0,2	<0,02 <0,2
Ba	0,08 0,73 0,52 0,11	0,75 1,82 0,04 0,38	0,22 0,07 0,70 0,33	0,04 0,40 1,31 0,04	0,40 1,52 0,04 0,37	0,21	
Sr	0,29 2,64 2,84 0,69	4,71 7,61 0,14 1,33	0,85 0,28 2,82 1,02	0,17 1,70 1,64 0,10	1,01 0,50 0,18 1,67	0,87	
ChZT _{nb}	126,6	48,51	90,26	72,22	50,32	3,59	11,29
pH	6,18	7,83	7,49	5,71	5,86	7,75	7,81

Tabela 12. pH i właściwości sorpcyjne badanych kopalin

	pH w H ₂ O	pH w KCl	PWK _s [cmol(+)/kg]	PWK ₀ [cmol(+)/kg]	V [%]	Kationy wymienne [cmol(+)/kg] (% w stosunku do całkowitej zawartości metali w próbce)						
						Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Si ²⁺	Ba ²⁺	H _b
TB	5,62	5,11	102,7	124,5	82,49	95,18 (58,31)	7,14 (43,26)	0,20 (9,26)	0,09 (1,92)	0,090 (42,83)	0,042 (20,04)	21,8
TK	6,33	5,97	114,2	117,3	97,36	104,2 (75,00)	8,91 (80,98)	0,80 (57,68)	0,23 (14,06)	0,081 (58,21)	0,021 (34,86)	3,04
TA	6,65	6,19	64,02	74,26	86,21	60,03 (54,27)	3,55 (19,24)	0,06 (1,23)	0,26 (1,78)	0,090 (25,63)	0,027 (9,82)	10,24
WB	5,75	5,01	107,2	136,2	78,71	100,0 (56,22)	6,35 (79,38)	0,28 (73,23)	0,10 (29,38)	0,370 (58,79)	0,064 (49,13)	29,0
LB	5,73	5,14	35,92	51,42	69,86	33,43 (66,42)	2,05 (83,84)	0,17 (62,00)	0,095 (95,83)	0,151 (65,45)	0,023 (60,94)	15,5
IB	7,85	7,60	81,94	82,39	99,46	72,50 (71,99)	8,56 (9,84)	0,08 (5,96)	0,62 (5,13)	0,150 (32,70)	0,026 (68,99)	0,45
IA	7,53	7,33	31,48	31,58	99,68	24,86 (70,25)	5,82 (8,48)	0,03 (0,99)	0,59 (1,86)	0,148 (33,72)	0,029 (11,42)	0,10

nych ($\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+} = 5-8$). Stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego kationami zasadowymi (V) badanych kopalin był najwyższy w iłach (99%) w związku z niewielką ilością wodoru hydrolitycznego (Tab. 12). Oznaczona zawartość wodoru hydrolitycznego była największa dla węgla brunatnego, a najmniejsza dla iłów, zgodnie z różnicami pH mierzonego w KCl i H_2O . Jony wapnia, poza wpływem na stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego, miały znaczny wpływ na kształtowanie się ich odczynu, a także na zdolności buforowe.

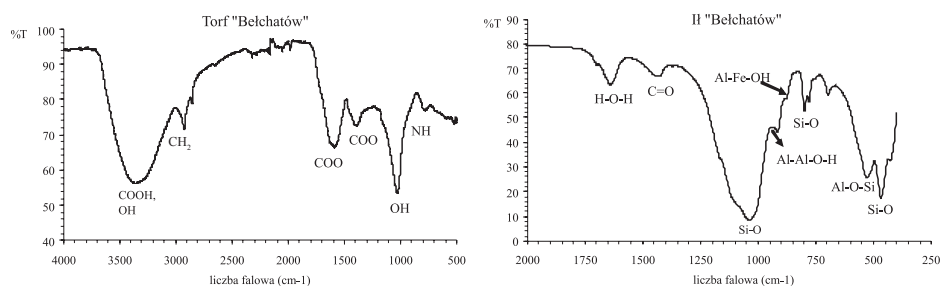
Zwraca uwagę bardzo niski udział wymiennego potasu w kompleksie sorpcyjnym badanych iłów mimo jego obecności w składzie chemicznym. W ıle „Adamów” jedynie 1% jonów K^+ występowało na pozycjach wymiennych. Jon K^+ ($r = 1,42 \text{ nm}$, $I = 0,72 \text{ nm}^{-1}$, elektroujemność = 0,8) mimo większego promienia jonowego niż Na^+ , podlega silniejszej adsorpcji i w illicie jest unieruchamiany w przestrzeniach międzywarstwowych tak silnie, że nie ulega on już praktycznie późniejszym procesom wymiany jonowej.

13.3.3. Zawartość grup funkcyjnych

Charakterystycznym elementem struktury chemicznej substancji organicznej są grupy funkcyjne: o charakterze kwasowym (karboksylowa, enolowa, hydroksylowa fenoli, chinonowa), obojętnym (alkoholowa, ketonowa, aldehydowa, eterowa, estrowa, metoksyłowa) i zasadowym (aminowa i amidowa).

Obecność grup funkcyjnych w torfie „Bełchatów” i ıle „Bełchatów” stwierdzono na podstawie analizy widm transmisyjnych w podczerwieni (Rys. 6).

W widmie próbki torfu szerokie pasmo przy częstotliwości około 3200 cm^{-1} pochodzi najprawdopodobniej od poliasocjatorów, w szczególności od zasocjowanych w dimery wiązań wodorowych grup COOH i OH . W zakresie częstości $2850-2950 \text{ cm}^{-1}$ absorpcję przypisuje się drganiom C-H grup CH_2 i CH_3 węglowodorów alifatycznych. Występujące przy częstości 1600 cm^{-1} drgania rozciągające pochodzą od ugrupowań C=O i C=C obecnych w pierścieniach aromatycznych. W zakresie częstości $1450-1350 \text{ cm}^{-1}$ występują drgania rozciągające soli kwasów karboksylowych COO^- .



Rys. 6. Widma transmisyjne w podczerwieni torfu „Bełchatów” i ıłu „Bełchatów”

Natomiast drgania występujące w próbce iłu „Bełchatów” związane są przede wszystkim z minerałami grupy smektytów. W tym widmie pasmo absorpcyjne przy liczbie falowej 1620 pochodzi od drgań cząsteczek wody. Bardzo intensywne pasmo przy częstotliwości 1045 cm^{-1} jest przypisywane drganiom rozciągającym pochodzącym od grup Si–O budujących warstwy tetraedryczne, pasmo przy liczbie falowej 915 cm^{-1} pochodzi od Al_2OH w warstwie oktaedrycznej, a pasmo rozciągające przy częstotliwości 520 cm^{-1} – od grup Al–O–Si. Pasma przy częstości 880 cm^{-1} (AlFeOH) odzwierciedla podstawienia Fe^{2+} za Al^{3+} w warstwie oktaedrycznej. Dublet przy częstości 798 i 778 cm^{-1} pochodzi od kwarcu, którego obecność została stwierdzona przy pomocy dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Pasma przy częstości 470 cm^{-1} jest przypisywane drganiom Si–O–Si w warstwie tetraedrycznej. Natomiast przy liczbie falowej 1420 cm^{-1} występuje pasmo przypisane drganiom rozciągającym C=O występujących w węglanach.

Głównymi grupami funkcyjnymi substancji organicznej odpowiedzialnymi za wiązania kationów metali ciężkich są grupy karboksylowe ($-\text{COOH}$) oraz hydroksylowe fenoli ($-\text{OH}$). Dlatego oprócz analizy jakościowej oznaczono zawartość tych grup w torfach, węglu i ksylicie. Najwyższą kwasowością ogólną charakteryzował się węgiel brunatny (Tab. 13). Stwierdzono istotną dodatnią zależność między zawartością węgla a kwasowością ogólną ($r = 0,8376$) oraz kwasowością ogólną a pojemnością wymiany kationów ($r = 0,8969$). Wyjątek stanowił ksylicz charakteryzujący się niską PWK_r przy wysokiej kwasowości ogólnej. Może to być spowodowane obecnością w nim włókien celulozy. W próbkach dwóch torfów (TB i TK), węgla brunatnego i ksylicu obserwowano przewagę grup $-\text{OH}$ nad $-\text{COOH}$. Natomiast w torfie olesowym silnie zamulonym z Adamowa przeważały grupy $-\text{COOH}$.

Tabela 13. Zawartość grup funkcyjnych w badanych biolitych

Symbol próbki	Rodzaj kopaliny	Kwasowość ogólna [cmol(+)/kg]	Zawartość COOH [cmol(+)/kg]	Zawartość OH [cmol(+)/kg]
TB	Torf olesowy „Bełchatów”	205,3	90	115,3
TK	Torf turzycowy „Konin”	213,8	44	169,8
TA	Torf olesowy zamulony „Adamów”	87,3	48,4	38,9
WB	Węgiel brunatny „Bełchatów”	386,9	178,4	208,5
LB	Ksylicz „Bełchatów”	303,6	107,6	196

13.4. Wiązanie jonów metali ciężkich w warunkach statycznych

Na podstawie przeprowadzonych badań i obliczonych ilości wiązanych jonów Cu(II) , Ni(II) , Zn(II) , Cd(II) , Cr(III) i Pb(II) przez próbki kopaliny organogenicznych i mineralnych wyznaczono izotermy sorpcji w układzie $S = f(c_{\text{eq}})$, gdzie: S oznaczało ilość jonów zasorbowanych przez 1 kg próbki [cmol(+)/kg], a c_{eq}

– stężenie równowagowe jonów metali w roztworze [cmol(+)/kg]. Na wykresach uwzględniono również wartości pH w roztworach równowagowych (Rys. 7a–g).

W czasie prowadzenia badań sorpcja odbywała się w warunkach pH określonych przez naturalny odczyn zawiesiny próbek i kwaśny odczyn dodawanych roztworów jonów metali (pH 4). Przy niskich stężeniach początkowych metali w roztworze dobre właściwości buforowe kopaliny spowodowały, że pH roztworów równowagowych nie odbiegało od pH wodnych zawiesin samych biolitów i ilów. Wzrost stężenia początkowego jonów metali w roztworze powodował spadek wartości pH w roztworach równowagowych, przy czym zależał on od rodzaju metalu i właściwości sorbentu. Uwzględniając malejący wpływ jonów metali uszeregowano je w następującej kolejności: $\text{Cr(III)} > \text{Cu(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)}$.

Stwierdzono, że sorpcja jonów metali przez kopaliny towarzyszące pokładowi węgla brunatnych i węgiel brunatny zależała zarówno od rodzaju i stężenia początkowego jonów metali w roztworze jak i właściwości fizykochemicznych badanych kopaliny.

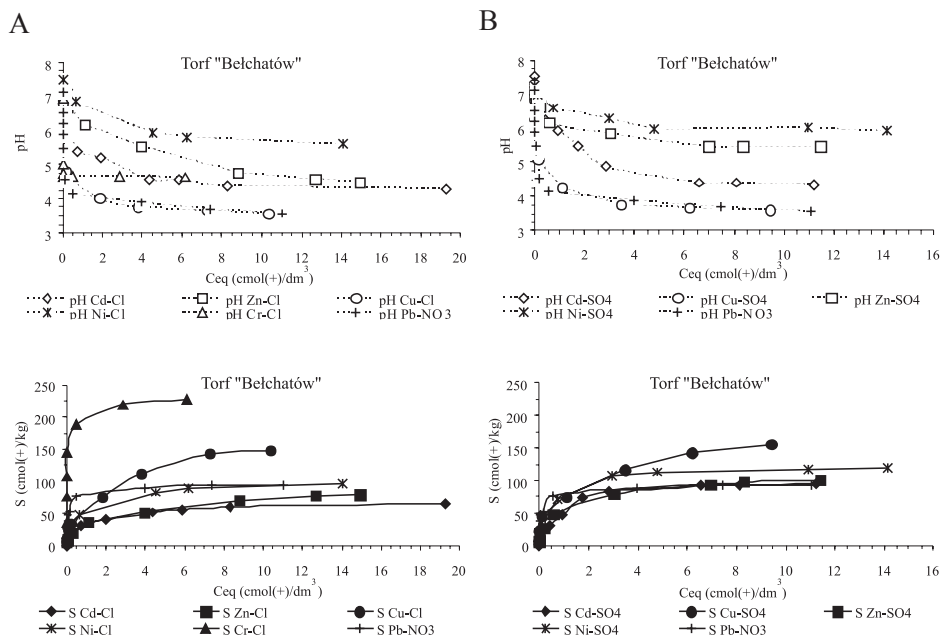
13.4.1. Wiązanie jonów metali z roztworów zawierających jony chlorkowe

Torf olesowy „Belchatów” (TB)

Torf ten wiązał całkowicie jony Cr(III) z roztworów w zakresie stężeń początkowych $c_0 = 0,046\text{--}14,61$ cmol(+)/dm³ i pH w granicach 7,85–4,72, jony Pb(II) – przy $c_0 = 0,051\text{--}5,3$ cmol(+)/dm³ i pH 7,91–5,33; jony Cu(II) – przy $c_0 = 0,045\text{--}2,42$ cmol(+)/dm³ i pH 7,98–5,97, jony Ni(II) – przy $c_0 = 0,041\text{--}0,56$ cmol(+)/dm³ i pH 8,24–6,99, jony Zn(II) przy $c_0 = 0,043\text{--}0,5$ cmol(+)/dm³ i pH 9,76–7,01, natomiast jony Cd(II) – przy $c_0 = 0,044\text{--}0,5$ cmol(+)/dm³ i pH 7,35–7,07.

Wraz ze wzrostem stężenia początkowego w roztworze bezwzględna ilość zasorbowanych jonów metali rosła, natomiast procentowa (względna) ich ilość malała. Wraz ze wzrostem stężenia początkowego metali następował spadek pH roztworu równowagowego.

Maksymalna pojemność sorpcyjna torfu „Belchatów” w stosunku do jonów Cd(II) wynosiła 69,7 cmol(+)/kg, w stosunku do jonów Cr(III) – 227,6 cmol(+)/kg, w stosunku do jonów Cu(II) – 146,4 cmol(+)/kg, w stosunku do jonów Ni(II) – 95,3 cmol(+)/kg, w stosunku do jonów Pb(II) – 92,3 cmol(+)/kg i w stosunku do jonów Zn(II) – 78,3 cmol(+)/kg (Rys. 7a), co stanowiło odpowiednio 14,8, 78,7, 58,6, 40,4, 45,5, 34,4% jonów znajdujących się w roztworze początkowym. Towarzyszący sorpcji spadek pH w roztworze równowagowym był największy dla jonów Pb(II) i Cu(II) , odpowiednio do wartości 3,58 i 3,57. Dla pozostałych metali nie obserwowano obniżenia pH w roztworze równowagowym poniżej 4. Przy maksymalnym stężeniu początkowym metali w roztworze pH w roztworze równowagowym wynosiło: dla jonów Cd(II) – 4,2, Ni(II) – 5,59, Zn(II) – 4,5 i Cr(III) – 4,63.



Rys. 7a. Doświadczalne izotermory sorpcji wybranych jonów metali z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez torf „Belchatów” oraz zmiany pH w roztworach równowagowych towarzyszące sorpcji

Ze względu na powinowactwo do centrów aktywnych kompleksu sorpcyjnego torfu olesowego badane metale można uszeregować w następującej kolejności: $\text{Cr(III)} \gg \text{Cu(II)} > \text{Pb(II)} \geq \text{Ni(II)} \geq \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)}$ (Rys. 7a).

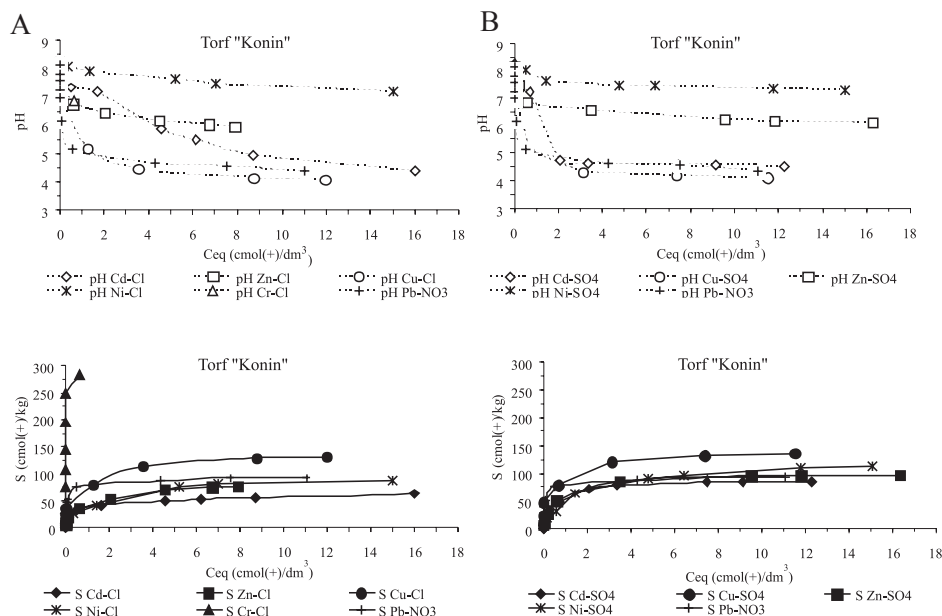
Porównując pojemność sorpcyjną torfu „Belchatów” z jego pojemnością wymiany kationów PWK_r stwierdzono, że w stosunku do jonów Cr(III) została ona przekroczona 2,2-krotnie, a w stosunku do jonów Cu(II) 1,42-krotnie. Natomiast jony Cd(II) , Zn(II) , Ni(II) i Pb(II) były wiązane poniżej PWK_r , odpowiednio o 44%, 37%, 23% i 26%.

Torf turzycowy „Konin” (TK)

Sorpcji wybranych jonów metali przez ten torf, który charakteryzował się największą pojemnością buforową (Rys. 3a), towarzyszyły najmniejsze zmiany pH w roztworze równowagowym. Dla wszystkich metali w całym zakresie stężeń pH w roztworze równowagowym było wyższe od 4,0. Torf „Konin” wiązał jony Cr(III) całkowicie w zakresie stężeń początkowych 0,047–24,65 $\text{cmol(+)}/\text{dm}^3$ przy pH roztworu równowagowego 8,23–6,99, jony Pb(II) – w zakresie stężeń początkowych 0,051–4,80 $\text{cmol(+)}/\text{dm}^3$ i pH w granicach 8,35–6,16, jony Cu(II) – w zakresie stężeń początkowych 0,045–0,5 $\text{cmol(+)}/\text{dm}^3$ i pH w zakresie pH 8,44–8,01, jony Zn(II) i Ni(II) – przy c_0 równym 0,041–0,1 $\text{cmol(+)}/\text{dm}^3$ i pH

odpowiednio 8,45–8,15 i 8,42–8,25 oraz jony Cd(II) – przy $c_0 = 0,04\text{--}0,5\text{ cmol}(+)/\text{dm}^3$ i pH 8,14–8,01.

Przy maksymalnym stężeniu początkowym jonów metali w roztworze sorpcja wynosiła: Cd(II) – 62,4 cmol(+)/kg, Cr(III) – 283 cmol(+)/kg, Cu(II) – 130 cmol(+)/kg, Ni(II) – 86,1 cmol(+)/kg, Pb(II) – 92,3 cmol(+)/kg i Zn(II) – 76,2 cmol(+)/kg (Rys. 7b), co stanowiło odpowiednio 13,3, 97,8, 52,0, 36,5, 45,5, 33,4% ilości jonów metali w roztworze początkowym.



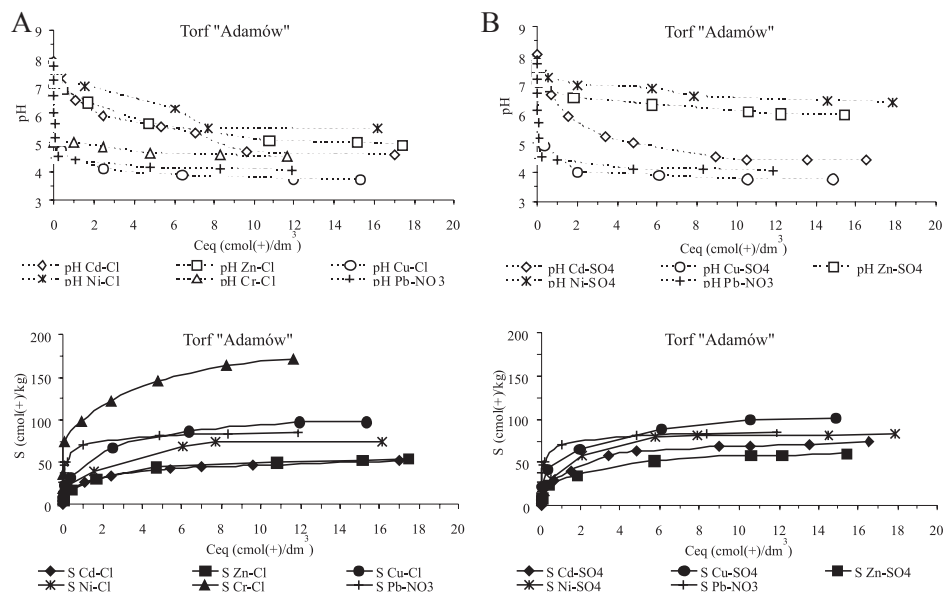
Rys. 7b. Doświadczalne izotermy sorpcji wybranych jonów metali z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez torf „Konin” oraz zmiany pH w roztworach równowagowych towarzyszące sorpcji

Jony metali były wiązane przez ten torf w nieznacznie mniejszych ilościach niż przez torf olesowy „Bełchatów”, a szereg sorpcyjny jonów metali przedstawiał się podobnie, tj.: Cr(III) >> Cu(II) > Pb(II) ≥ Ni(II) ≥ Zn(II) > Cd(II). Również jony Cr(III) i Cu(II) były wiązane w ilościach przekraczających PWK_r tego torfu, odpowiednio 2,5- i 1,13-krotnie. Pozostałe jony Cd(II), Zn(II), Ni(II) oraz Pb(II) były wiązane poniżej PWK_r torfu turzycowego o 47%, 35%, 27% i 21%.

Torf olesowy „Adamów” (TA)

Również torf olesowy silnie zamulony „Adamów” wiązał w największych ilościach jony Cr(III). Przy stężeniu początkowym w zakresie 0,047–1,81 cmol(+)/dm³ i pH roztworu równowagowego 7,65–6,86 jony Cr(III) wiązane były całkowicie, a maksymalna pojemność sorpcyjna torfu „Adamów” wynosiła

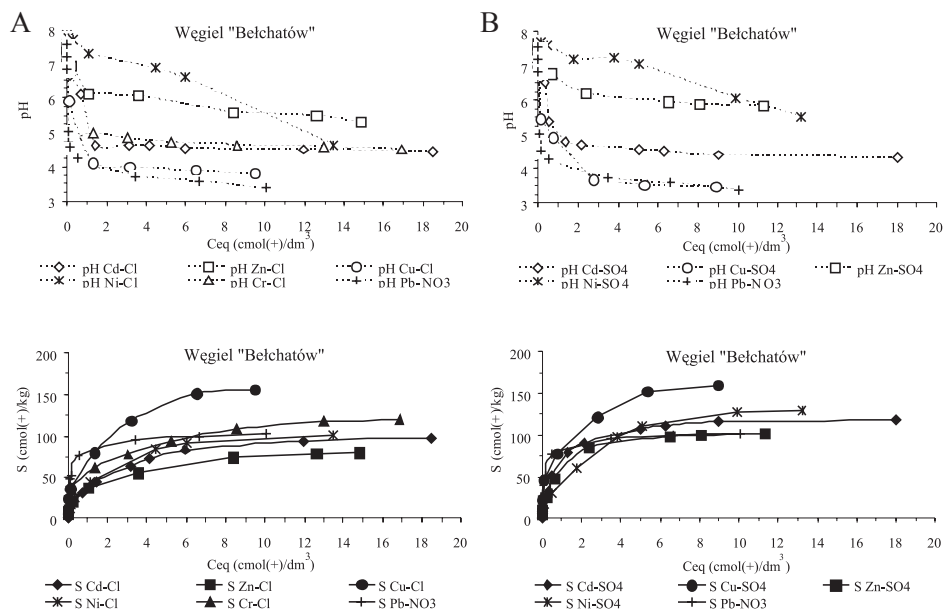
172 cmol(+)/kg i 2,7-krotnie przekraczała PWK_r . Torf ten wiązał w ilościach powyżej swojej PWK_r także jony Cu(II) (1,5-krotnie), Pb(II) (1,3-krotnie) i Ni(II) (1,16-krotnie). Maksymalna ilość wiązanych jonów Cu(II), Pb(II) i Ni(II) wynosiła odpowiednio 96,8, 84,07 i 74,5 cmol(+)/kg, przy pH roztworu równowagowego równym odpowiednio 3,72, 4,03 i 5,50. Jony Zn(II) i Cd(II) były wiązane przez kompleks sorpcyjny tego torfu w ilościach bardzo podobnych, tj. 53,65 i 52,00 cmol(+)/kg, co stanowiło 80% PWK_r . Szereg sorpcyjny jonów metali przedstawiał się następująco: Cr(III) >> Cu(II) > Pb(II) > Ni(II) > Zn(II) \geq Cd(II) (Rys. 7c).



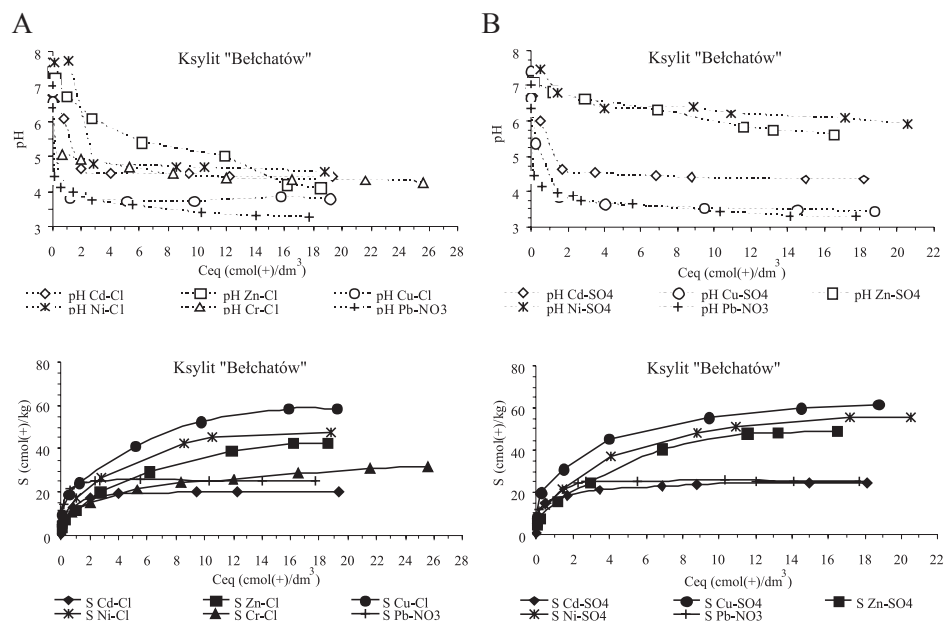
Rys. 7c. Doświadczalne izotermy sorpcji wybranych jonów metali z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez torf „Adamów” oraz zmiany pH w roztworach równowagowych towarzyszące sorpcji

Węgiel brunatny „Belchatów” (WB)

Badany węgiel brunatny „Belchatów” wiązał w największych ilościach jony Cu(II). W zakresie stężeń początkowych 0,045–2,42 cmol(+)/dm³ jony były wiązane całkowicie. Maksymalna ilość zasorbowanych jonów wynosiła 155 cmol(+)/kg węgla, przekraczając 1,5-krotnie jego PWK_r . Sorpcji jonów Cu(II) towarzyszył spadek pH w granicach 7,73–3,81. Maksymalna pojemność sorpcyjna badanego węgla w stosunku do jonów Cr(III) wynosiła 120 cmol(+)/kg, co stanowiło 112% PWK_r . Sorpcji jonów Cr(III) towarzyszył mniejszy spadek pH niż sorpcji Cu(II), w granicach 7,73–4,50. Jony Pb(II) i Ni(II) były wiązane w zbliżonych ilościach (102 cmol(+)/kg każdy) na poziomie PWK_r węgla. Sorpcji jonów Pb(II) towarzyszył większy spadek pH (z 7,52 do 3,38) niż sorpcji Ni(II) (zmiana pH w granicach 7,95–4,64). Jony Zn(II) i Cd(II) były wiązane, w podobnych ilościach jak w torfach, odpowiednio 79,5 i 99 cmol(+)/kg. Wiązane metale można uszeregować następująco: Cu(II) > Cr(III) > Pb(II) \geq Ni(II) > Cd(II) > Zn(II) (Rys. 7d).



Rys. 7d. Doświadczalne izotermie sorpcji wybranych jonów metali z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez węgiel brunatny „Bełchatów” oraz zmiany pH w roztworach równowagowych towarzyszące sorpcji



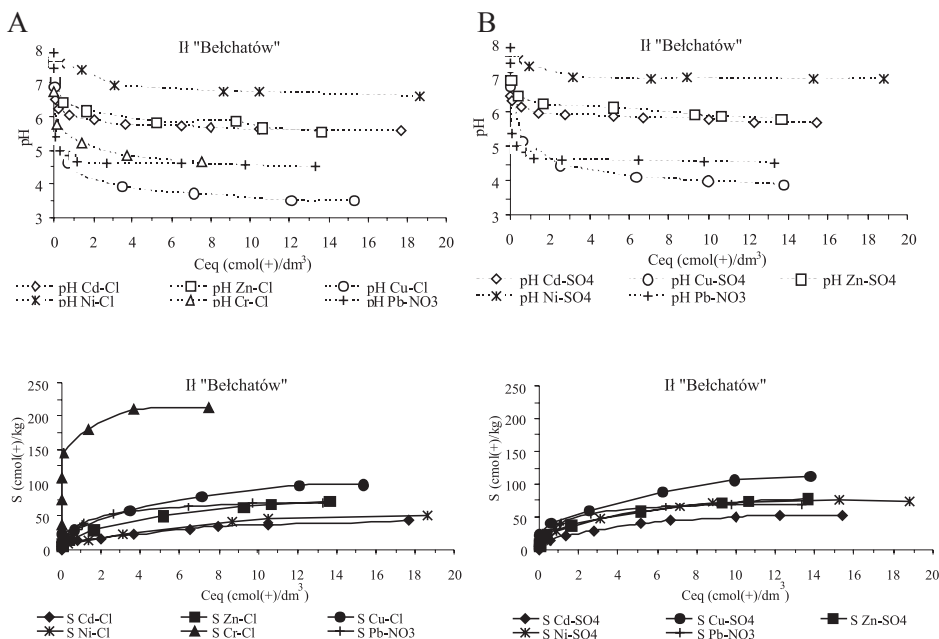
Rys. 7e. Doświadczalne izotermie sorpcji wybranych jonów metali z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez ksylił „Bełchatów” oraz zmiany pH w roztworach równowagowych towarzyszące sorpcji

Ksylił „Belchatów” (LB)

Podobnie jak węgiel brunatny również ksylił wiązał w największych ilościach jony Cu(II) (58,2 cmol(+)/kg) przekraczając PWK_r 1,6-krotnie, a pH roztworu równowagowego zmieniało się w zakresie 7,57–3,80. Również, w ilościach wyższych od PWK_r wiązał on jony Ni(II) (47,8 cmol(+)/kg) i Zn(II) (42,51 cmol(+)/kg). Natomiast jony Cr(III), Pb(II) i Cd(II) wiązane były poniżej jego PWK_r . Szereg sorpcyjny metali miał następującą kolejność (Rys. 7e): Cu(II) > Ni(II) > Zn(II) > Cr(III) > Pb(II) > Cd(II).

Ił plicieński „Belchatów” (IB)

Ił ten wiązał całkowicie jony Cr(III) w zakresie stężeń początkowych $c_0 = 0,047\text{--}10,74$ cmol(+)/dm³, jony Cd(III) – w zakresie $c_0 = 0,044\text{--}0,07$ cmol(+)/dm³, jony Cu(II) – w zakresie $c_0 = 0,045\text{--}2,42$ cmol(+)/dm³, jony Pb(II) w zakresie $c_0 = 0,051\text{--}1,16$ cmol(+)/dm³. Przy maksymalnym stężeniu początkowym ił „Belchatów” wiązał 45,2 cmol(+)/kg Cd(II), 72,18 cmol(+)/kg Zn(II), 96,71 cmol(+)/kg Cu(II), 49,34 cmol(+)/kg Ni(II), 213,87 cmol(+)/kg Cr(III) i 69,5 cmol(+)/kg Pb(II) (Rys. 7f). Zwraca uwagę duże powinowactwo Zn(II) do badanego iłu. Porównując ilości zasorbowanych metali z PWK_r badanego iłu stwierdzono, że jony Cu(II) i Cr(III) były wiązane przez ił w ilościach wyższych niż jego PWK_r , odpowiednio 1,17 i 2,6-krotnie. Pozostałe jony Cd(II), Zn(II), Ni(II) i Pb(II) zajmowały odpowiednio 55%, 88%, 60%, 85% PWK_r iłu. Ze względu

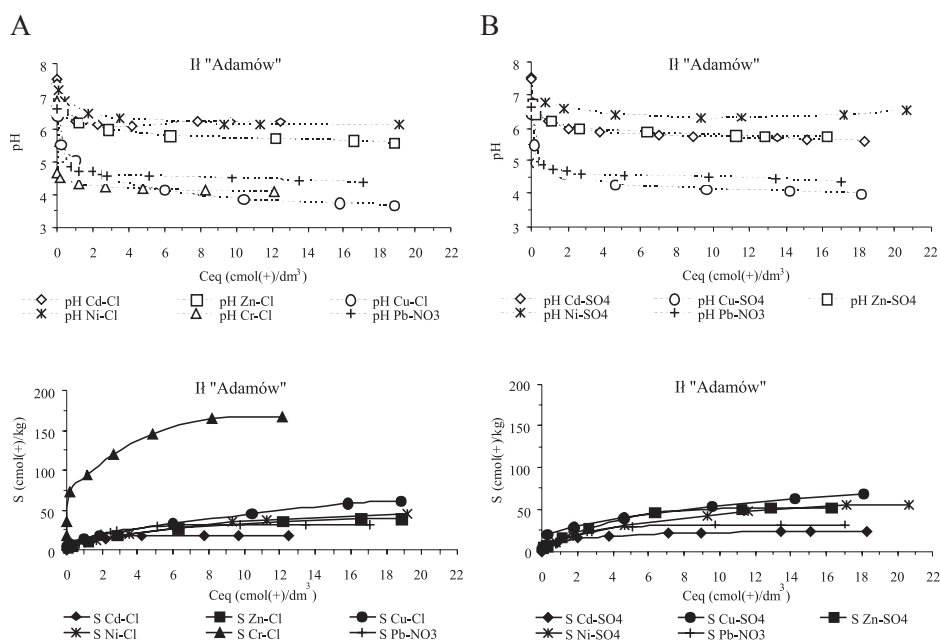


Rys. 7f. Doświadczalne izotermy sorpcji wybranych jonów metali z roztworów chloroków (A) i siarczanów (B) przez ił „Belchatów” oraz zmiany pH w roztworach równowagowych towarzyszące sorpcji

na dobre zdolności buforowe iłu pH w roztworze równowagowym zmieniało się w zakresie: dla Cd(II) 7,75–5,48, dla Zn(II) 7,88–5,55, dla Cu(II) 7,98–3,50, dla Ni(II) 7,91–6,62, dla Cr(III) 7,86–4,65 i Pb(II) 8,12–4,51. Pojemność sorpcyjna badanego iłu malała w następującej kolejności: w stosunku do Cr(III) > Cu(II) > Zn(II) > Pb(II) > Ni(II) > Cd(II) (Rys. 7f).

II mioceniński „Adamów” (IA)

II „Adamów”, ze względu na niższą zawartość minerałów ilastych o pakietach pęczniących, a tym samym niższą całkowitą powierzchnię właściwą i 2–6-krotnie niższą PWK_r niż ił „Bełchatów”, wiązał jony metali w odpowiednio mniejszych ilościach, z wyjątkiem jonów niklu, które były wiązane w ilościach podobnych jak przez ił „Bełchatów”. Przy podobnych zmianach pH w roztworach równowagowych, maksymalne ilości wiązanych metali wynosiły: Cd(II) – 18,61 cmol(+)/kg, Zn(II) – 39,5 cmol(+)/kg, Cu(II) – 61,9 cmol(+)/kg, Ni(II) – 44,5 cmol(+)/kg, Cr(III) – 167 cmol(+)/kg i Pb(II) – 32 cmol(+)/kg. Dla iłu tego PWK_r wynosiła 31,5 cmol(+)/kg, co oznacza, że jedynie jony Cd(II) były wiązane w ilościach poniżej jego PWK_r . Ilość metali wiązana przez ił malała w szeregu: Cr(III) > Cu(II) > Zn(II) \geq Ni(II) > Pb(II) > Cd(II) (Rys. 7g).



Rys. 7g. Doświadczalne izotermy sorpcji wybranych jonów metali z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez ił „Adamów” oraz zmiany pH w roztworach równowagowych towarzyszące sorpcji

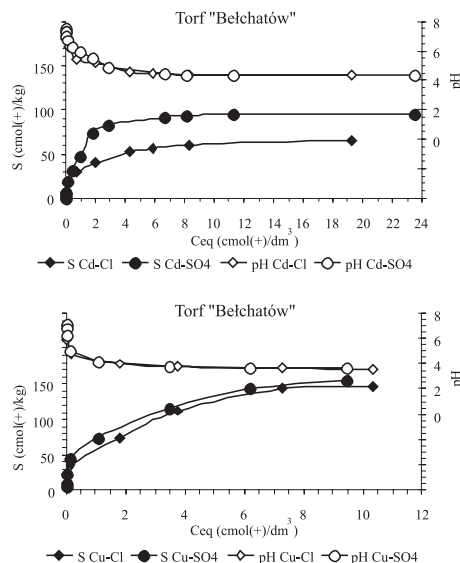
13.4.2. Wiązanie jonów metali z roztworów zawierających jony siarczanowe

Obecność w roztworze jonów siarczanowych jako jonów równoważących spowodowała, że pojemność sorpcyjna badanych kopalin wzrosła w stosunku do jonów Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Zn(II). Największy wzrost pojemności sorpcyjnej biolitów obserwowano w stosunku do jonów Cd(II), a najmniejszy w stosunku do jonów Cu(II).

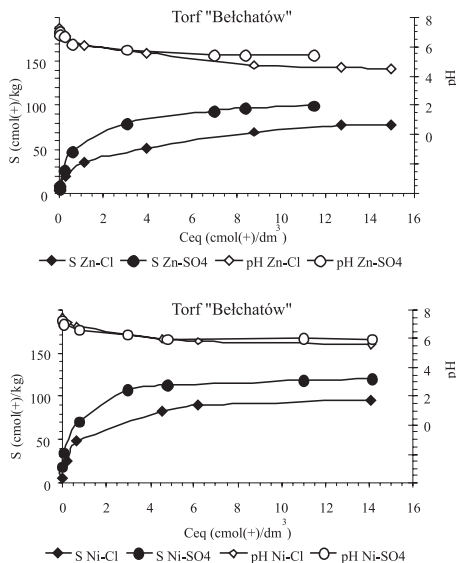
Torf „Belchatów” (TB)

W obecności jonów siarczanowych maksymalna ilość zasorbowanych przez torf „Belchatów” jonów wynosiła: Cd(II) – 94,66 cmol(+)/kg, Zn(II) – 100,08 cmol(+)/kg, Cu(II) – 155,09 cmol(+)/kg i Ni(II) – 120 cmol(+)/kg. Oznacza to, że pojemność sorpcyjna torfu wzrosła o 36% w stosunku do jonów Cd(II), o 28% w stosunku do jonów Zn(II), o 6% w stosunku do jonów Cu(II) i 26% w stosunku do jonów Ni(II). PWK_r torfu została przekroczona dla jonów Cu(II) 1,5-krotnie i Ni(II) 1,2-krotnie. Jony Zn(II) były wiązane na poziomie PWK_r , a tylko sorpcja jonów Cd(II) nie przekroczyła PWK_r . Odczyn roztworu równowagowego zmienił się w podobnym zakresie jak w obecności jonów chlorkowych (Rys. 8a).

A



B

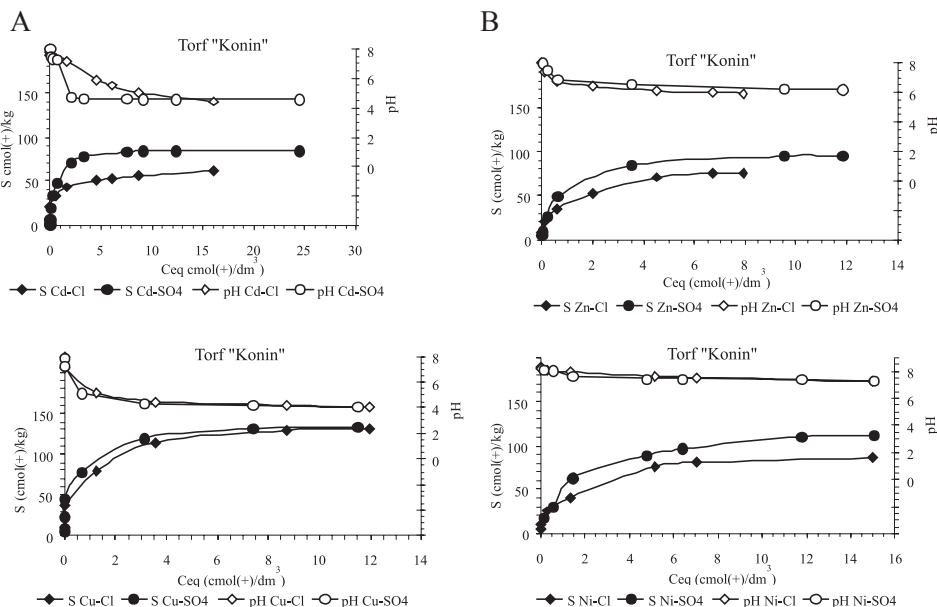


Rys. 8a. Wpływ rodzaju anionów występujących w roztworze na pojemność sorpcyjną torf „Belchatów” w stosunku do jonów Cd(II), Zn(II), Cu(II) i Ni(II)

Torf „Konin” (TK)

W obecności jonów siarczanowych maksymalna pojemność sorpcyjna torfu turzycowego „Konin” wynosiła w stosunku do jonów Cd(II) – 83,8 cmol(+)/kg, jonów Zn(II) – 96,46 cmol(+)/kg, jonów Cu(II) – 134,2 cmol(+)/kg i jonów Ni(II) – 111,26 cmol(+)/kg. W odniesieniu do pojemności wyznaczonej w obecności jonów chlor-

kowych wzrosła ona dla jonów: Cd(II) – o 34%, Zn(II) – o 27%, Cu(II) – o 3% i Ni(II) – o 29%. Porównując pojemność sorpcyjną badanego torfu z jego PWK_r , stwierdzono, że w stosunku do jonów Cu(II) była ona przekroczona 1,17-krotnie. Jony Ni(II) były wiązane na poziomie PWK_r , natomiast Zn(II) i Cd(II) – poniżej PWK_r . Podobnie jak dla torfu „Bełchatów” obecność jonów siarczanowych nie miała wpływu na pH roztworu równowagowego (Rys. 8b).



Rys. 8b. Wpływ rodzaju anionów występujących w roztworze na pojemność sorpcyjną torfu „Konin” w stosunku do jonów Cd(II), Zn(II), Cu(II) i Ni(II)

Torf „Adamów” (TA)

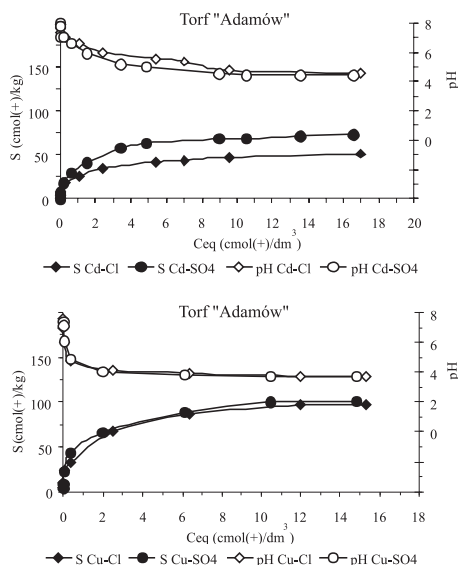
Torf „Adamów” wiązał, w obecności jonów siarczanowych, jony metali w następujących ilościach: jony Cd(II) – 72,95 cmol(+)/kg, jony Zn(II) – 60,44 cmol(+)/kg, jony Cu(II) – 100,9 cmol(+)/kg i jony Ni(II) – 83,11 cmol(+)/kg (Rys. 8c). W ich obecności nastąpił wzrost pojemności sorpcyjnej torfu „Adamów” w stosunku do jonów: Cd(II) – o 40%, Zn(II) – o 14%, Cu(II) – o 4% i Ni(II) – o 11,5%. Jony Cd(II), Cu(II) i Ni(II) były sorbowane powyżej PWK_r badanego torfu, natomiast jony Zn(II) w ilościach zbliżonych do jego PWK_r .

Węgiel brunatny „Bełchatów” (WB)

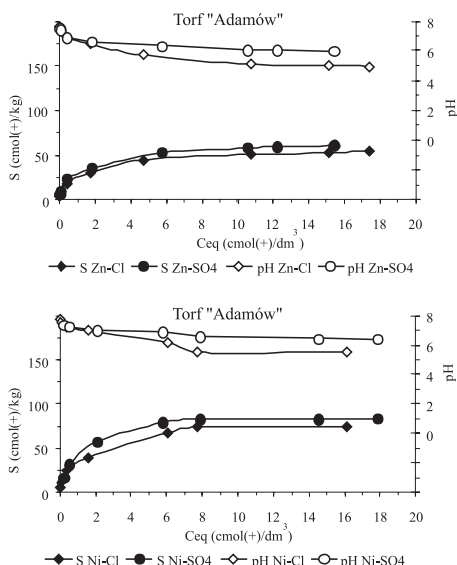
Maksymalne ilości metali sorbowanych z roztworów zawierających jony siarczanowe przez węgiel brunatny przedstawiały się następująco: Cd(II) – 118,33 cmol(+)/kg, Zn(II) – 101,51 cmol(+)/kg, Cu(II) – 160 cmol(+)/kg i Ni(II) – 129,5 cmol(+)/kg i były większe niż ilości metali wiązane z roztworów chlorkowych o: 19% dla Cd(II), 28% dla Zn(II), 3% dla Cu(II) i 28% dla jonów Ni(II). W obecności jonów siarczanowych pojemność sorpcyjna węgla WB w stosunku do jonów

Cd(II), Cu(II) i Ni(II) była wyższa niż jego PWK_r . Natomiast jony Zn(II) wiązane były na poziomie PWK_r . Przebiegi zmian pH w roztworach równowagowych w obecności jonów siarczanowych i chlorkowych były podobne (Rys. 8d).

A

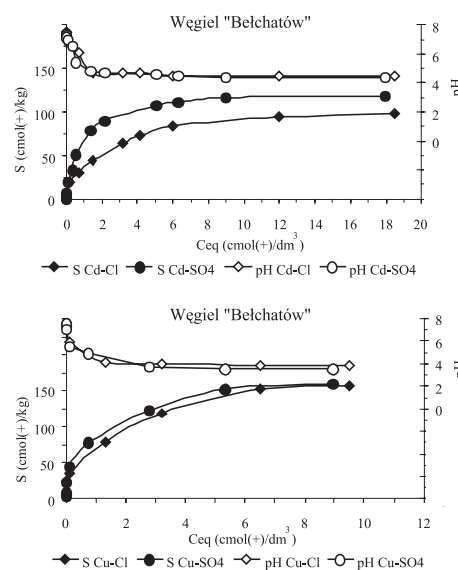


B

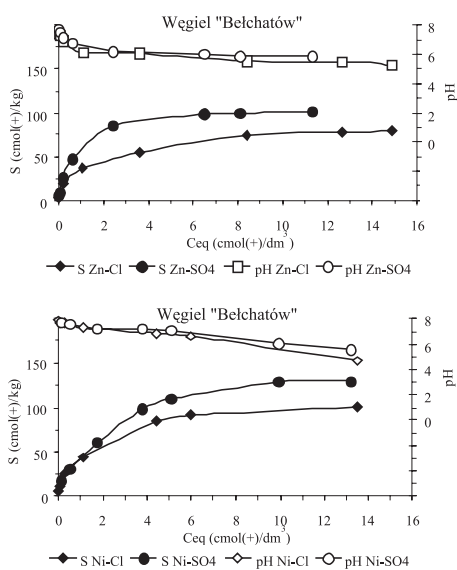


Rys. 8c. Wpływ rodzaju anionów występujących w roztworze na pojemność sorpcyjną torfu „Adamów” w stosunku do jonów Cd(II), Zn(II), Cu(II) i Ni(II)

A



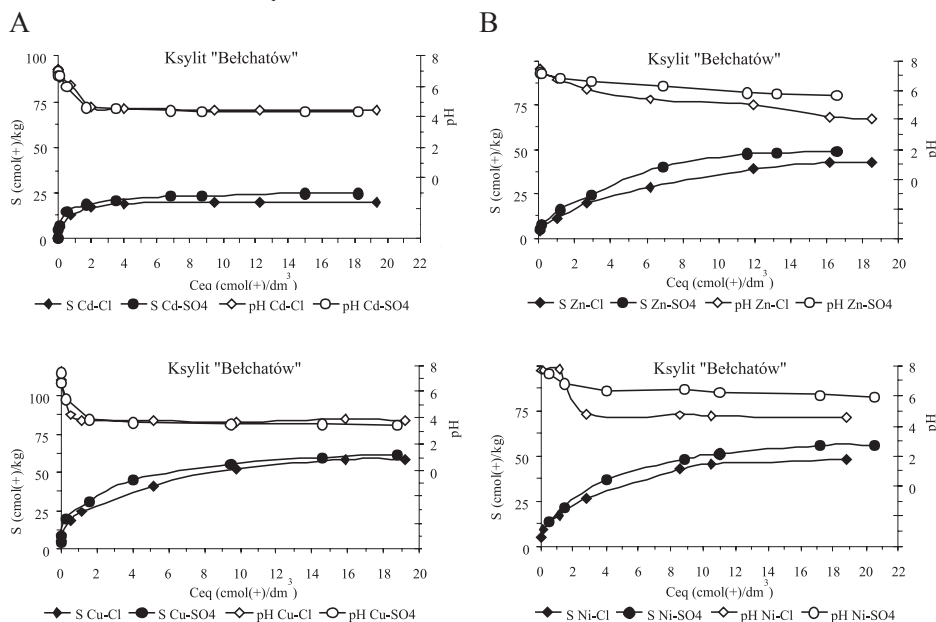
B



Rys. 8d. Wpływ rodzaju anionów występujących w roztworze na pojemność sorpcyjną węgla brunatnego „Bełchatów” w stosunku do jonów Cd(II), Zn(II), Cu(II) i Ni(II)

Ksylit „Bełchatów” (LB)

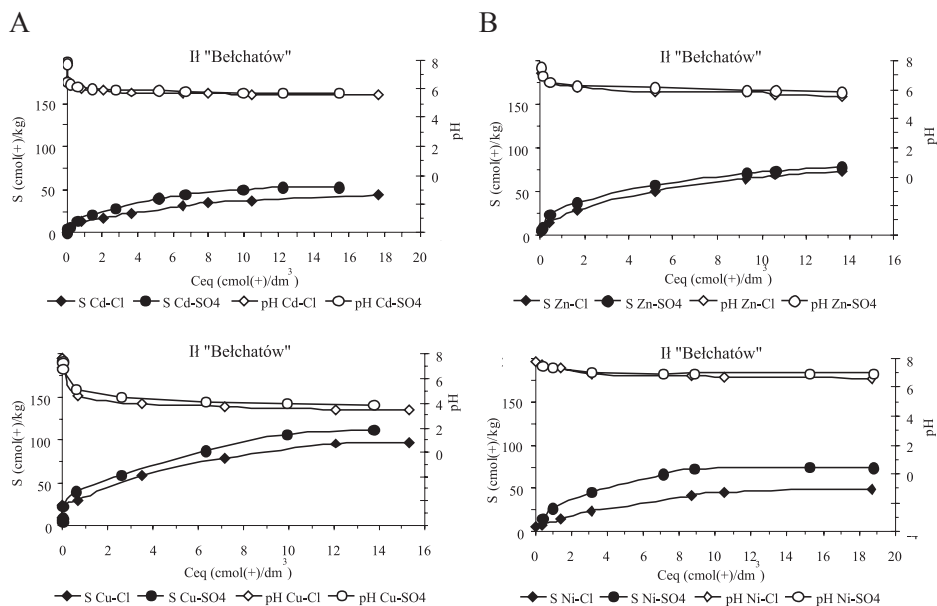
Wpływ jonów siarczanowych na pojemność sorpcyjną badanego ksylitu był słabszy niż dla pozostałych badanych biolitów (Rys. 8e). Pojemność sorpcyjna ksylitu w obecności jonów siarczanowych wzrosła w stosunku do jonów: Cd(II) – o 19%, Zn(II) – o 16%, Cu(II) – o 6% i Ni(II) – o 17%. Pojemność sorpcyjna ksylitu w stosunku do tych jonów była wyższa niż jego PWK_r i wynosiła odpowiednio: 49,4 cmol(+)/kg, 61,75 cmol(+)/kg i 56 cmol(+)/kg. Natomiast jony Cd(II) były wiązane poniżej PWK_r – w ilości 24,7 cmol(+)/kg.



Rys. 8e. Wpływ rodzaju anionów występujących w roztworze na pojemność sorpcyjną ksylitu „Bełchatów” w stosunku do jonów Cd(II), Zn(II), Cu(II) i Ni(II)

II „Bełchatów” (IB)

Obecność jonów siarczanowych spowodowała również wzrost ilości wiązanych jonów Cd(II), Zn(II), Cu(II) i Ni(II) przez II „Bełchatów”. Maksymalna pojemność sorpcyjna badanego iłu w stosunku do poszczególnych jonów metali przedstawiała się następująco: dla Cd(II) – 53,2 cmol(+)/kg, Zn(II) – 78,24 cmol(+)/kg, Cu(II) – 111,6 cmol(+)/kg i Ni(II) – 73,78(+)/kg (Rys. 8f). Porównując wpływ jonów siarczanowych na pojemność sorpcyjną iłu „Bełchatów” stwierdzono, że był on odmienny niż dla badanych biolitów – najsilniejszy dla jonów Ni(II), a najslabszy dla jonów Zn(II). Pojemność sorpcyjna iłu wzrosła w stosunku do jonów: Cd(II) – o 18%, Zn(II) – o 8%, Cu(II) – o 15% i Ni(II) – o 49%. Podobnie jak w obecności jonów chlorkowych PWK_r była przekroczona tylko dla jonów Cu(II).



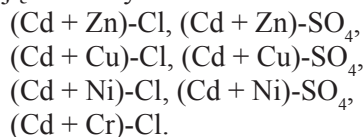
Rys. 8f. Wpływ rodzaju anionów występujących w roztworze na pojemność sorpcyjną iłu „Bełchatów” w stosunku do jonów Cd(II), Zn(II), Cu(II) i Ni(II)

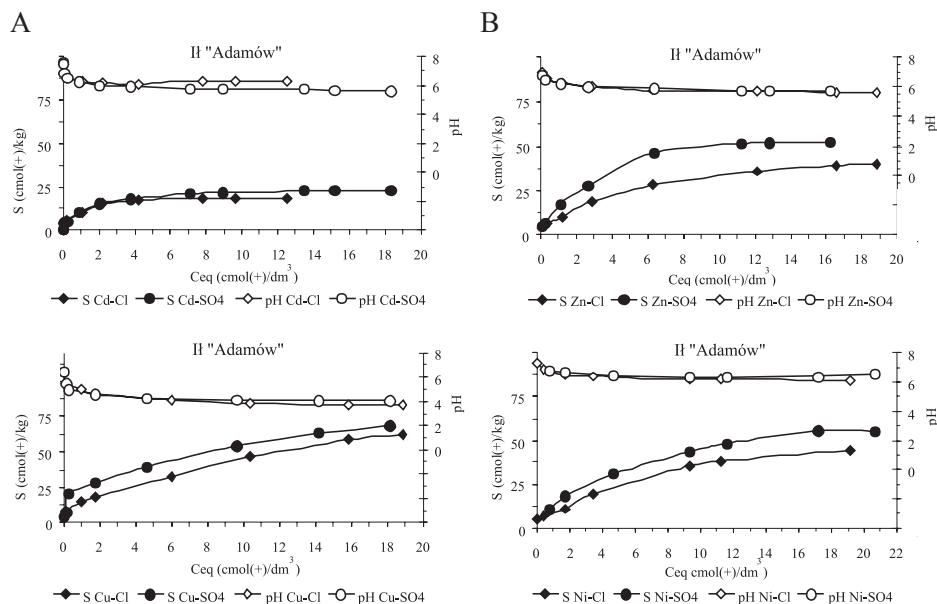
II „Adamów” (IA)

Porównanie ilości wiązanych jonów metali z roztworów siarczanów i chlorków przez ił „Adamów” wskazuje, że największy wzrost sorpcji obserwowano dla jonów Zn(II), natomiast najmniejszy – dla Cu(II), a pojemność sorpcyjna badanego iłu wzrosła w obecności jonów siarczanowych o 25% dla Cd(II), 32% dla Zn(II), 10% dla Cu(II) i 23% dla Ni(II). Przy maksymalnym stężeniu początkowym ił wiązał jony metali w ilościach: Cd(II) – 23,3 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$, Zn(II) – 52 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$, Cu(II) – 68 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ i Ni(II) – 55 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ (Rys. 8g) przekraczając, z wyjątkiem Cd(II), PWK_r .

13.4.3. Wpływ jonów konkurencyjnych na pojemność sorpcyjną badanych kopalin

Spośród badanych metali najbardziej mobilny jest kadm, a równocześnie jest on pierwiastkiem najsilniej toksycznym. W związku z tym zbadano jego zachowanie w warunkach konkurencyjnych w obecności jonów innych metali. Stężenia jonów w roztworach początkowych były w podobnym zakresie jak dla układów monojonowych a stosunek stężeń metali był równy 1:1. Badaniom poddano następujące układy:





Rys. 8g. Wpływ anionów występujących w roztworze na pojemność sorpcyjną łu „Adamów” w stosunku do jonów Cd(II), Zn(II), Cu(II) i Ni(II)

Wyniki przedstawiono w postaci izoterm porównując sorpcję odpowiednich metali z układów binarnych z sorpcją metali z roztworów monojonowych (Rys. 9 i 10). Na wykresach tych uwzględniono również pH w roztworach równowagowych. Ponadto zmiany pojemności sorpcyjnych badanych sorbentów dla maksymalnych stężeń początkowych metali przedstawiono w tabeli 14.

Współzawodnictwo metali do centrów sorpcyjnych prowadziło do zmniejszenia ilości wiązanych metali, a wpływ jonów współwystępujących w roztworze na wielkość sorpcji był widoczny tylko przy wysokich stężeniach dodawanych metali i zależał przede wszystkim od właściwości jonów metali. Przy niskich stężeniach dodawanych metali (do 0,5 cmol(+)/dm³) nie obserwowano różnic między sorpcją konkurencyjną i monojonową (Rys. 9/1a–9/3d i 10a–g).

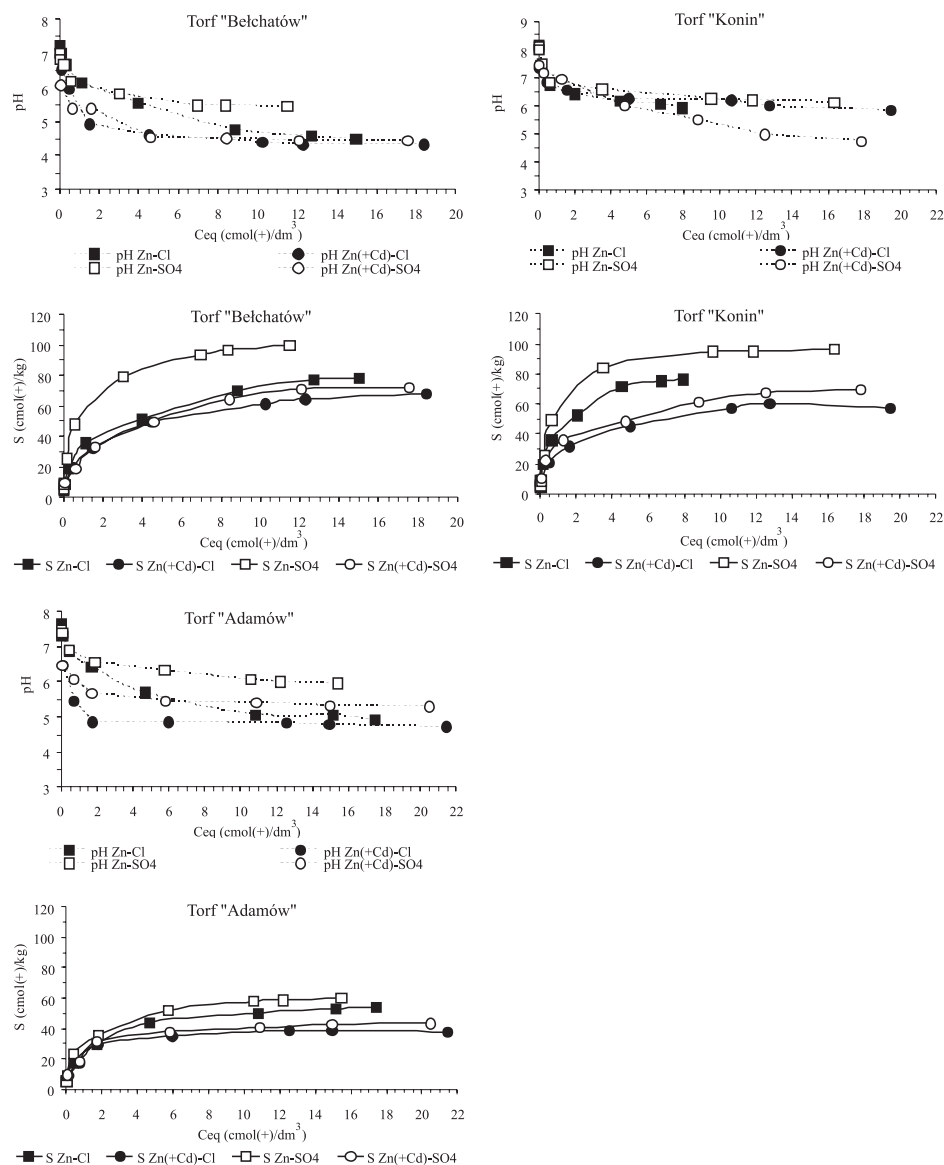
Układy (Cd + Zn)-Cl i (Cd + Zn)-SO₄

Współwystępowanie jonów Cd(II) i Zn(II) w postaci chlorków spowodowało, że jony te konkurowały o miejsca w kompleksie sorpcyjnym badanych torfów. Wraz ze wzrostem stężeń dodawanych jonów obserwowano wzrost antagonizmu między metalami, który spowodował zmniejszenie pojemności sorpcyjnej badanych kopalin zarówno w stosunku do jonów Cd(II) jak i Zn(II), w porównaniu do układów monojonowych, przy czym wpływ jonów Zn(II) na ilość wiązanych jonów Cd(II) był silniejszy niż jonów Cd(II) na sorpcję jonów Zn(II) (Rys. 10a–g).

Przy maksymalnym stężeniu jonów Cd(II) i Zn(II) w roztworze równym 25 cmol(+)/dm³ każdy, nastąpił spadek pojemności sorpcyjnej torfów „Bełchatów”, „Konin”, „Adamów”, węgla brunatnego „Bełchatów” i łu „Adamów” w stosunku do Cd(II) o 46–47% i Zn(II) od 13% (TB) do 30% (TA) w porównaniu do ilości

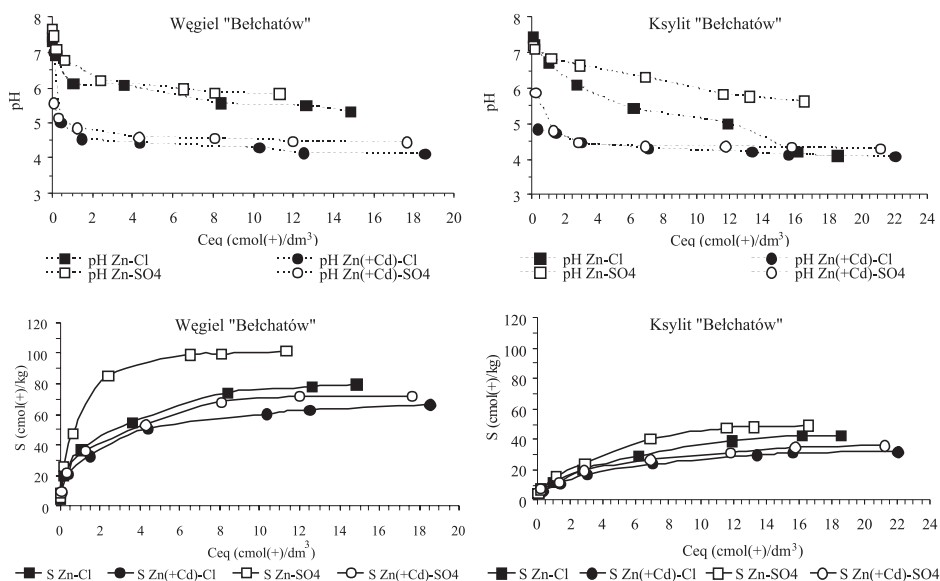
odpowiednich jonów wiązanych z układów monojonowych (Tab. 14). Natomiast dla ksylicy „Bełchatów” i łu „Adamów” spadek ich pojemności sorpcyjnych w stosunku do jonów Cd(II) i Zn(II) z roztworów binarnych wynosił 27%.

Ponieważ ilość zasorbowanych jonów z roztworu jest funkcją rosnącą wraz ze wzrostem stężenia metali w roztworze pojemność sorpcyjna torfów i łu w stosunku do sumy obu jonów wzrosła do wartości 65,5–105 cmol(+)/kg, nie przekraczając ich PWK_r. Natomiast pojemność sorpcyjna węgla brunatnego

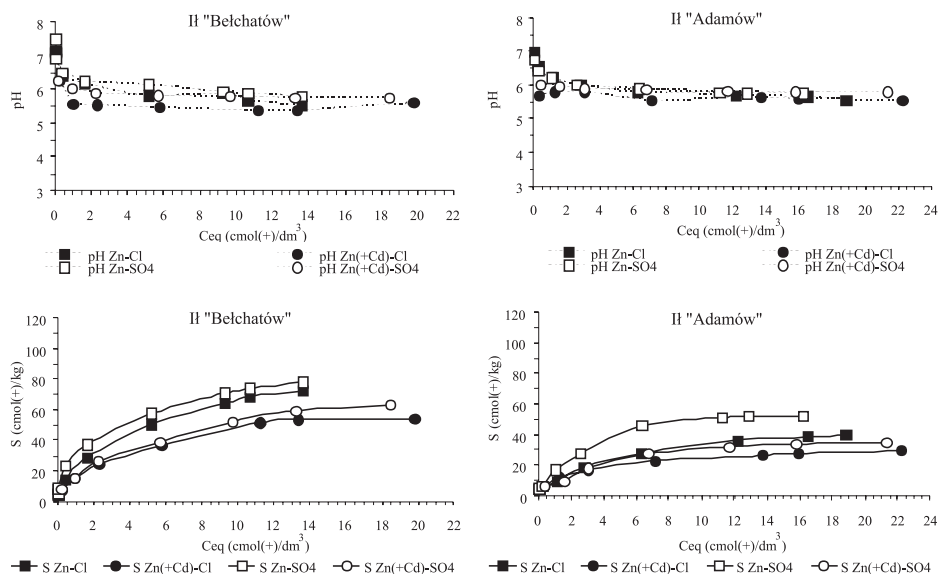


Rys. 9/1a. Doświadczalne izotermy sorpcji metali przez badane torfy w warunkach konkurencyjnych (Cd + Zn)-Cl i (Cd + Zn)-SO₄

i ksytytu była wyższa odpowiednio o 3% i 28% od ich PWK_r . Sorpcji jonów Cd(II) i Zn(II) z roztworów binarnych towarzyszył spadek pH wyższy niż z roztworów monojonowych (Rys. 9/1a–9/3a i 10a–g).



Rys. 9/2a. Doświadczalne izotermie sorpcji metali przez węgiel brunatny i ksytyt w warunkach konkurencyjnych (Cd + Zn)-Cl i (Cd + Zn)-SO₄



Rys. 9/3a. Doświadczalne izotermie sorpcji metali przez badane ły w warunkach konkurencyjnych (Cd + Zn)-Cl i (Cd + Zn)-SO₄

Obecność jonów siarczanowych w roztworze spowodowała, że wpływ jonów Zn(II) na ilość wiązanych jonów był słabszy niż w przypadku układu chlorkowego. Ilość jonów Cd(II) sorbowanych z układu binarnego zmniejszyła się od 14% (IB) do 35% (TB, WB) w porównaniu do układu monojonowego, a jonów Zn(II) – od 19% (IB) do 33% (IA). Pojemność sorpcyjna wszystkich badanych kopalín w stosunku do sumy zasorbowanych jonów Zn(II) i Cd(II) przekroczyła ich PWK_r (Tab. 14).

Układy (Cd + Ni)-Cl i (Cd + Ni)-SO₄

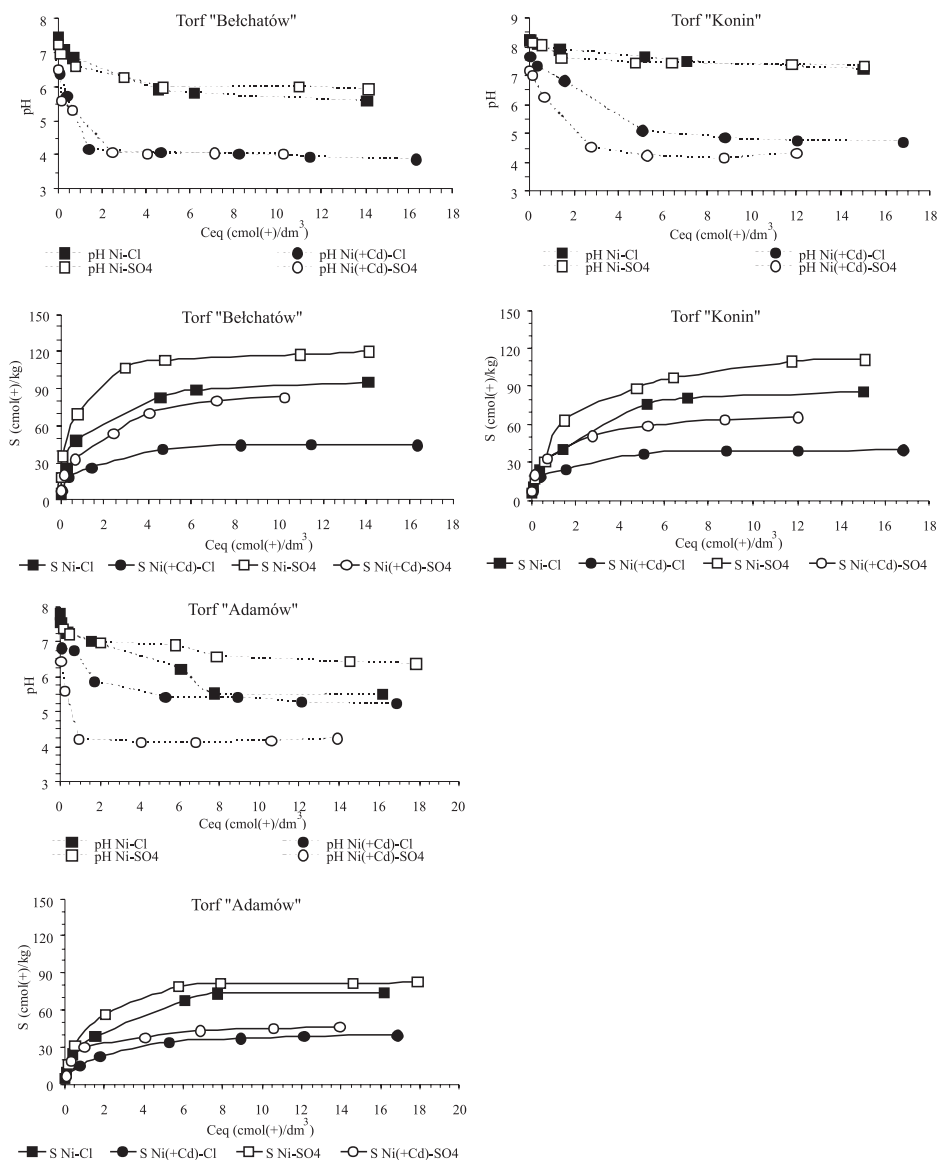
W badanym chlorkowym układzie binarnym Cd + Ni konkurencyjny wpływ jonów był odmienny niż w układzie Cd + Zn (Rys. 9/1b–9/3b i 10a–g). Obserwowano silny wpływ jonów Cd(II) na pojemność sorpcyjną badanych kopalín w stosunku do jonów Ni(II). Przy maksymalnym stężeniu jonów Cd(II) w roztworze początkowym pojemność sorpcyjna badanych materiałów w stosunku do jonów Ni(II) zmniejszyła się w zakresie od 47% (TB) do 66% (LB) w porównaniu do odpowiednich układów monojonowych. Natomiast wpływ jonów Ni(II) na ilość wiązanych jonów Cd(II) był znacznie słabszy, a pojemność sorpcyjna badanych torfów w stosunku do Cd(II) zmniejszyła się od 14% (TA) do 37% (WB) (Tab. 14). Pojemności sorpcyjne biolitów i ílu „Bełchatów” w stosunku do sumy obu jonów występujących w roztworze były zbliżone do ich pojemności sorpcyjnych w stosunku do Ni(II) i nie przekroczyły PWK_r . Natomiast sumaryczna ilość wiązanych jonów Ni(II) i Cd(II) przez íł „Adamów” była niższa niż jonów Ni(II) z układu monojonowego.

W obecności jonów siarczanowych konkurencyjny wpływ jonów był słabszy, a ilość wiązanych jonów Cd(II) zmniejszyła się w zakresie od 10% (IB) do 21% (IA), a jonów Ni(II) – od 24% (LB) do 64% (IA) w porównaniu do układów monojonowych (Tab. 14).

Podobnie jak dla roztworów zawierających jony chlorkowe pojemność sorpcyjna ílu „Adamów” w stosunku do sumy jonów była niższa niż w stosunku do Ni(II).

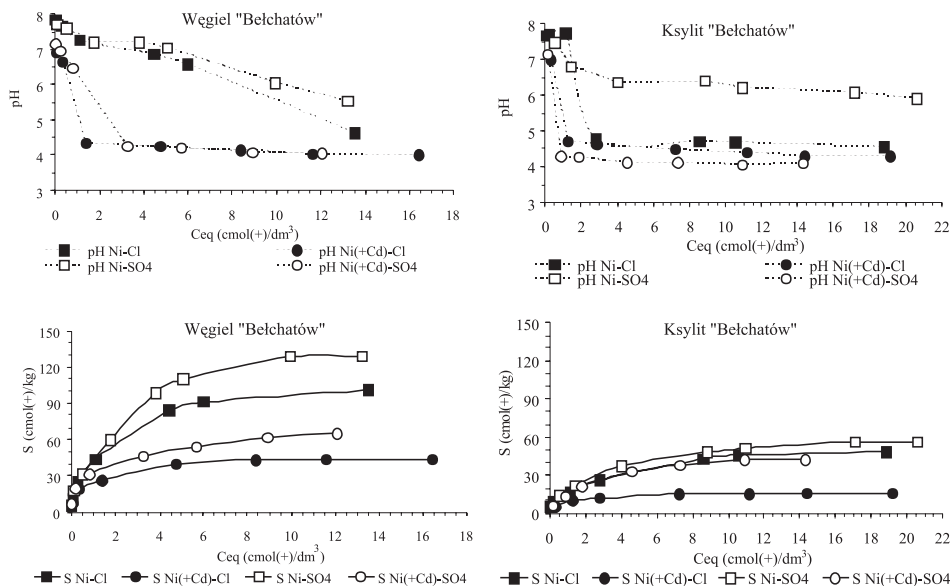
Układy (Cd + Cu)-Cl i (Cd + Cu)-SO₄

W badanych układach Cd + Cu obserwowano bardzo silny wpływ jonów Cu(II) na ilość wiązanych jonów Cd(II), przy znacznie słabszym oddziaływaniu jonów Cd(II) na ilość wiązanych jonów Cu(II) (Rys. 9/1c–9/3c i 10a–g). Przebieg sorpcji jonów Cd(II) zależał od rodzaju sorbentu. Dla próbek torfów i węgla brunatnego maksymalna sorpcja jonów Cd(II) była obserwowana przy stężeniach początkowych w granicach 7,5–10 cmol(+)/dm³, po czym następował spadek ilości wiązanych jonów (Rys. 10a–e). Przy maksymalnym stężeniu jonów w roztworze spadek sorpcji jonów Cd(II) mieścił się w zakresie od 74% (TA) do 82% (WB), zaś współwystępowanie jonów Cd(II) spowodowało spadek ilości wiązanych jonów Cu(II) maksymalnie od 15% (TK) do 29% (TB) (Tab. 14) w porównaniu do odpowiednich układów monojonowych. Natomiast dla íłów „Bełchatów”

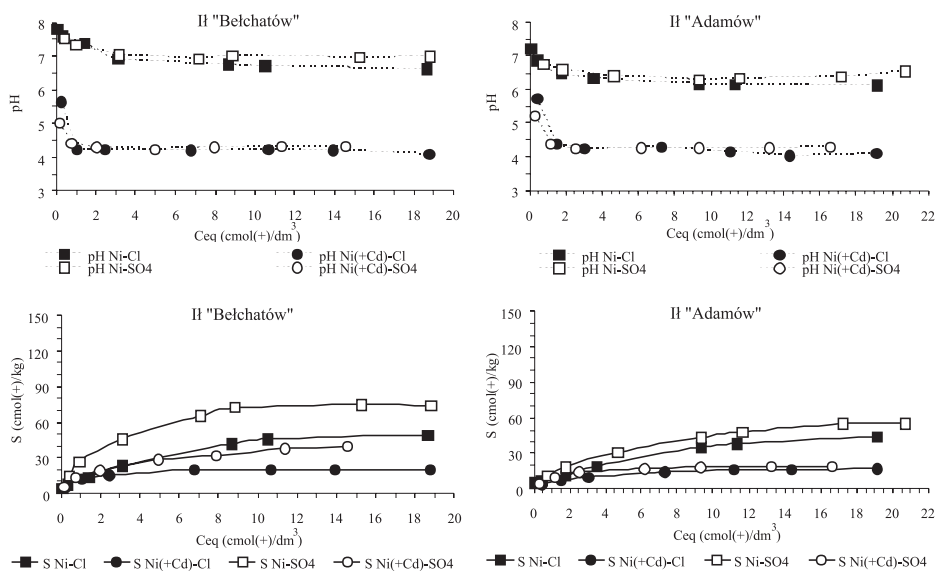


Rys. 9/1b. Doświadczalne izotermy sorpcji metali przez badane torfy w warunkach konkurencyjnych (Cd + Ni)-Cl i (Cd + Ni)-SO₄

i „Adamów” ilość zasorbowanych jonów Cd(II) jak i Cu(II) wzrastała wraz ze wzrostem stężenia początkowego w całym zakresie stężeń początkowych. Przy maksymalnym stężeniu jonów w roztworze ilość wiązanych jonów Cd(II) zmniejszała się o odpowiednio 62 i 54%, a jonów Cu(II) – o 18 i 20%. Obecność jonów siarczanowych zasadniczo nie miała wpływu na interakcje między jonami Cu(II) i Cd(II). Pojemność sorpcyjna biolitów w stosunku do sumy jonów była o około 7–10% niższa niż ich pojemność w stosunku do jonów Cu(II) wiązanych z

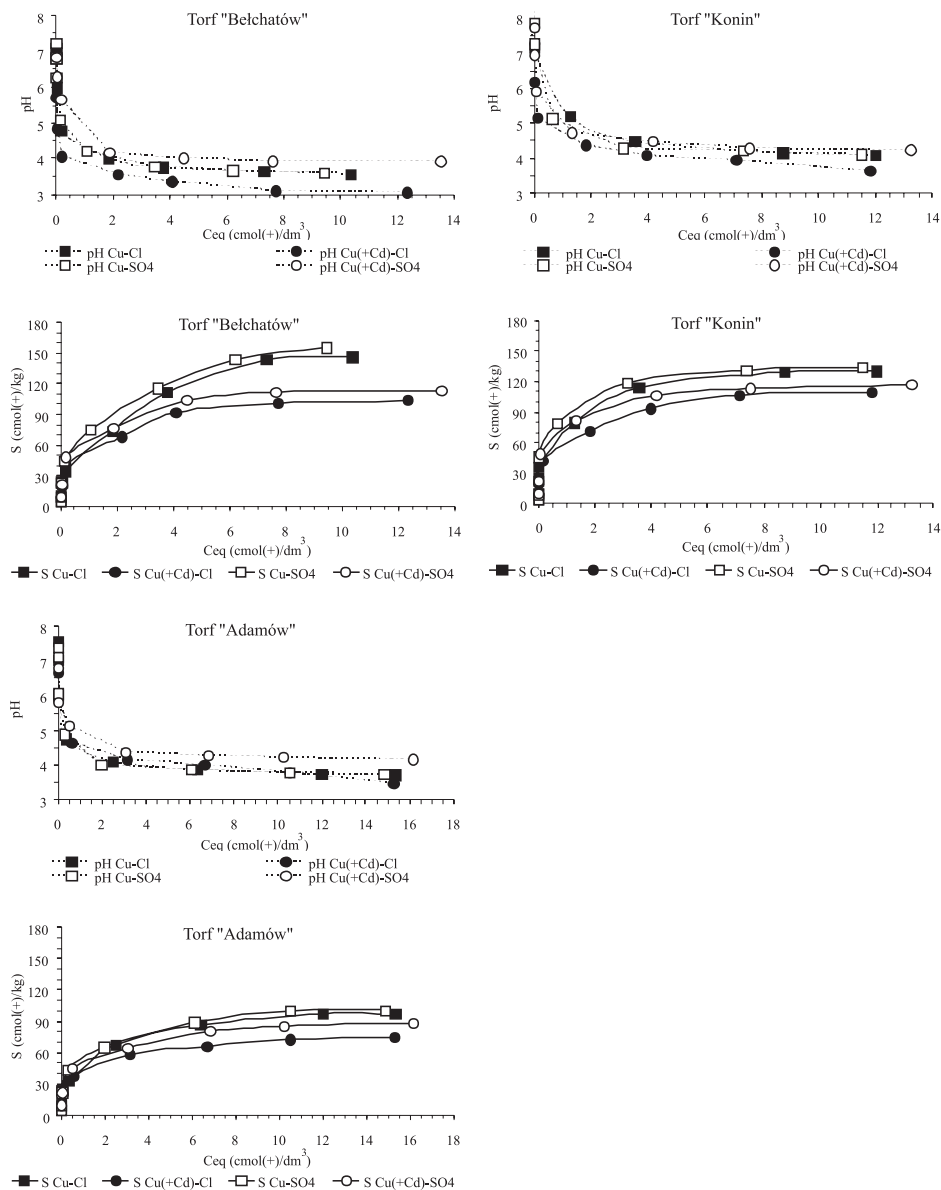


Rys. 9/2b. Doświadczalne izotermory sorpcji metali przez węgiel brunatny i ksylił w warunkach konkurencyjnych (Cd + Ni)-Cl i (Cd + Ni)-SO₄

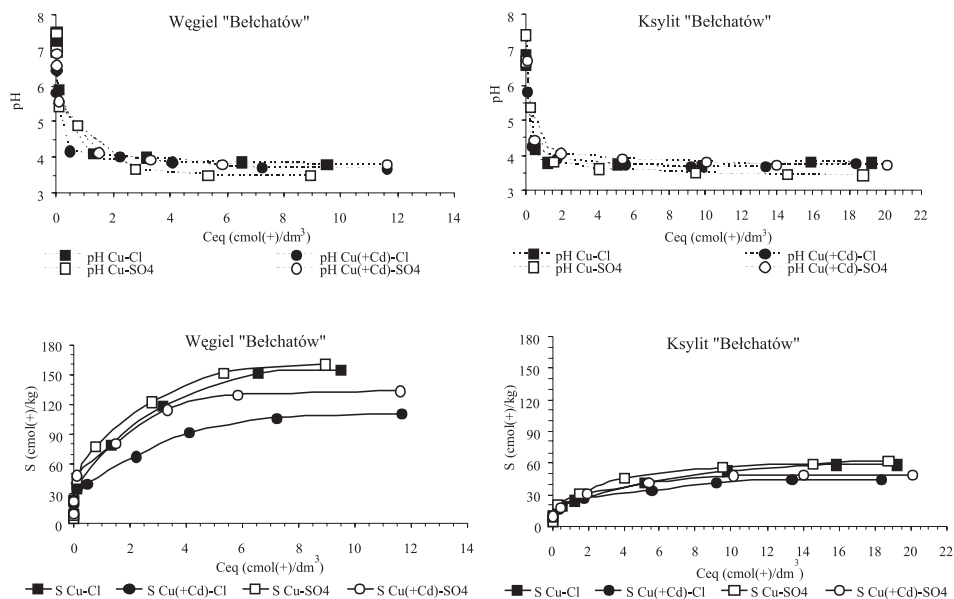


Rys. 9/3b. Doświadczalne izotermory sorpcji metali przez badane ły w warunkach konkurencyjnych (Cd + Ni)-Cl i (Cd + Ni)-SO₄

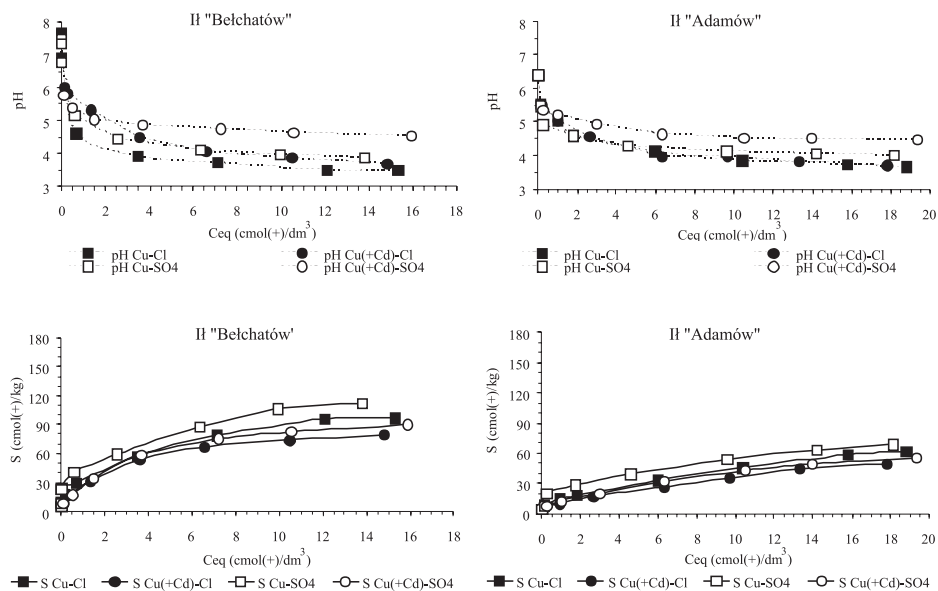
układu monojonowego. Natomiast suma jonów Cd(II) i Cu(II) wiązanych przez ły „Bełchatów” była o 8% wyższa niż ilość wiązanych jonów Cu(II) z układu pojedynczego (Tab. 14).



Rys. 9/1c. Doświadczalne izotermie sorpcji metali przez badane torfy w warunkach konkurencyjnych (Cd + Cu)-Cl i (Cd + Cu)-SO₄



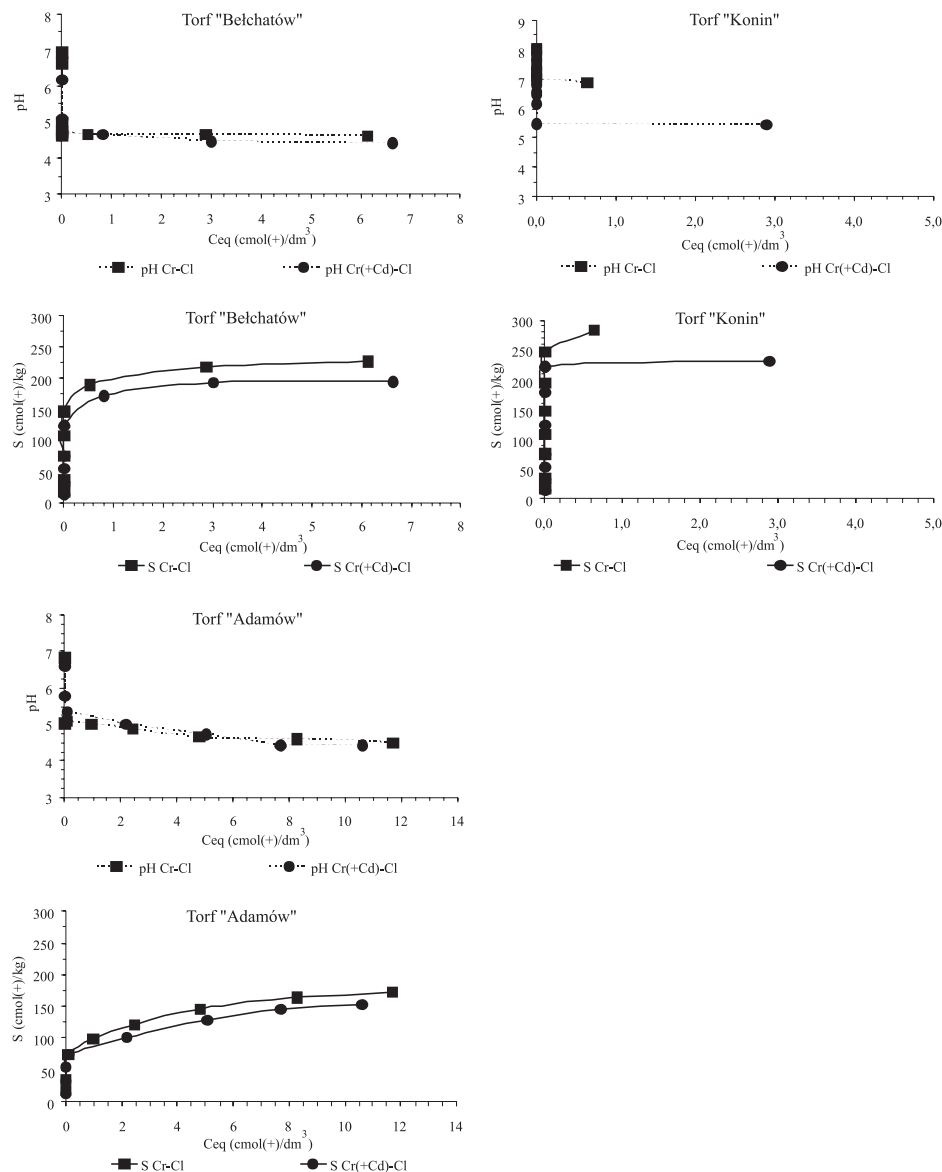
Rys. 9/2c. Doświadczalne izotermie sorpcji metali przez węgiel brunatny i ksylił w warunkach konkurencyjnych (Cd + Cu)-Cl i (Cd + Cu)-SO₄



Rys. 9/3c. Doświadczalne izotermie sorpcji metali przez badane ily w warunkach konkurencyjnych (Cd + Cu)-Cl i (Cd + Cu)-SO₄

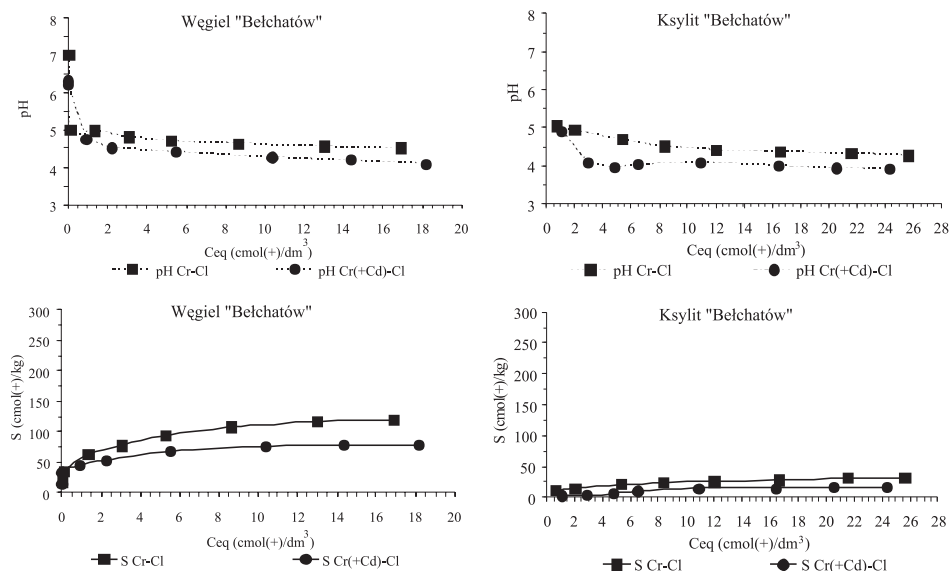
Układ (Cd + Cr)-Cl

Również bardzo silny wpływ na przebieg sorpcji jonów Cd(II) miały jony Cr(III) (Rys. 10a–d). Przebieg sorpcji jonów Cd(II) w obecności jonów Cr(III) był podobny jak w obecności jonów Cu(II). Biolity wiązały maksymalną ilość jonów Cd(II) przy ich stężeniu początkowym równym 10 cmol(+)/dm³, po czym nastąpił spadek ilości wiązanych jonów Cd(II). Przy stężeniu jonów w roztworze równym

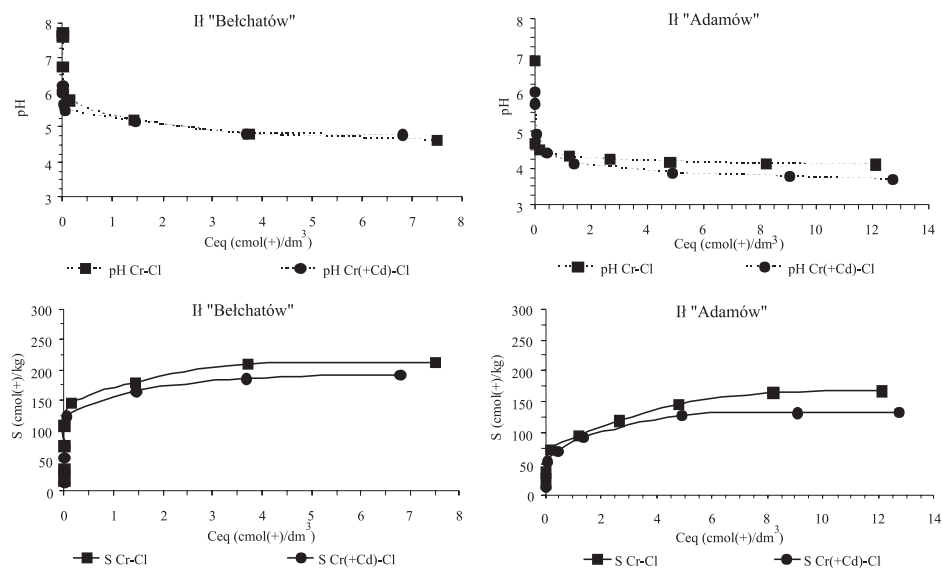


Rys. 9/1d. Doświadczalne izotermy sorpcji metali przez badane torfy w warunkach konkurencyjnych (Cd + Cr)-Cl

25 cmol(+)/dm³ ilość wiązanych jonów Cd(II) zmniejszyła się od 53% (TK) do 81% (IB) w porównaniu do sorpcji z układów monojonowych. Natomiast konkurencyjny wpływ jonów Cd(II) na pojemność sorpcyjną kopalin w stosunku do Cr(II) był znacznie słabszy (Rys. 9/1d–9/3d). Jony Cr(III) były wiązane w obec-



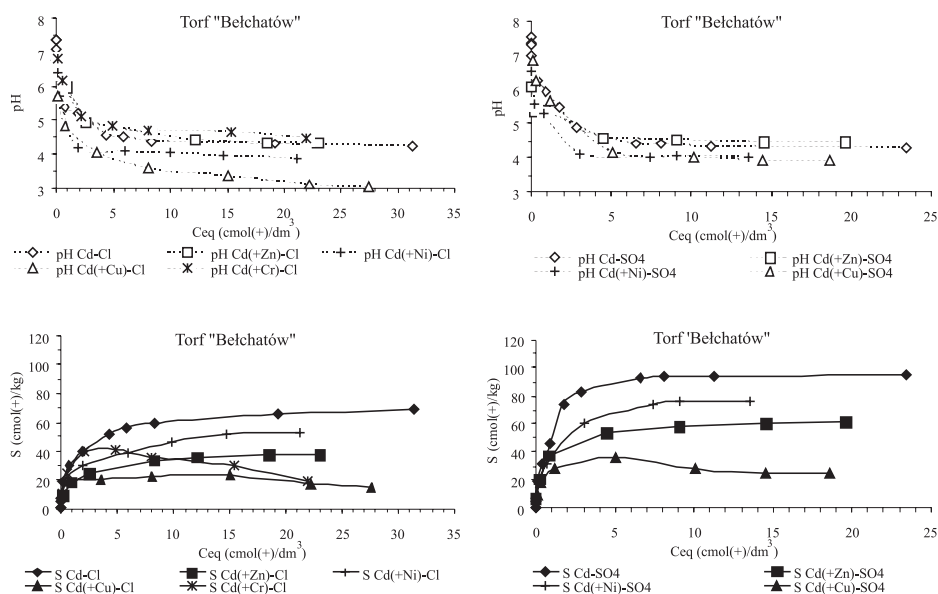
Rys. 9/2d. Doświadczalne izotermie sorpcji metali przez węgiel brunatny i ksyolit w warunkach konkurencyjnych (Cd + Cr)-Cl



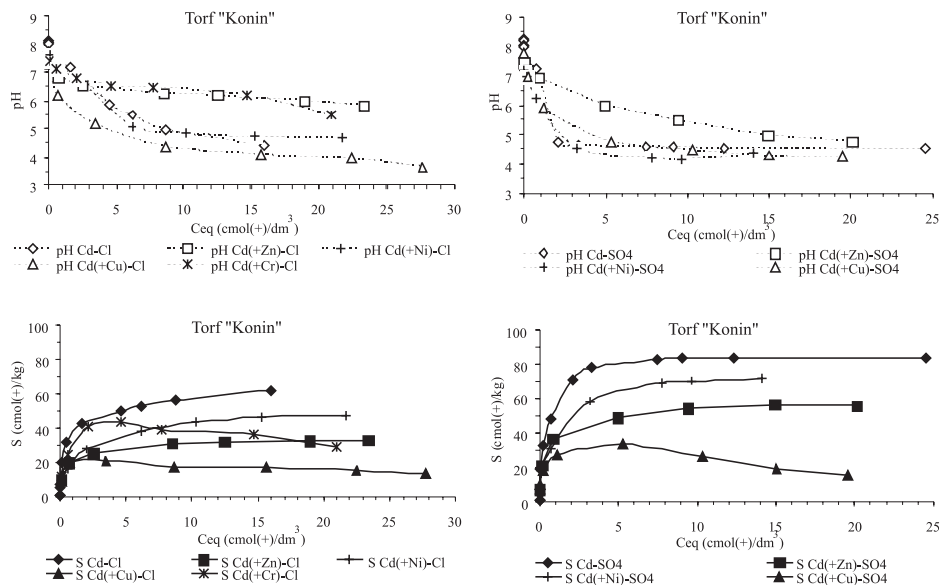
Rys. 9/3d. Doświadczalne izotermie sorpcji metali przez badane ily w warunkach konkurencyjnych (Cd + Cr)-Cl

ności jonów Cd(II) w ilościach mniejszych od 10% (IB) do 47% (LB) (Tab. 14). Pojemność sorpcyjna w stosunku do sumy obu jonów zmniejszyła się o około 3–15% w porównaniu do pojemności sorpcyjnej badanych surowców w stosunku do Cr(III). Wyjątek stanowiła próbka ksylitu. Dla niej pojemność sorpcyjna w stosunku do Cr + Cd zmniejszyła się o 40% (Tab. 14).

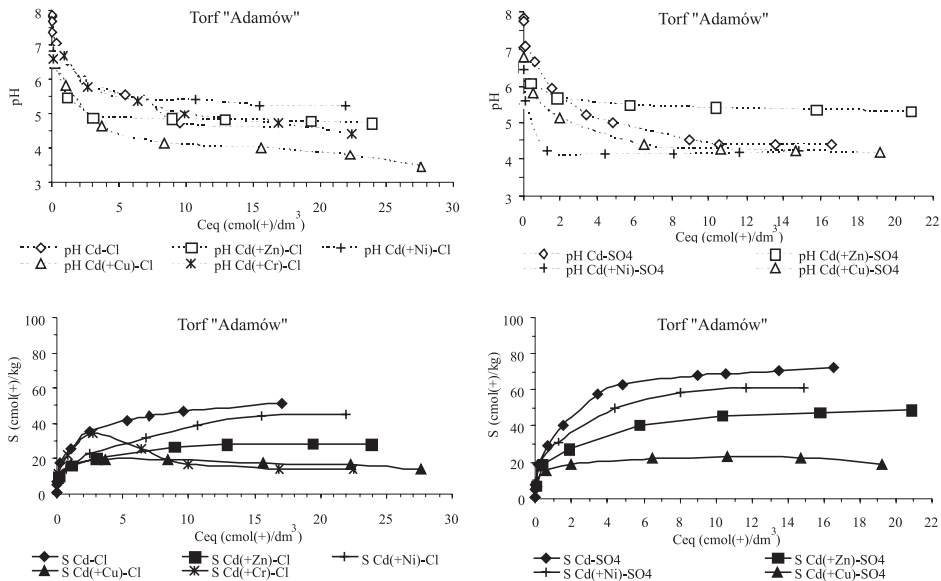
Porównując wpływ badanych jonów na ilość wiązanych jonów Cd(II) stwierdzono, że najsilniejszy wpływ miały jony Cr(III), a najsłabszy – Ni(II). Jony można uszeregować następująco: $\text{Cr(III)} \geq \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Ni(II)}$ (Rys. 10a–g). Natomiast jony Cd(II) najbardziej ograniczały ilość wiązanych jonów Ni(II), a najmniej jonów Cr(III) i Cu(II) (Rys. 9a–d).



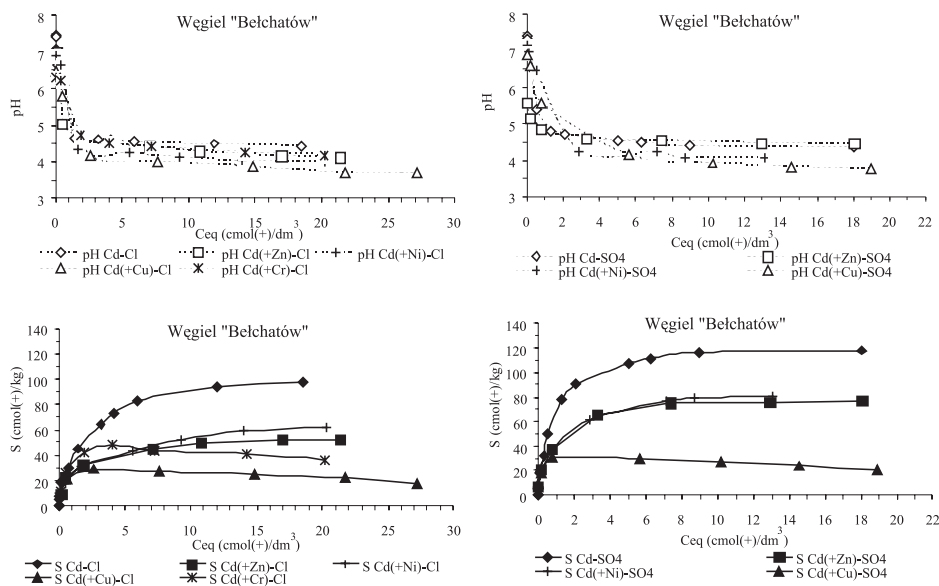
Rys. 10a. Wpływ jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze na pojemność sorpcyjną torfu „Bełchatów” w stosunku do jonów Cd(II)



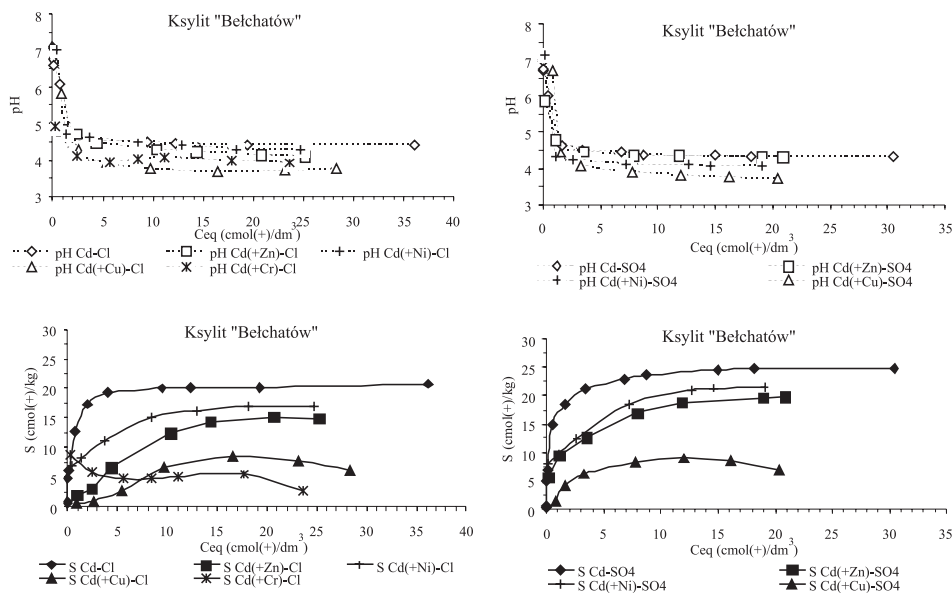
Rys. 10b. Wpływ jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze na pojemność sorpcyjną torfu „Konin” w stosunku do jonów Cd(II)



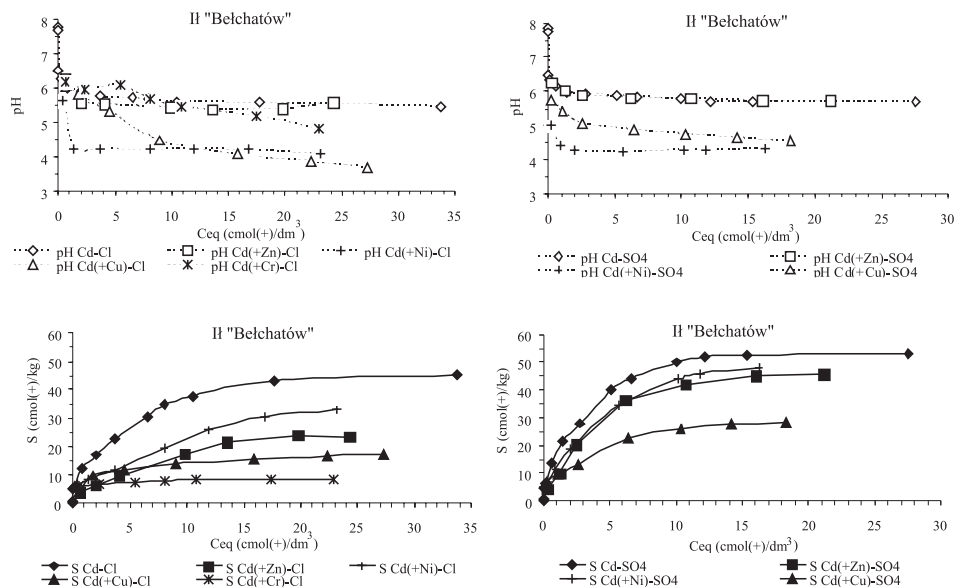
Rys. 10c. Wpływ jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze na pojemność sorpcyjną torfu „Adamów” w stosunku do jonów Cd(II)



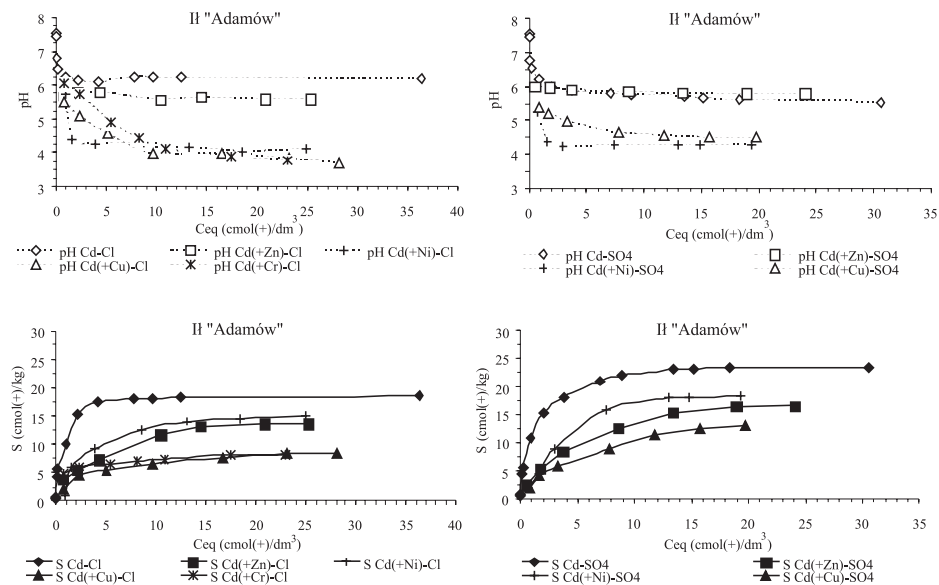
Rys. 10d. Wpływ jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze na pojemność sorpcyjną węgla brunatnego „Bełchatów” w stosunku do jonów Cd(II)



Rys. 10e. Wpływ jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze na pojemność sorpcyjną ksylicu „Bełchatów” w stosunku do jonów Cd(II)



Rys. 10f. Wpływ jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze na pojemność sorpcyjną łu „Belchatów” w stosunku do jonów Cd(II)



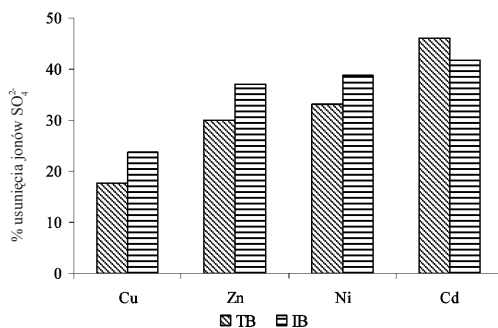
Rys. 10g. Wpływ jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze na pojemność sorpcyjną łu „Adamów” w stosunku do jonów Cd(II)

Roztwory chlorkowe						Roztwory siarczanowe						zmiana pojemności sorpcyjnej w stosunku do			
S Cd	S Ni	S Cd (+ Ni)	S Ni (+ Cd)	S (Cd + Ni)	zmiana pojemności sorpcyjnej w stosunku do		S Cd	S Ni	S Cd (+ Ni)	S Ni (+ Cd)	S (Cd + Ni)				
					Cd [%]	Ni [%]								Cd [%]	Ni [%]
TB	69,7	95,3	52,9	44,6	97,5	-24,05	-53,23	94,7	120	76,6	82,9	160	-19,08	-31,11	
TK	62,4	86,1	47,5	40,2	87,7	-23,88	-53,32	83,8	111	71,3	65,3	137	-14,93	-41,28	
TA	52,0	74,5	44,6	39,4	84,0	-14,23	-47,11	72,9	83,1	61,3	46,3	108	-15,97	-44,29	
WB	99,2	101	61,8	43,8	106	-37,67	-56,61	118	130	81,5	64,8	146	-31,12	-49,95	
LB	20,8	47,8	16,8	16,2	33,0	-19,23	-66,07	24,7	56,0	21,5	42,2	63,7	-13,06	-24,64	
IB	45,2	49,3	32,8	20,5	53,3	-27,37	-58,55	53,2	73,8	48,0	40,0	88,0	-9,77	-45,78	
IA	18,6	44,5	15,1	16,9	31,9	-19,13	-62,04	23,3	55,0	18,3	19,6	37,9	-21,54	-64,36	
S Cd						S Cr						S Me ₁ – pojemność sorpcyjna kopaliny w stosunku do jonów Me ₁ , S Me ₂ – pojemność sorpcyjna kopaliny w stosunku do jonów Me ₂ , S Me ₁ (+ Me ₂) – pojemność sorpcyjna kopaliny w stosunku do jonów Me ₁ w obecności jonów Me ₂ , S Me ₂ (+ Me ₁) – pojemność sorpcyjna kopaliny w stosunku do jonów Me ₂ w obecności jonów Me ₁ , S (Me ₁ + Me ₂) – pojemność sorpcyjna kopaliny w stosunku do sumy jonów Me ₁ i Me ₂			
TB	69,7	228	19,2	194	213	-72,45	-14,91								
TK	62,4	283	29,3	231	261	-53,04	-18,20								
TA	52,0	172	13,7	154	168	-73,65	-10,47								
WB	99,2	120	36,5	78,6	115	-63,21	-34,49								
LB	20,8	32,0	2,70	16,8	19,5	-87,02	-47,63								
IB	45,2	214	8,40	192	200	-81,42	-10,23								
IA	18,6	168	7,94	133	141	-57,33	-20,69								

13.5. Wiązanie anionów przez badane kopaliny

Na podstawie przeprowadzonych badań wiązania jonów chlorkowych przez torf i il z KWK Bełchatów przy ich maksymalnym stężeniu początkowym w roztworze stwierdzono, że przy pH 4 jony chlorkowe nie ulegały sorpcji. Ich stężenie w roztworze równowagowym było wyższe o około 2% niż w roztworach początkowych, ponieważ badane próbki zawierały niewielkie ilości jonów chlorkowych, co zostało wykazane w teście wymywania (Tab. 11).

Stwierdzono natomiast, że wiązane były jony siarczanowe. Przy maksymalnym ich stężeniu w roztworze początkowym były one wiązane w ilości 18–50% w stosunku do ich stężenia w roztworze początkowym (Rys. 11). W największej ilości, usuwane były jony siarczanowe z roztworu zawierającego jony Cd(II) – około 50% całkowitej ilości SO_4^{2-} w roztworze początkowym. Jony siarczanowe były usuwane z roztworu w wyniku ich reakcji z wymiennymi jonami Ca^{2+} i wytrącania trudno rozpuszczalnego CaSO_4 o iloczynie rozpuszczalności $2,4 \cdot 10^{-5}$. Ten mechanizm usuwania jonów siarczanowych z roztworu został potwierdzony poprzez oznaczenie w roztworze równowagowym stężenia jonów Ca^{2+} , które było około 5–10 razy niższe niż w roztworach zawierających jony chlorkowe.



Rys. 11. Zdolność usuwania jonów siarczanowych z roztworu podczas sorpcji jonów metali ciężkich

Warunkiem usuwania jonów siarczanowych była obecność wśród kationów wymiennych jonów wapnia, a minimalne stężenia jonów Ca^{2+} i SO_4^{2-} przy których rozpoczyna się proces wytrącania siarczanu wapnia wynoszą odpowiednio: 195,5 mg/dm³ i 469 mg/dm³.

13.6. Desorpcja zasorbowanych jonów metali

Podatność do uwalniania zasorbowanych przez badane kopaliny jonów metali oceniono na podstawie przeprowadzonej sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej. Jony metali wyekstrahowano z próbek kopaliny po sorpcji przy maksymalnym stężeniu początkowym w roztworze równym 25 cmol(+)/dm³.

Udział jonów metali w poszczególnych frakcjach pozwolił na określenie ich siły wiązania z centrami sorpcyjnymi oraz ich podatność na uwalnianie (Rys. 12).

Najsłabiej związane z centrami sorpcyjnymi, a więc podatne na uwalnianie są jony metali występujące we frakcjach F0, F1 i F2 (frakcje mobilne). We frakcji F0 występują jony metali związane w porach słabymi siłami elektrostatycznymi, zaś we frakcji F1 – jony metali na pozycjach wymiennych, a we frakcji F2 – jony metali związane z węglanami. Jony metali występujące we frakcjach F3 i F4 (związane z tlenkami Mn i Fe) można uznać za mobilizowalne, co oznacza, że są uwalniane do roztworu tylko w niesprzyjających warunkach środowiskowych np. w kontakcie z bardzo kwaśnymi roztworami. Natomiast jony metali występujące we frakcjach F5 i F6 są bardzo silnie związane z kompleksem sorpcyjnym i tym samym potencjalnie nie zagrażają środowisku.

Ilość jonów metali wiązanych przez poszczególne frakcje zależała przede wszystkim od właściwości metali, a także od składu fazowego próbek.

W torfach „Bełchatów” i „Konin” oraz próbkach węgla brunatnego i ksylicy, gdzie zawartość fazy mineralnej była bardzo niska, jony metali z nią związane występowały w ilościach poniżej granicy ich oznaczalności ($< 0,1$ mg/kg). Natomiast w silnie zamulonym torfie „Adamów” i iłach neogeńskich stwierdzono obecność jonów metali również w reziduum (F6).

Najsilniej z kompleksem sorpcyjnym badanych kopalin były związane jony Cr(III). We frakcjach F0–F1 występowały one w ilościach względnych do 9,5%, a jedynie w ksylicie – w ilości 16,2%. Tylko 3% zasorbowanych przez torfy jonów Cr(III) było uwalniane w reakcji wymiany z jonami NH_4^+ (F1). We frakcji F2 ilość jonów Cr(III) mieściła się w granicach od 8,9% (WB) do 20% (TB), zaś w iłach wynosiła ona 44–50% ilości jonów zasorbowanych. We frakcji F3 jony Cr(III) występowały na poziomie 0,9–4,23%. Największy udział jonów Cr(III) był we frakcji F4 biolitów – 51–75%. Iły zaś we frakcji F4 wiązały 27–37% zasorbowanych jonów Cr(III). We frakcji F5 biolitów występowało od 3% (TA) do 20% (WB) zasorbowanych jonów Cr(III). Natomiast we frakcji F5 iłów jony były związane w ilości 1,5–2%.

Jony Cu(II) wiązane były przede wszystkim we frakcjach F1, F2 i F4. W frakcji F0 było wiązanych 4,6–8,7% jonów Cu(II). W pozostałych frakcjach mobilnych F1 i F2 ilość miedzi wynosiła odpowiednio od 21% (WB) do 49% (IB) i od 8,6 (IA) do 26% (LB). Zwraca uwagę wyższa procentowa ilość jonów Cu(II) na pozycjach wymiennych (F1) iłów niż biolitów (Rys. 12). We frakcji F4 biolitów jony Cu(II) były wiązane w ilości 15–40% całkowitej ilości zasorbowanej, a iłów 1–1,26%. Natomiast we frakcji F5 biolitów jony Cu(II) występowały w ilości 2,4–10%, zaś w iłach – na poziomie 0,1–0,9%.

Jony Pb(II) dominowały we frakcjach F1 i F2. Ich względna zawartość w tych frakcjach kształtowała się na poziomie 30–48%. We frakcji F5 jony Pb(II) występowały w ilości do 12%. Stwierdzono ich bardzo niską zawartość we frakcji F4 – maksymalnie do 1%.

Zasorbowane jony Zn(II) wiązane były głównie na pozycjach wymienionych kompleksu sorpcyjnego (F1) w ilościach 31–57% i frakcji F2 – w ilościach 12–39%. Dla iłów zawartość Zn(II) we frakcji F4 i F5 była bardzo niska – na

poziomie odpowiednio 1–2,5% i 0,02–0,04%, zaś dla biolitów kształtowała się ona na poziomie 7–13% i 1,4–10,5% (Rys. 12a–g).

Spośród badanych jonów metali ciężkich do najbardziej mobilnych należały jony Cd(II) i Ni(II). W roztworach wypełniających pory próbek (F0) występowały one w ilości do 10%. We frakcji F1 występowały one w ilościach względnych w granicach odpowiednio od 40 do 64% dla biolitów i od 29 do 76% dla ilów, a we frakcji F2 – odpowiednio 15–33% i 10–34%. Zwraca uwagę bardzo niska, do 3% zawartość Ni(II) we frakcji F5.

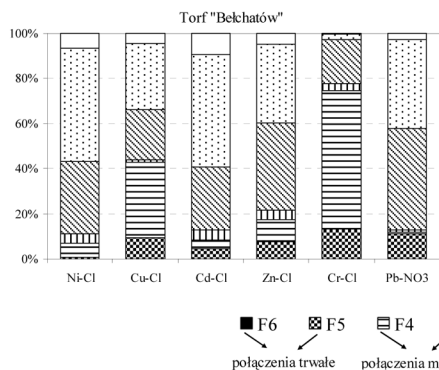
W obecności jonów siarczanowych w roztworze nastąpiło niewielkie zmniejszenie mobilności zasorbowanych jonów (Rys. 12a–g). Biorąc pod uwagę podatność do ługowania zasorbowanych jonów można je uszeregować w następującej kolejności: $\text{Ni(II)} \geq \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cr(III)}$.

Ekstrakcja metali zasorbowanych w układach binarnych wykazała zmiany w rozmieszczeniu metali w poszczególnych frakcjach w zależności od siły wiązania metali w badanych układach. W układzie Cd + Ni obserwowany był spadek procentowej zawartości jonów Ni(II) we frakcjach F1 i F2. W obecności jonów Cr(III), a także Cu(II) nastąpił spadek zawartości jonów Cd(II) we frakcji F1, w porównaniu do wyników ekstrakcji jonów Cd(II) z układów monojonowych. Natomiast nie obserwowano zasadniczych zmian w rozmieszczeniu jonów Cu(II) i Cr(III) w układach Cu + Cd i Cr + Cd, a także jonów Zn(II) i Cd(II) – w układach Zn + Cd i Ni + Cd (Rys. 13a–g, 14a,b–17a,b).

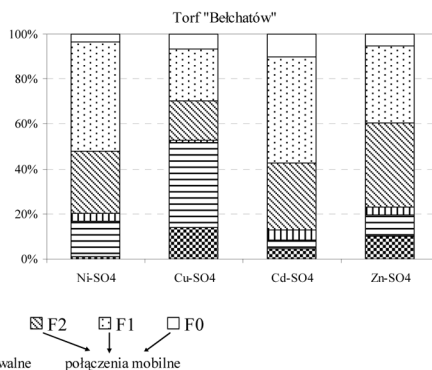
W roztworach po ekstrakcji buforem kwasu szczawiowego i szczawianu amonowego (F4) oznaczono również zawartość żelaza i węgla organicznego. Wyekstrahowana ilość żelaza odpowiadała ilości żelaza wolnego amorficznego Fe_0 , którego ilości oznaczono metodą Tamma i podano w tabeli 8. Porównując równoważnikowe stężenia jonów Cr(III) i Fe stwierdzono, że ilość Cr(III) była wyższa 2–4-krotnie od ilości żelaza wolnego amorficznego w próbkach, z wyjątkiem torfu „Konin”, gdzie $\text{Cr/Fe}_0 = 20$. Wyekstrahowana ilość jonów Cu(II) była porównywalna (TB i TA) lub 2–4-krotnie wyższa (TK, WB i LB) niż ilość jonów Fe_0 , a wyekstrahowane ilości Ni(II) były porównywalne z ilością Fe_0 . Natomiast stężenie jonów Cd(II), Zn(II) i Pb(II) były znacznie niższe niż zawartość Fe_0 .

Zawartość węgla organicznego we frakcji F4 oznaczona jako różnica między jego zawartością w roztworze po ekstrakcji próbek buforem szczawianowym i w samym buforze, przy użyciu analizatora węgla organicznego Shimadzu TOC 5000A, kształtowała się na poziomie 2000–3000 mg/dm³ i stanowiła 4–7% ilości węgla zawartego w próbkach. Oznacza to, że amorficzne wolne tlenki żelaza odgrywają znaczną rolę w wiązaniu jonów Cr(III), Cu(II) i Ni(II) przez biolity.

A

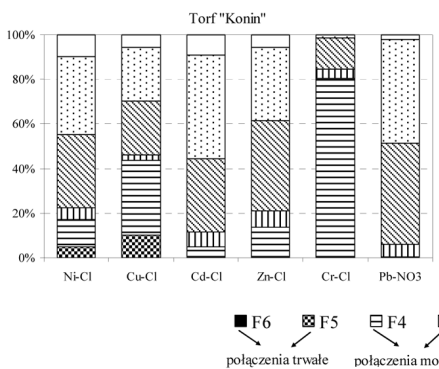


B

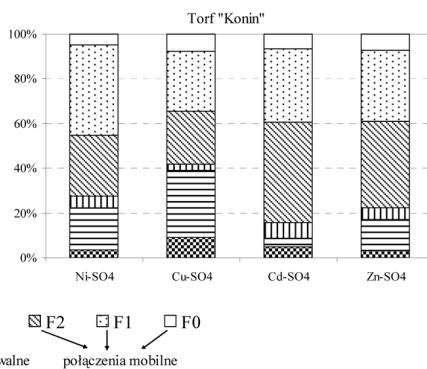


Rys. 12a. Podatność do uwolnienia jonów metali zasorbowanych z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez torf „Bełchatów”

A

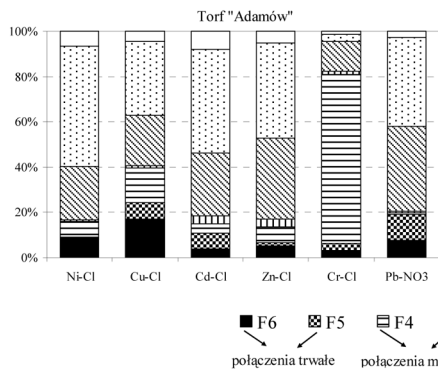


B

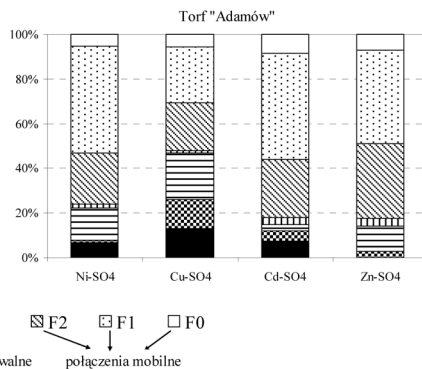


Rys. 12b. Podatność do uwolnienia jonów metali zasorbowanych z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez torf „Konin”

A



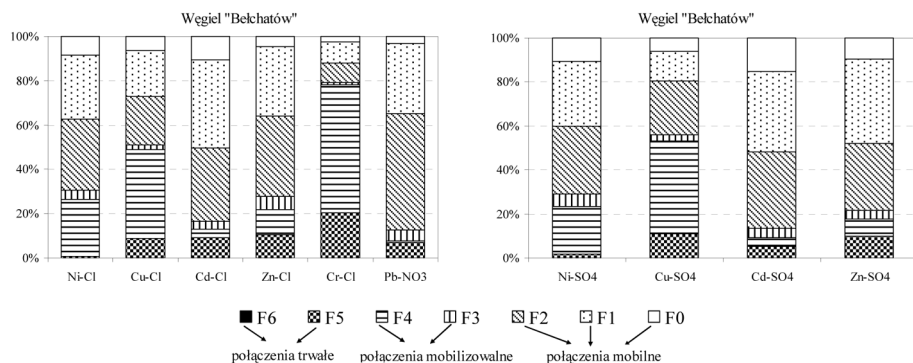
B



Rys. 12c. Podatność do uwolnienia jonów metali zasorbowanych z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez torf „Adamów”

A

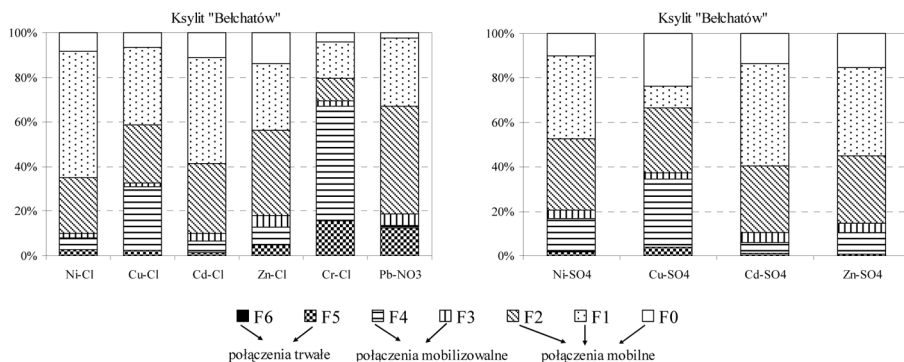
B



Rys. 12d. Podatność do uwolnienia jonów metali zasorbowanych z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez węgiel brunatny „Bełchatów”

A

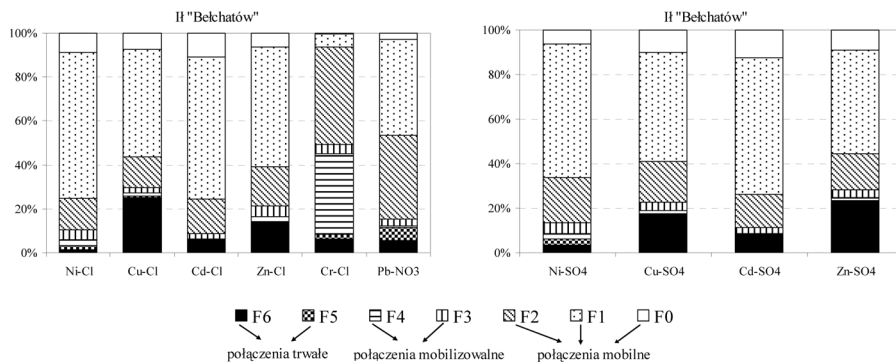
B



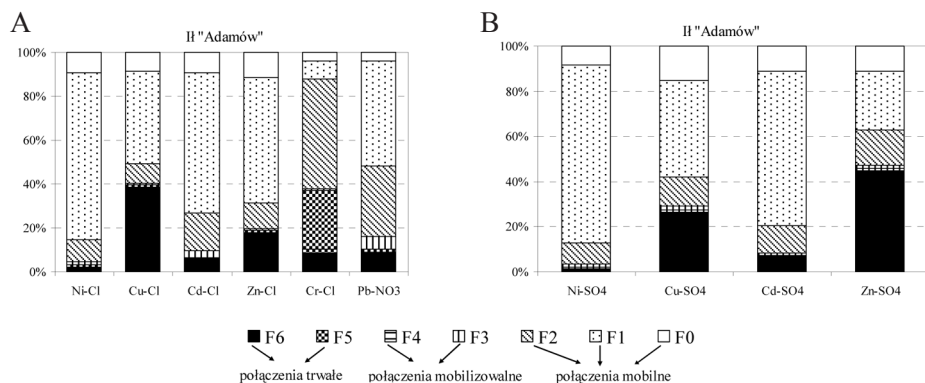
Rys. 12e. Podatność do uwolnienia jonów metali zasorbowanych z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez ksylił „Bełchatów”

A

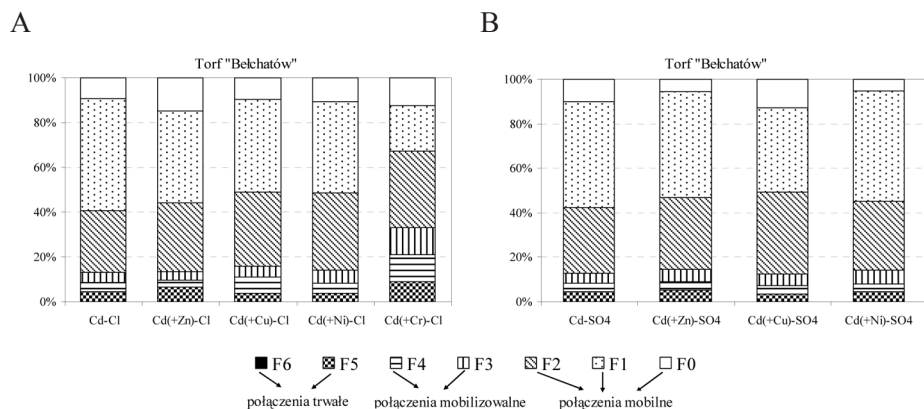
B



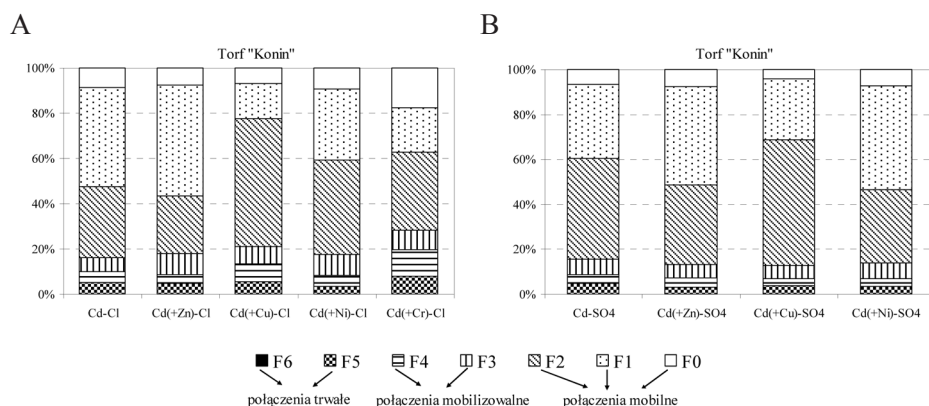
Rys. 12f. Podatność do uwolnienia jonów metali zasorbowanych z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez il „Bełchatów”



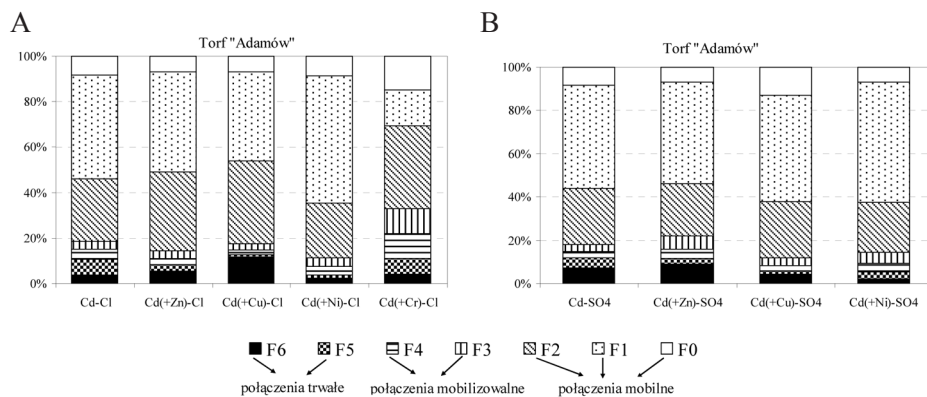
Rys. 12g. Podatność do uwolnienia jonów metali zasorbowanych z roztworów chlorków (A) i siarczanów (B) przez ilt „Adamów”



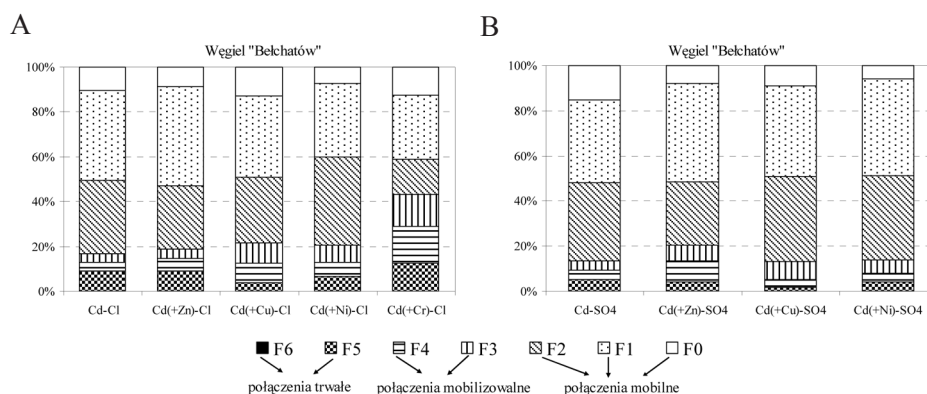
Rys. 13a. Wpływ jonów Zn(II), Cu(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze chlorków (A) i siarczanów (B) na podatność do uwolnienia jonów Cd(II) z torfu „Bełchatów”



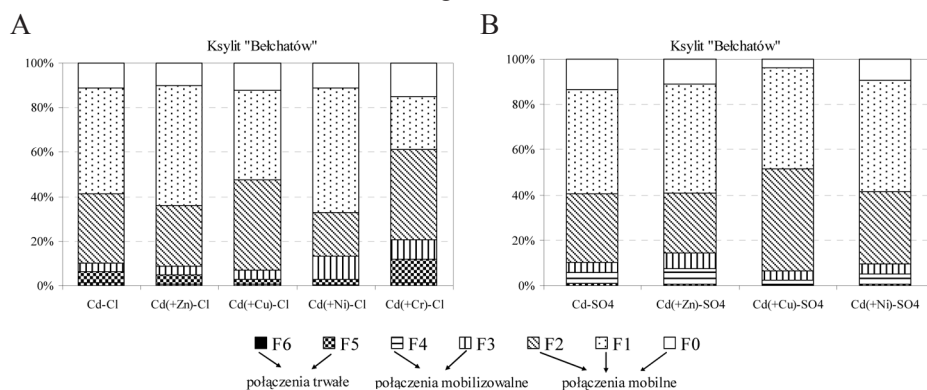
Rys. 13b. Wpływ jonów Zn(II), Cu(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze chlorków (A) i siarczanów (B) na podatność do uwolnienia jonów Cd(II) z torfu „Konin”



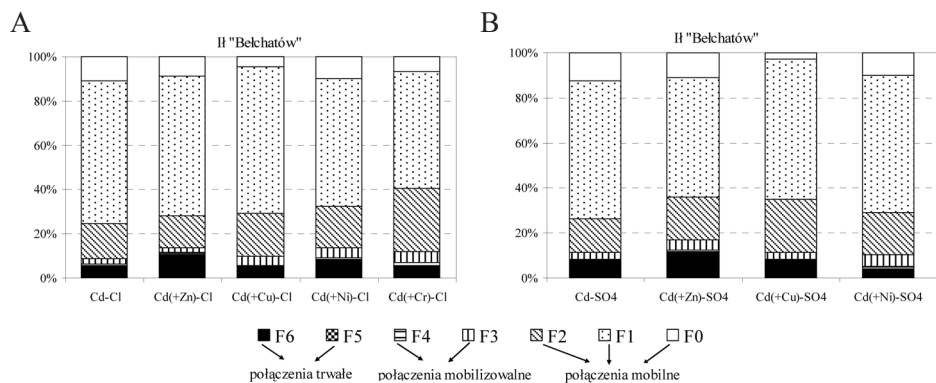
Rys. 13c. Wpływ jonów Zn(II), Cu(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze chlorków (A) i siarczanów (B) na podatność do uwolnienia jonów Cd(II) z torfu „Adamów”



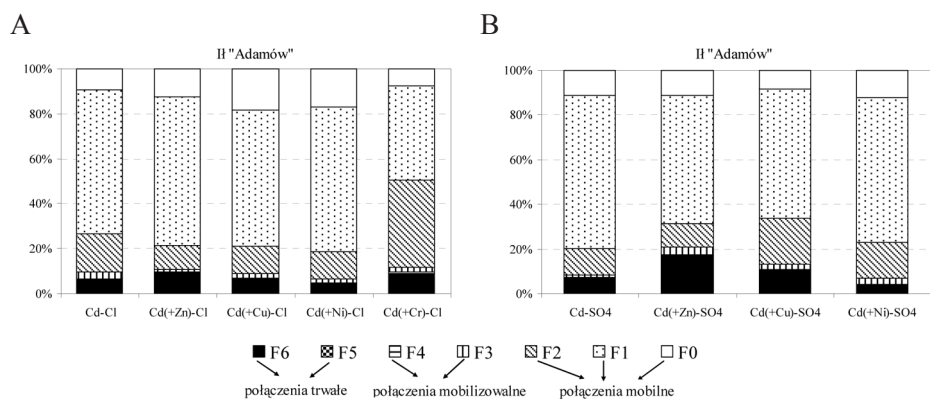
Rys. 13d. Wpływ jonów Zn(II), Cu(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze chlorków (A) i siarczanów (B) na podatność do uwolnienia jonów Cd(II) z węgla brunatnego „Bełchatów”



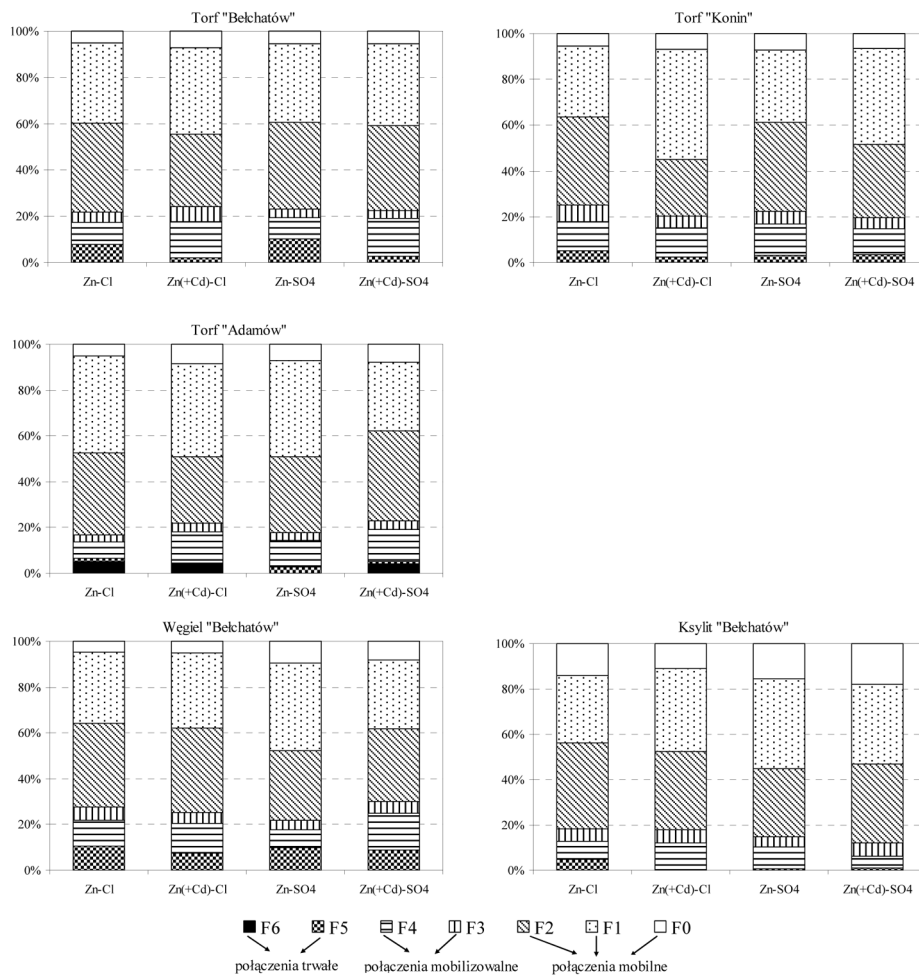
Rys. 13e. Wpływ jonów Zn(II), Cu(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze chlorków (A) i siarczanów (B) na podatność do uwolnienia jonów Cd(II) z ksylitu „Bełchatów”



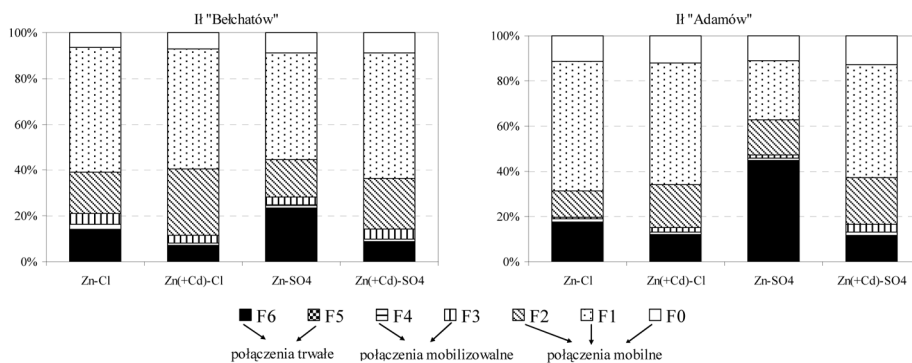
Rys. 13f. Wpływ jonów Zn(II), Cu(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze chlorków (A) i siarczanów (B) na podatność do uwolnienia jonów Cd(II) z iltu „Bełchatów”



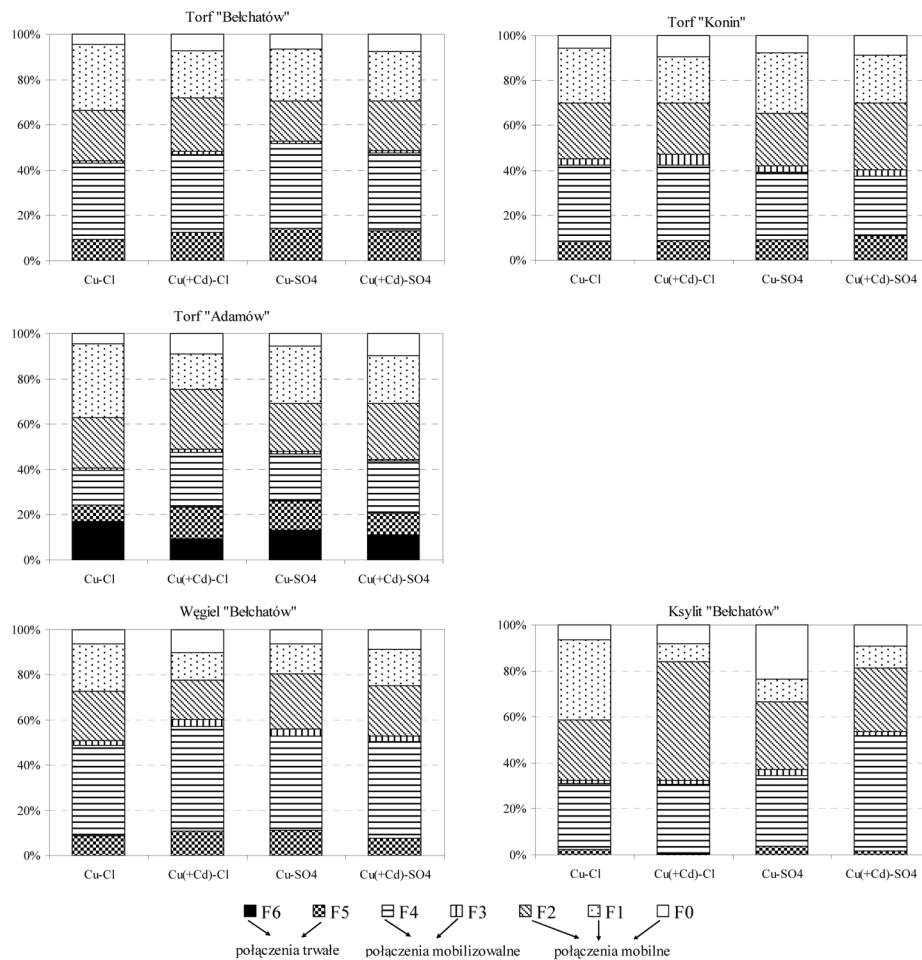
Rys. 13g. Wpływ jonów Zn(II), Cu(II), Ni(II) i Cr(III) współwystępujących w roztworze chlorków (A) i siarczanów (B) na podatność do uwolnienia jonów Cd(II) z iltu „Adamów”



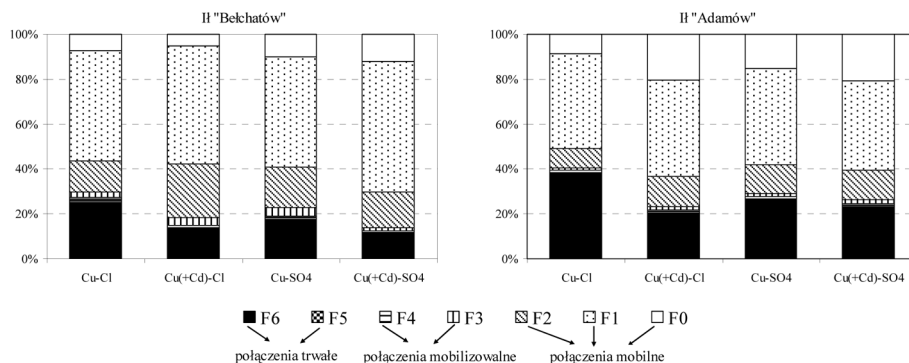
Rys. 14a. Wpływ jonów Cd(II) współwystępujących w roztworze na podatność do uwalniania jonów Zn(II) z badanych biolitów



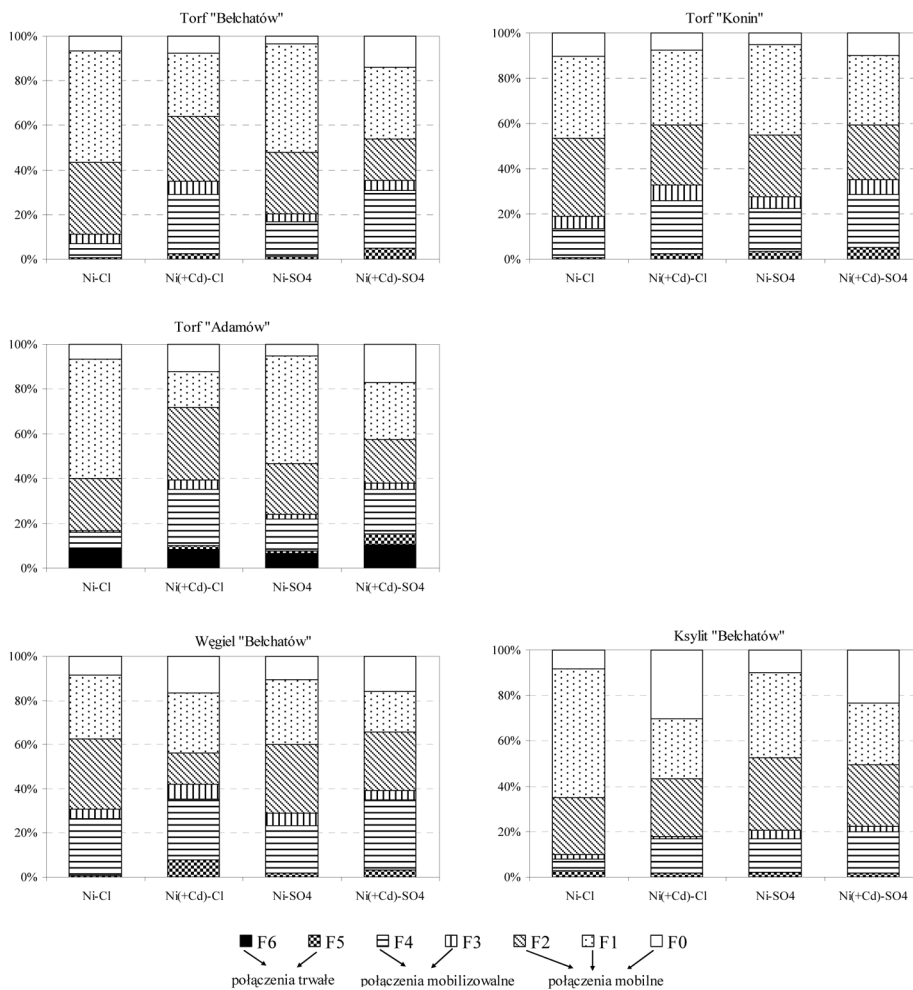
Rys. 14b. Wpływ jonów Cd(II) współwystępujących w roztworze na podatność do uwalniania jonów Zn(II) z badanych ilów



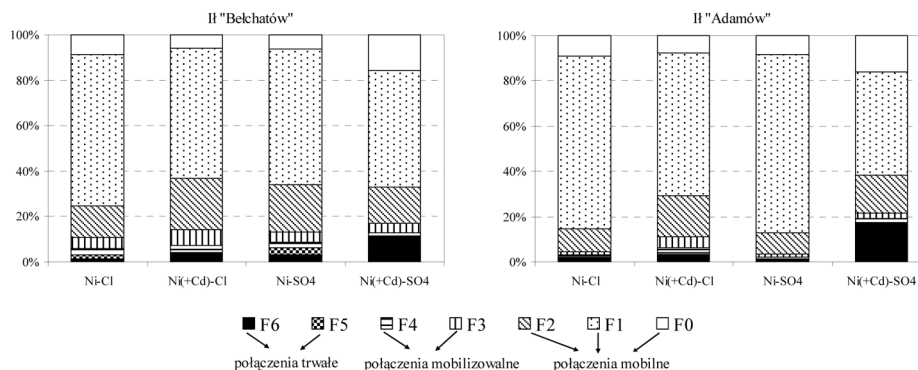
Rys. 15a. Wpływ jonów Cd(II) współwystępujących w roztworze na podatność do uwalniania jonów Cu(II) z badanych biolitów



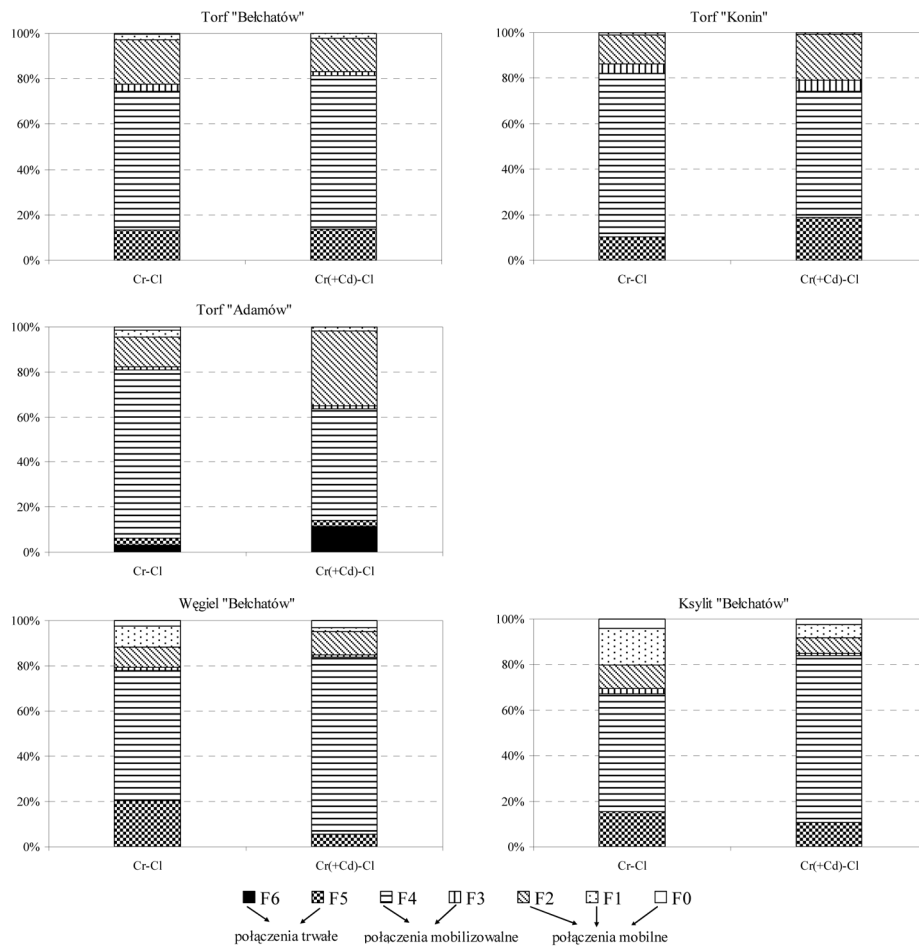
Rys. 15b. Wpływ jonów Cd(II) współwystępujących w roztworze na podatność do uwalniania jonów Cu(II) z badanych ilów



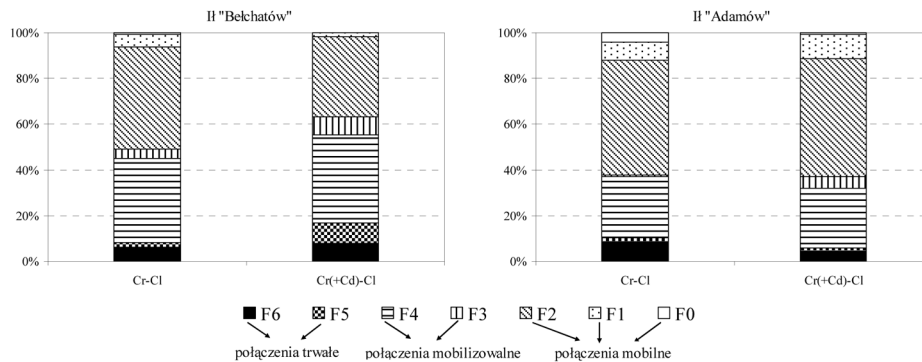
Rys. 16a. Wpływ jonów Cd(II) współwystępujących w roztworze na siłę podatność do uwalniania Ni(II) z badanych biolitów



Rys. 16b. Wpływ jonów Cd(II) współwystępujących w roztworze na podatność do uwalniania jonów Ni(II) z badanych iłów



Rys. 17a. Wpływ jonów Cd(II) współwystępujących w roztworze na podatność do uwalniania jonów Cr(III) z badanych biolitów



Rys. 17b. Wpływ jonów Cd(II) współwystępujących w roztworze na podatność do uwalniania jonów Cr(III) z badanych ilów

14. Dyskusja wyników badań

Odwodnienie złóż węgla brunatnych spowodowało obniżenie zwierciadła wód gruntowych i powstanie leja depresji wód podziemnych. Przyczyniło się to do wzrostu mineralizacji substancji organicznej torfów występujących w nadkładzie, a także do zmiany niektórych ich właściwości fizycznych, w tym zmniejszenia wilgotności aktualnej, wzrostu gęstości objętościowej, obniżenia porowatości i zmiany rozkładu porów. Również wzrost metamorfizmu w złożach węgla przy przeobrażaniu torfu w węgiel brunatny prowadził do kompresji materiału i wzrostu gęstości objętościowej węgla oraz spadku porowatości w porównaniu do torfów, z których powstał.

Dla oceny przydatności badanych kopalin pod względem ich zastosowania jako sorbentów jonów metali ciężkich podstawowe znaczenie mają następujące ich właściwości fizyczne i fizykochemiczne: powierzchnia właściwa, porowatość, pojemność wymiany kationów i stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami oraz odczyn próbek, w szczególności organogenicznych, od którego zależą reakcje wymiany jonowej, gdyż ładunek powierzchni koloidów organicznych jest nietrwały i silnie zależy od odczynu. Ponadto w przypadku oceny możliwości stosowania badanych kopalin jako barier przepuszczalnych lub przesłon hydroizolacyjnych w składowiskach odpadów duże znaczenie ma współczynnik filtracji.

Badane kopaliny charakteryzowały się dużą powierzchnią właściwą. Zewnętrzna powierzchnia właściwa ilów była związana z ładunkami występującymi na płaszczyznach i krawędziach cząstek minerałów ilastych i zależała od wielkości ich cząstek. Natomiast całkowita powierzchnia właściwa była wynikiem, oprócz dużego rozdrobnienia, ładunku pakietów minerałów wchodzących w skład badanych ilów i zależała od zawartości w nich minerałów z grupy smektytu. Powierzchnia właściwa substancji organicznej wynikała z obecności grup karboksylowych i hydroksylowych fenoli.

Zróznicowany rozkład porów między badanymi biolitami a surowcami mineralnymi spowodował, że w próbkach organogenicznych praktycznie wszystkie pory były dostępne dla wody w przeciwieństwie do ilów, gdzie tylko 25–40% ogólnej ilości porów brało czynny udział w jej przepływie.

Ponadto badane kopaliny charakteryzowały się wysoką pojemnością wymiany kationów (PWK_p), która istotnie zależała od porowatości ($R^2 = 0,9807$) i powierzchni właściwej ($R^2 = 0,7192$). PWK_p surowców organogenicznych zależała również od zawartości węgla elementarnego ($R^2 = 0,9869$), a badanych

iłów – od zawartości glinokrzemianów warstwowych o pakietach pęczniących typu smektytu.

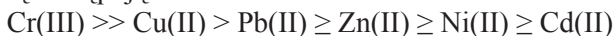
Dominującymi kationami wymiennymi były jony Ca^{2+} . Jony te, poza wpływem na stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego próbek, miały znaczny wpływ na kształtowanie się ich odczynu, a także pojemności buforowej. Bardzo dobre właściwości buforowe torfów, węgla brunatnego i łu „Bełchatów” względem jonów H^+ świadczą, że kopaliny te będą miały duże zdolności do przeciwstawiania się nagłym zmianom pH, np. w reakcjach z kwaśnymi ściekami lub odciekami ze składowisk.

Dominującymi grupami funkcyjnymi w biolitach były grupy karboksylowe i hydroksylowe, a ich ilość zależała od zawartości węgla organicznego i wpływała na wielkość pojemności wymiany kationów. Natomiast centrami sorpcyjnymi w badanych iłach były grupy hydroksylowe znajdujące się na krawędziach i zewnętrznych powierzchniach płaszczyzn minerałów ilastych (Al-Al-OH i Al-Fe-OH) oraz kationy wymienne występujące zarówno na ich powierzchniach zewnętrznych jak i wewnętrznych.

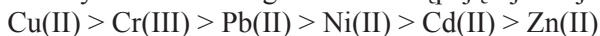
Badane torfy charakteryzowały się wysoką przepuszczalnością i brakiem właściwości izolujących, co oznacza, że mogą być wykorzystane jako przepuszczalne bariery reaktywne na kierunku przepływu zanieczyszczonych wód podziemnych. Natomiast ily neogeńskie wyróżniały się dobrymi właściwościami izolującymi, zarówno przy przepływach pionowych jak i poziomych, co pozwala na stosowanie ich do budowy barier hydroizolacyjnych.

Ze względu na niską ługowalność składników rozpuszczalnych w wodzie badane ily nie będą wywierały wpływu na chemizm wód kontaktujących się z nimi. Natomiast w przypadku biolitów należy brać pod uwagę możliwość rozpuszczania substancji organicznej i wzrostu ChZT powyżej wartości dopuszczalnych dla wód dobrej jakości.

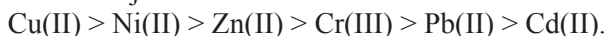
Spośród badanych jonów pięciu metali (Cr(III), Cu(II), Cd(II), Zn(II) i Ni(II)) z roztworów chlorków i jednego z roztworów azotanów (Pb(II)), w największej ilości wiązane były jony Cr(III), a w najmniejszej Cd(II) – przez wszystkie próbki torfów i iłów. Natomiast próbki węgla brunatnego i ksytytu wiązały w największych ilościach jony Cu(II). Szereg sorpcyjny jonów wybranych metali przez torfy i ily przedstawiał się następująco:



i był zgodny z szeregiem ustalonym przez Talibudeena [156] i Wiedera [174]: jony trójodwartne > jony dwuodwartne metali grup przejściowych (w tym: Cu(II), Ni(II), i Zn(II)) > jony jednoodwartne metali grup przejściowych > jony metali ziem alkalicznych > H_3O^+ > jony metali alkalicznych. Natomiast metale wiązane przez węgiel brunatny można uszeregować w następującej kolejności:



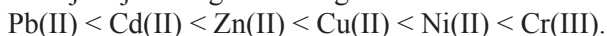
a przez ksytyt w sekwencji:



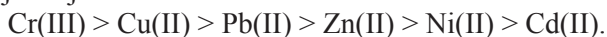
Zwraca uwagę, duże powinowactwo Zn(II) do koloidów mineralnych. Stwierdzono również, że maksymalna pojemność sorpcyjna torfów „Bełchatów”

i „Konin” w stosunku do jonów Zn(II), Pb(II), Ni(II) mieściła się w wąskim zakresie 76–95 cmol(+)/kg, węgla brunatnego w stosunku do Cd(II), Ni(II) i Pb(II) – w zakresie 99–102 cmol(+)/kg, torfu silnie zamulonego „Adamów” w stosunku do Zn(II) i Cd(II) – w zakresie 52–54 cmol(+)/kg, a ility „Bełchatów” w stosunku do Cd(II) i Ni(II) – w zakresie 45–49 cmol(+)/kg. Również Gosett [46] zwracał uwagę na niewielkie różnice w maksymalnych pojemnościach sorpcyjnych badanych przez nich torfów w stosunku do jonów Cd(II), Zn(II) i Ni(II).

Porównując ilości wiązanych przez biolity i ility jonów metali z ich właściwościami (Tab. 15) stwierdzono, że powinowactwa jonów metali do centrów sorpcyjnych nie można wytłumaczyć tylko różnicami w wartościach ich promieni jonowych, potencjału jonowego i elektroujemności, jak to sugerowali Ong i Swanson [111] oraz McKay i Porter [105]. Gdyby wiązanie metali odbywało się jedynie w wyniku wymiany jonowej to właściwości te miałyby decydujący udział a pojemność sorpcyjna kopaliny w stosunku do jonów metali powinna rosnąć wraz ze wzrostem potencjału jonowego w szeregu:



Ponieważ w procesie sorpcji jonów metali biorą udział zarówno wiązania elektrostatyczne jak i kowalencyjne [103], należy brać pod uwagę inne właściwości jonów, np. wartości stałych hydrolizy metali. Jony analizowanych metali ze względu na zmniejszające się wartości stałych hydrolizy można uszeregować w następującej kolejności:



Szereg ten jest zgodny z pojemnościami sorpcyjnymi torfów i iłów w stosunku do jonów tych metali.

Metale ulegające hydrolizie są zdolne do tworzenia wiązań kowalencyjnych z powierzchniowymi grupami funkcyjnymi sorbentu a sorpcja specyficzna metali zależy od stałej hydrolizy metalu: im mniejsza jest stała hydrolizy metalu (wartość pK reakcji hydrolizy metalu $\text{Me}^{n+} + \text{H}_2\text{O} = \text{MOH}^{(n-1)+} + \text{H}^+$) tym silniejsza jest sorpcja specyficzna [135]. Wartości stałych hydrolizy badanych metali wskazują, że udział sorpcji specyficznej w wiązaniu metali przez badane kopaliny był największy dla jonów Cr(III) i Cu(II), a najmniejszy dla Cd(II).

Ponadto znaczną różnicę w ilości wiązanych jonów Cu(II), w porównaniu do jonów Ni(II) i Zn(II), można również tłumaczyć efektem polaryzacji. Jon Cu(II) ma w orbitalu 3d niesparowany elektron i dlatego wykazuje wyższą polaryzację czynną, a tym samym większe powinowactwo do miejsc anionowych [4, 26]. Poza tym jon Cu(II) o konfiguracji d^9 , gdy znajduje się w otoczeniu symetrii regularnej (oktaedrycznej lub tetraedrycznej), np. w akwajonie $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, ulega deformacji Jahn-Tellera i zawiera 4 wiązania krótkie (słabe) Cu-L leżące w płaszczyźnie xy i 2 długie wiązania trans (mocne) – wzdłuż osi z [16]. W wyniku wiązania jonów Cu(II) następuje wymiana maksymalnie 4 ligandów H_2O położonych w płaszczyźnie xy (a przeważnie dwóch) przez tlen grup funkcyjnych i tworzy się kompleks wewnątrzsferowy. Natomiast inne metale ciężkie (Cd(II), Ni(II), Zn(II)) są wiązane przez badane kopaliny jako zhydratyzowane jony (związki kompleksowe zewnątrzsferowe).

Porównując badane sorbenty między sobą stwierdzono, że ich zdolności do wiązania jonów metali maleją w następujących szeregach:

- Cr (III) – TK > TB > IB > TA > IA > WB > LB,
- Cu(II) – WB > TB > TK > IB > TA > IA > LB,
- Ni(II) – WB > TB > TK > TA > IB > LB > IA,
- Zn(II) – WB ≥ TB > TK > IB > TA > IA > LB,
- Cd(II) – WB > TB > TK > TA > IB > LB > IA,
- Pb(II) – WB > TK ≥ TB > TA > IB > IA > LB.

Tabela 15. Właściwości jonów Cr^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} i Pb^{2+} [95]

Jon	LK	Promień jonu [nm]	Promień jonu zhydratowanego [nm]	Potencjał jonowy I [nm^{-1}]	Elektro-ujemność w skali Paulinga	Stała hydrolizy pK1	Potencjał jonizacji [kJ/mol]	Siła wiązania w cząsteczce Me–O [kJ/mol]
Cr^{3+}	6	0,0615	0,450	48,8	1,66	4,0	2987	429,3
Cu^{2+}	6	0,073	0,419	27,4	1,90	7,3	1957,9	269,0
Cd^{2+}	6	0,095	0,426	21,1	1,69	10,1	1631,4	235,6
Zn^{2+}	6	0,074	0,430	27,0	1,65	9,0	1733,3	159,0
Ni^{2+}	6	0,069	0,404	29,0	1,91	9,9	1753,0	360,0
Pb^{2+}	6	0,119	0,401	16,8	2,33	7,7	1450,5	382,0

Porównując zasorbowaną ilość jonów metali przez badane kopaliny z ich pojemnościami wymiany kationów (PWK_p) stwierdzono, że wszystkie kopaliny wiązały jony Cr(III) i Cu(II) powyżej PWK_p , odpowiednio Cr(III) – 1,12–2,6-krotnie, a Cu(II) – 1,13–1,6-krotnie, zaś jony Cd(II) – w ilościach poniżej PWK_p . Powyżej PWK_p również były wiązane jony Pb(II) przez torf „Adamów” i ił „Adamów”, jony Ni(II) – przez torf „Adamów”, ksyolit „Bełchatów” i ił „Adamów” oraz jony Zn(II) – przez ksyolit „Bełchatów” i ił „Adamów”:

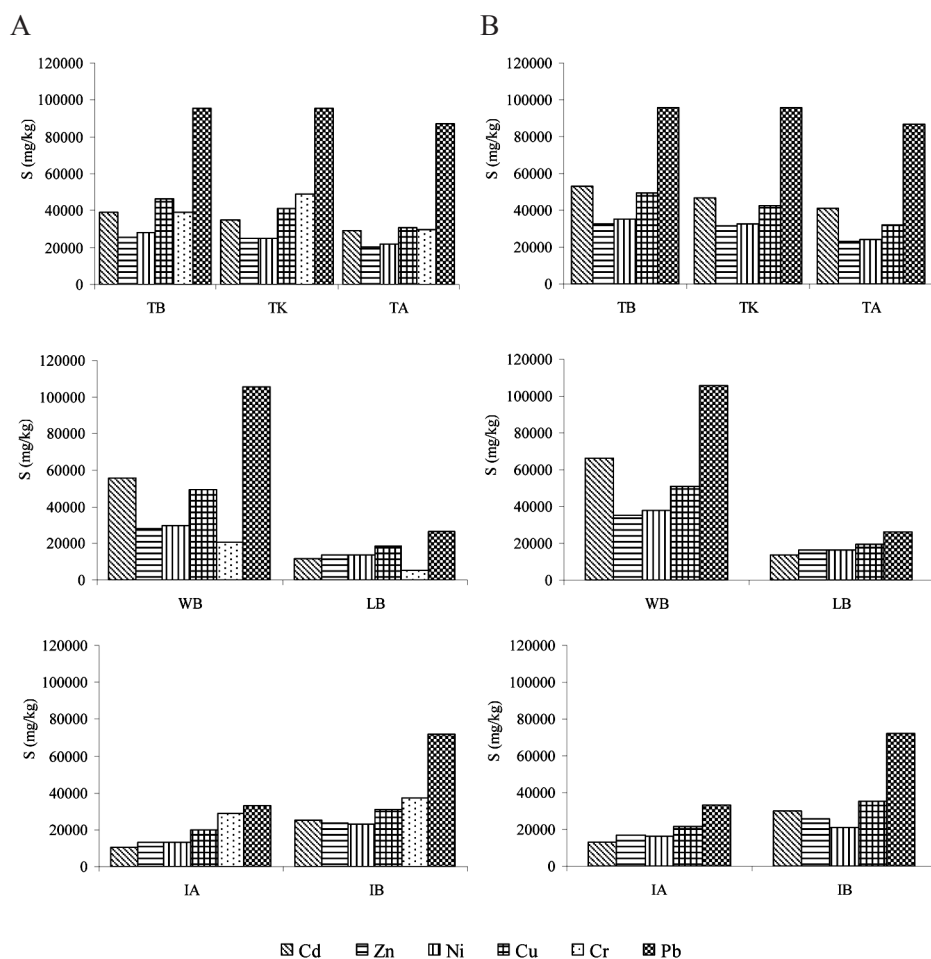
TB	$\text{Cd(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Pb(II)} < \text{Ni(II)} <$				$< \text{Cu(II)} < \text{Cr(III)}$
TK	$\text{Cd(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Pb(II)} <$				$< \text{Cu(II)} < \text{Cr(III)}$
TA	$\text{Cd(II)} < \text{Zn(II)} <$				$< \text{Ni(II)} \leq \text{Pb(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Cr(III)}$
WB	$\text{Zn(II)} < \text{Cd(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Pb(II)} < \text{PWK}_p < \text{Cr(III)} < \text{Cu(II)}$				
LB	$\text{Cd(II)} < \text{Cr(III)} < \text{Pb(II)} <$				$< \text{Ni(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Cu(II)}$
IB	$\text{Cd(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Pb(II)} < \text{Zn(II)} <$				$< \text{Cu(II)} < \text{Cr(III)}$
IA	$\text{Cd(II)} <$				$< \text{Pb(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cr(III)}$

W celu porównywania pojemności sorpcyjnej sorbentów w stosunku do jonów metali ciężkich z ich PWK_p , a także wpływu jonów towarzyszących na pojemność sorpcyjną korzystne jest wyrażanie sorpcji w jednostkach równowagowych. Natomiast przy opisie efektywności badanych sorbentów w wiązaniu jonów metali i oczyszczaniu wód i ścieków oraz przy porównywaniu stężeń

badanych jonów w roztworze po sorpcji z wartościami dopuszczalnymi dla wód i dla ścieków stosuje się jednostki masowe.

Znaczna różnica między masami atomowymi badanych metali ciężkich, od 52,00 chromu do 207,2 ołowiu powoduje, że uszeregowanie jonów metali ze względu na ilości wiązane przez poszczególne kopaliny wyrażone w jednostkach masowych znacznie się zmienia i przedstawia się następująco: $Pb(II) > Cu(II) > Cr(III) > Cd(II) > Zn(II) \geq Ni(II)$ (Rys. 18).

Na podstawie przeprowadzonych badań sorpcji metali z roztworów chlorków i siarczanów, stwierdzono wzrost pojemności sorpcyjnej zarówno biolitów jak i iłów w stosunku do jonów $Cd(II)$, $Zn(II)$ i $Ni(II)$ w obecności jonów siarczanowych. Różnicę w sorpcji, szczególnie jonu $Cd(II)$, z roztworów zawierających jony SO_4^{2-} i Cl^- można tłumaczyć jego zdolnością tworzenia jonów komplek-



Rys. 18. Maksymalne pojemności sorpcyjne badanych kopaliny w stosunku do wybranych jonów metali wyznaczone w statycznych warunkach kontaktu faza stała – roztwór [mg/kg], A – roztwory chlorków, B – roztwory siarczanów

sowych z jonami chlorkowymi o wysokiej stałej trwałości wynoszącej $\log K = 1,35$ [93]. Jony kompleksowe kadmu z jonami chlorkowymi są bardzo ruchliwe i mogą zwiększyć jego rozpuszczalność [65]. Wpływ jonów chlorkowych na mobilność metali następuje zgodnie z szeregiem wartości stałej trwałości jonów kompleksowych $\log K$: $\text{Cd} \gg \text{Zn} > \text{Cu}$. Na potencjalny wpływ anionu na wielkość sorpcji zwracali uwagę również Chaney i Heendemann [20]. Stwierdzili oni, że chlorki i inne kompleksujące ligandy mogą zmniejszyć skuteczność usuwania Cd(II) z kolumn torfowych. Zakładali oni tym samym wzrost wiązania tego jonu w wyniku tworzenia połączeń kompleksowych, a więc działanie odwrotne od stwierdzonego w pracy.

Duży wpływ na ilość wiązanych jonów przez sorbenty ma nie tylko skład kompleksu sorpcyjnego, ale również rodzaj kationów występujących w roztworze. Wolf [179] zaobserwował, że wzrost stężenia jonów Ca^{2+} w torfie powoduje wzrost sorpcji takich metali jak: Pb(II) , Cd(II) , Cu(II) i Zn(II) , ale równocześnie wzrost stężenia jonów Ca^{2+} w roztworze zmniejsza sorpcję. Towarzyszące sorpcji jonów metali z roztworów siarczanowych wytrącanie słabo rozpuszczalnego siarczanu wapnia, w reakcji jonów siarczanowych z jonami wapnia wymiennego, spowodowało spadek stężenie jonów Ca^{2+} w roztworze równowagowym, co również może być przyczyną wyższej sorpcji jonów metali z roztworów siarczanowych, zwłaszcza metali o niższej energii wejścia do kompleksu sorpcyjnego niż Ca^{2+} , tj. Zn(II) i Cd(II) [22].

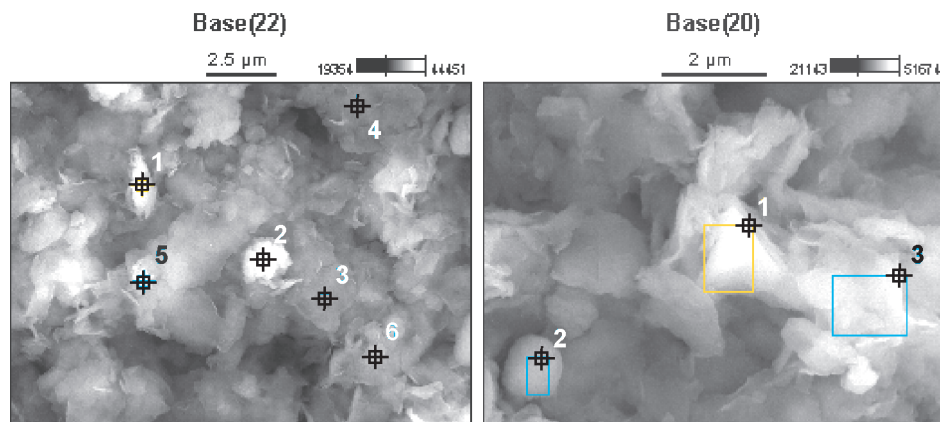
Ponieważ kationy wapnia dominują w składzie jonowym wód podziemnych i powierzchniowych należy uwzględnić ich wpływ na pojemność sorpcyjną materiałów stosowanych jako bariery i ekrany w składowiskach odpadów przemysłowych. Przeprowadzone badania sorpcji z układów binarnych przy pH 4 pokazały, że współzawodnictwo jonów metali do centrów sorpcyjnych prowadziło do zmniejszenia ilości wiązanych metali, a wpływ jonów współwystępujących w roztworze na wielkość sorpcji był widoczny tylko przy wysokich stężeniach dodawanych jonów metali. Przy niskich stężeniach dodawanych jonów metali nie obserwowano różnic między sorpcją konkurencyjną i monojonową. Sugeruje to, że współzawodnictwo w rzeczywistości występuje tylko wtedy, gdy centra sorpcyjne są bliskie stanu nasycenia przez adsorbat, na co zwracał uwagę m.in. Saha [135].

Przebieg sorpcji poszczególnych jonów metali występujących w roztworze zależał przede wszystkim od siły wiązania tychże jonów z kompleksem sorpcyjnym fazy stałej. Obecność w roztworze obok jonów Cd(II) jonów Cr(III) lub Cu(II) tworzących wiązania kowalencyjne z centrami sorpcyjnymi fazy stałej w znacznym stopniu obniżyło ilość wiązanych jonów Cd(II) . Podobny przebieg sorpcji w warunkach konkurencyjnych jonów metali obserwowano na różnych typach gleb [1, 2, 36, 42, 45]. Natomiast w układzie ($\text{Cd} + \text{Zn}$), gdzie obydwa rodzaje jonów wiązane są na pozycjach wymiennych, współzawodnictwo o centra sorpcyjne spowodowało spadek ilości wiązanych jonów zarówno Cd(II) jak i Zn(II) przez badane kopaliny, przy czym jest on większy dla jonów Cd(II) . Silny

antagonizm występujący między jonami Cd(II) i Zn(II) przyczyniający się do znacznego zmniejszenia sorpcji Cd(II) obserwował również Christensen [23].

Zastosowanie metody selektywnej ekstrakcji chemicznej do określenia podatności zasorbowanych jonów metali do uwalniania kopalin pozwoliło zaobserwować, że jony Cd(II) , Ni(II) i Zn(II) były w znacznym stopniu wiązane na pozycjach wymiennych fazy stałej (F1 i F2), a przez to podatne na współzawodnictwo ze znajdującymi się w roztworze kationami konkurencyjnymi [172]. Natomiast jony Cr(III) oraz Cu(II) były wiązane silnie, przede wszystkim w wyniku sorpcji przez amorficznych tlenki żelaza (F4) i mało mobilne.

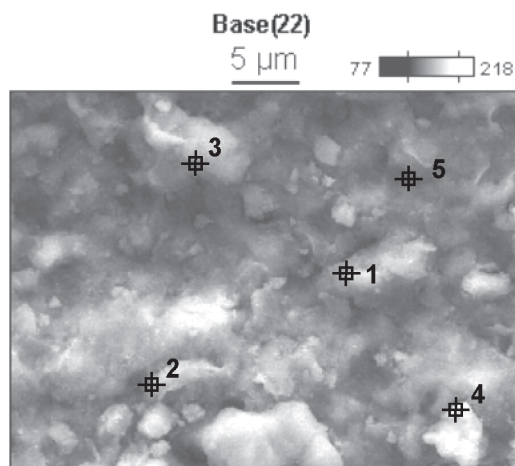
Również na dużą rolę grup powierzchniowych, w tym pochodzących od uwodnionych tlenków żelaza, w wiązaniu jonów Cr(III) i Cu(II) wskazują wyniki analizy chemicznej w mikroobszarach powierzchni badanych kopalin z zasorbowanymi jonami metali ciężkich wykonanej przy użyciu mikrosondy elektronowej. Przykładowa analiza chemiczna w mikroobszarach powierzchni iltu „Bełchatów” z zasorbowanymi jonami Cr(III) wskazała na istotną zależność między ilością zasorbowanych atomów Cr, a atomów Fe ($r = 0,9485$) i ilością zasorbowanych atomów Cr, a sumą atomów Fe i Al ($r = 0,8669$) (Rys. 19). Stosunek Cr/Fe mieścił się w granicach 1,22–2,21, a Cr/(Fe + Al) – w granicach 0,55–1,13. Sugeruje to, że jony Cr(III) mogą być wiązane w wyniku sorpcji specyficznej z wytworzeniem wiązań kowalencyjnych między jonami Cr(III) i położonymi na powierzchni minerałów grupami AlOH i Al(OH)_2 oraz FeO i FeO(OH) .



Rys. 19. Mikrofotografie powierzchni iltu „Bełchatów” z zasorbowanymi jonami Cr(III) powierzchnia z zaznaczonymi mikroobszarami, w których wykonano rentgenowską analizę spektralną (SEM, powiększenie 5000x i 9000x)

Natomiast przeprowadzona podobna analiza w mikroobszarach powierzchni iltu z zasorbowanymi jonami Cd(II) wykazuje brak powinowactwa jonów Cd(II) do Fe i Al (Rys. 20), a stosunek $\text{Cd}/(\text{Fe} + \text{Al})$ mieścił się w granicach 0,028–0,171 (Tab. 16).

Obecność w roztworze jonów chlorkowych, oprócz obniżenia sorpcji jonów Cd(II) , spowodowała wzrost ich we frakcjach F0–F2, a więc wzrost podatności



Rys. 20. Mikrofotografie powierzchni łu „Bełchatów” z zasorbowanymi jonami Cd(II) z zaznaczonymi mikroobszarami, w których wykonano rentgenowską analizę spektralną (SEM, powiększenie 2000x)

Tabela 16. Analiza spektralna w mikroobszarach powierzchni łu z Bełchatowa z zasorbowanymi jonami Cr(III) i Cd(II)

Cr(III)	[% _{atom.}]									
	O	Mg	Al	Si	K	Ti	Cr	Fe	Cr/Fe	Cr/(Fe + Al)
Base(22)_p. 1	62,85	pgo	4,85	15,22	0,56	0,14	11,29	5,10	2,21	1,13
Base(22)_p. 2	65,41	0,14	1,52	27,55	0,26	0,15	3,03	1,95	1,55	0,87
Base(22)_p. 3	61,92	0,26	3,00	10,68	0,80	0,76	12,71	9,87	1,29	0,99
Base(22)_p. 4	62,42	0,37	3,57	13,41	0,62	0,29	10,62	8,70	1,22	0,87
Base(22)_p. 5	63,50	0,54	2,92	19,00	0,66	0,36	7,63	5,39	1,42	0,92
Base(22)_p. 6	61,76	pgo	3,01	10,04	0,91	0,57	13,54	10,17	1,33	1,03
Base(20)_p. 1	65,10	0,43	3,38	26,57	0,31	pgo	2,69	1,53	1,76	0,55
Base(20)_p. 2	65,00	0,46	2,75	25,20	pgo	0,25	3,88	2,47	1,57	0,84
Base(20)_p. 3	63,94	0,94	5,77	20,91	0,79	pgo	4,99	2,66	1,87	0,57
Cd(II)	O	Mg	Al	Si	K	Ti	Cd	Fe	Cd/Fe	Cd/(Fe + Al)
Base(22)_p. 1	65,00	pgo	4,00	25,96	pgo	0,33	1,27	3,44	0,369	0,171
Base(22)_p. 2	63,80	0,93	8,16	21,50	pgo	pgo	1,25	4,04	0,309	0,102
Base(22)_p. 3	64,06	0,85	8,91	22,17	pgo	pgo	1,03	2,98	0,346	0,087
Base(22)_p. 4	63,99	0,79	8,61	22,21	pgo	pgo	1,11	3,29	0,337	0,028
Base(22)_p. 5	63,72	0,72	7,65	22,19	0,55	pgo	1,14	3,39	0,336	0,103

pgo – poniżej granicy oznaczalności

na ługowanie, co jest zgodne z wcześniejszymi wnioskami, że powstające jony kompleksowe z jonami Cl^- są wiązane słabiej z kompleksem sorpcyjnym badanych biolitów i minerałów ilastych. Ponadto współwystępowanie w roztworze jonów konkurencyjnych Cu(II) lub Cr(III) i wypieranie przez nie jonów Cd(II) z kompleksu sorpcyjnego, spowodowało procentowy spadek jonów Cd(II) związanych na pozycjach wymiennych, a wzrost ich we frakcjach mniej mobilnych [91].

Wysoką mobilność jonów Cd(II) i Zn(II) i niską podatność na uwalnianie jonów Cr(III) i Cu(II) należy uwzględnić przy różnym zastosowaniu badanych kopalin.

Wiązanie jonów Cd(II) , Ni(II) i Zn(II) na pozycjach wymiennych kompleksu sorpcyjnego i wysoka ich podatność do uwalniania, ogranicza zastosowanie substancji organicznej w remediacji kwaśnych wód podziemnych, skutecznej w odniesieniu do jonów innych metali. Wykonanie bariery mieszanej torfu z węglanem wapnia, np. w postaci kredy jeziornej, zwiększającego pojemność buforową powinno ograniczyć wymywanie jonów Cd(II) . Wymaga to jednak przeprowadzenia badań w skali laboratoryjnej.

Natomiast silne wiązanie jonów Cr(III) , a także Cu(II) jest bardzo korzystne. Sorpcja specyficzna Cr(III) przez kompleks sorpcyjny biolitów oraz minerałów ilastych o pakietach pęczniejących, powoduje ich nierozpuszczalność, immobilizację i obniżenie reaktywności.

Jony Pb(II) mimo znacznej podatności na ługowanie nie stwarzają tak dużego zagrożenia dla wód jak jony Cd(II) , ponieważ w obecności jonów Cl^- lub SO_4^{2-} ulegają wytrąceniu w postaci trudno rozpuszczalnych soli, a poza tym przy $\text{pH} \geq 7$ ulegają chemisorpcji.

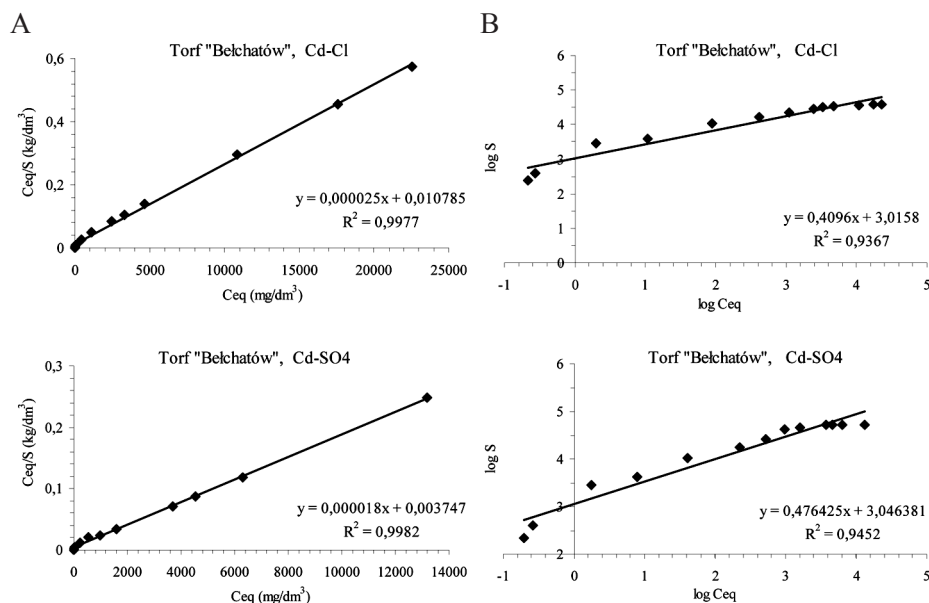
Wysoka podatność na ługowanie jonów Cd(II) , Zn(II) i Ni(II) a także Pb(II) jest bardzo korzystna przy użyciu torfów jako filtrów do oczyszczania ścieków. Pozwala na kilkukrotne użycie sorbentu w cyklu sorpcja – desorpcja kwasem – przemycie – ponowna sorpcja. Natomiast bardzo silne wiązanie jonów Cr(III) z kompleksem sorpcyjnym biolitów w wyniku sorpcji specyficznej powoduje, że po wyczerpaniu się ich pojemności sorpcyjnej powinny być unieszkodliwione termicznie.

15. Wyznaczenie parametrów izoterm sorpcji i współczynnika opóźnienia

Wyznaczenie pojemności sorpcyjnej badanych kopalin o znanych właściwościach fizykochemicznych w stosunku do wybranych metali ciężkich pozwala na oszacowanie współczynnika opóźnienia migracji jonów metali w strumieniu wód podziemnych. Opóźnienie, $R = 1 + \frac{\rho_d}{n_e} \cdot K_d$, pokazujące ile razy szybkość

przemieszczania się składnika ulegającego sorpcji jest mniejsza od rzeczywistej prędkości przepływu wody podziemnej, jest miarą efektywności działania różnych materiałów jako barier zatrzymujących zanieczyszczenia.

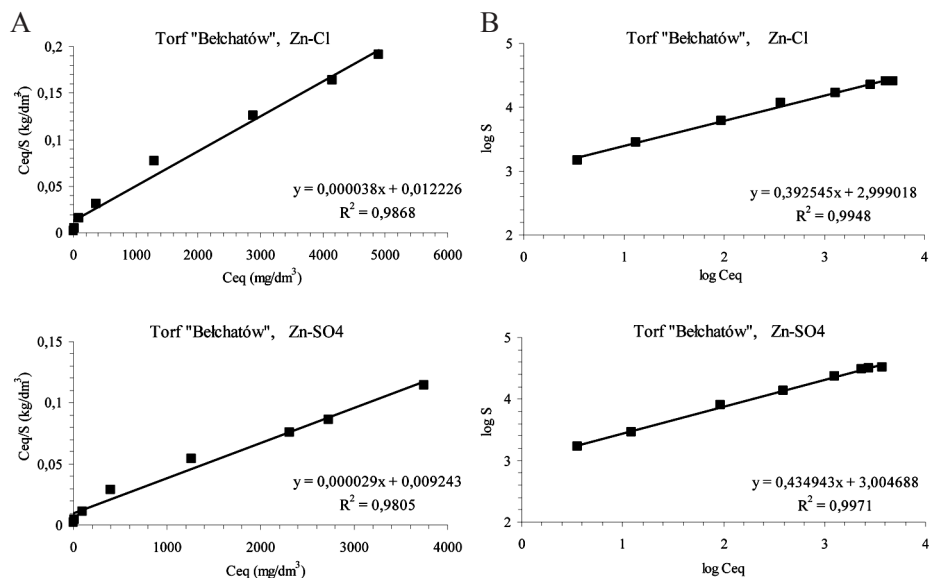
Jedną z metod oceny wartości współczynnika opóźnienia migracji R składnika ulegającego sorpcji jest wykorzystanie parametrów liniowej izoterm sorpcji oraz porowatości efektywnej n_e i gęstości objętościowej ρ_d . W obliczeniach wykorzystano równania izoterm Freundlicha i Langmuira, które są równaniami najbardziej znanymi i najczęściej stosowanymi w opisie sorpcji [114]. Do wyznaczenia



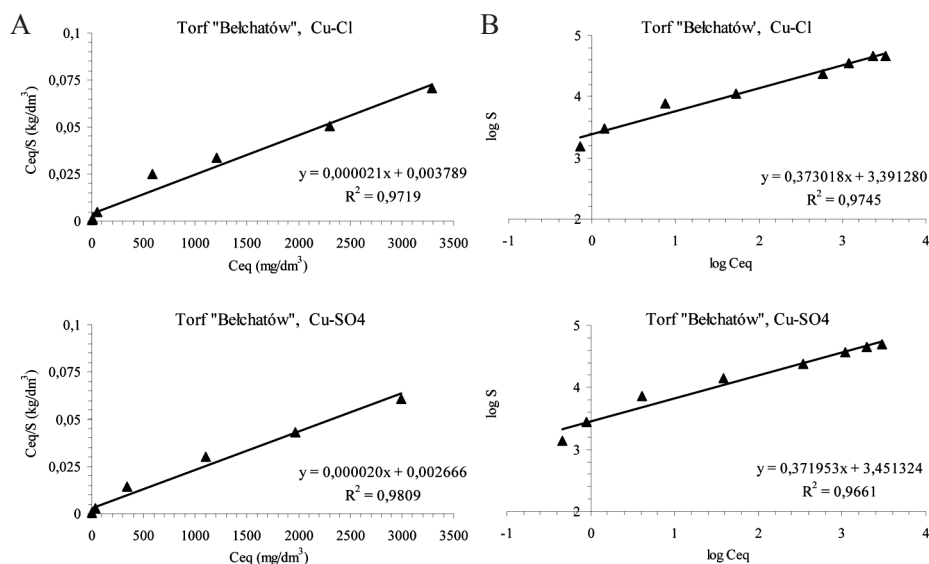
Rys. 21a. Zlinearyzowane izoterm sorpcji jonów Cd(II) przez torf olesowy „Belchatów”, A – wg równania Langmuira, B – wg równania Freundlicha

stałych n i K_F w równaniu izotermy Freundlicha oraz K_L i Q w równaniu izotermy Langmuira wykorzystano ich postaci liniowe opisane wzorami 7.2. i 7.4.

Przeprowadzone obliczenia wskazują, że w większości przypadków sorpcja jonów metali przez kompleks sorpcyjny torfów odbywała się zgodnie z równaniem Langmuira. Zaobserwowano dobre dopasowanie izotermy teoretycznej wyliczonej ze wzoru z izotermą doświadczalną (Rys. 21a–f). Potwierdzeniem tego

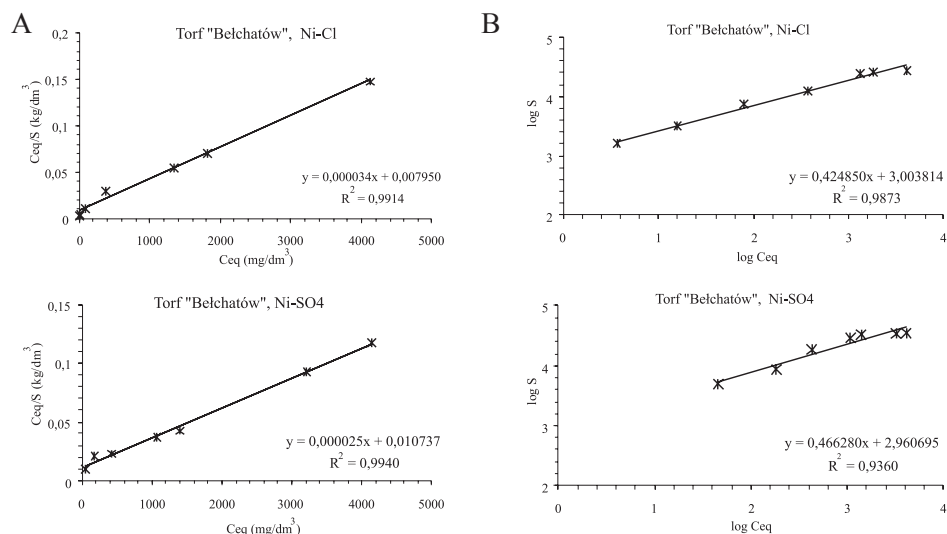


Rys. 21b. Zlinearyzowane izotermy sorpcji jonów Zn(II) przez torf olesowy „Bełchatów”, A – wg równania Langmuira, B – wg równania Freundlicha

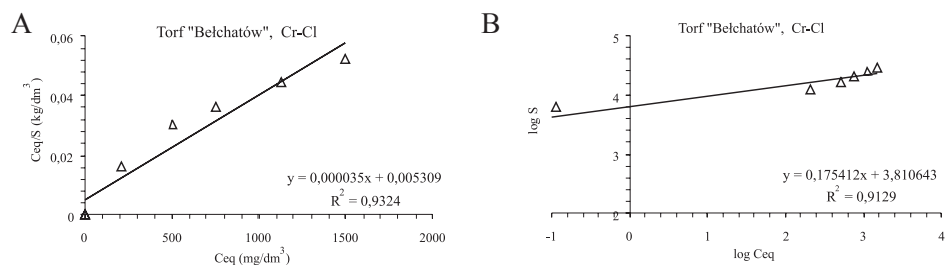


Rys. 21c. Zlinearyzowane izotermy sorpcji jonów Cu(II) przez torf olesowy „Bełchatów”, A – wg równania Langmuira, B – wg równania Freundlicha

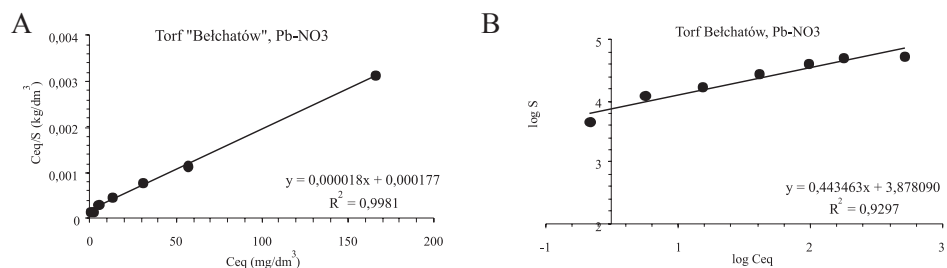
jest wysoka wartość współczynnika determinacji R^2 (Tab. 17). Również Sharma i Forster [142], McKay i Porter [105] oraz Bencheikh-Lehocine [12] stwierdzili, że model Langmuira lepiej opisuje wiązanie metali, zarówno przez torfy jak i sorbenty mineralne.



Rys. 21d. Zlinearyzowane izotermy sorpcji jonów Ni(II) przez torf olesowy „Belchatów”, A – wg równania Langmuira, B – wg równania Freundlicha



Rys. 21e. Zlinearyzowane izotermy sorpcji jonów Cr(II) przez torf olesowy „Belchatów”, A – wg równania Langmuira, B – wg równania Freundlicha



Rys. 21f. Zlinearyzowane izotermy sorpcji jonów Pb(II) przez torf olesowy „Belchatów”, A – wg równania Langmuira, B – wg równania Freundlicha

Tabela 17. Parametry równań izotermy Freundlicha i Langmuira opisujące sorpcję jonów przez badane kopaliny z roztworów zawierających jony chlorkowe i siarczanowe

Izoterma Freundlicha					Izoterma Langmuira			
Kopalina	n	K _F	R ²	Maksymalna sorpcja doświadczalna	Q	K _L	R ²	
				[mg/kg]	[mg/kg]	[dm ³ /kg]		
CdCl ₂	IB	0,38	700	0,9887	25402	26316	0,0009	0,9813
	IA	0,35	477	0,9429	10459	10526	0,0050	0,9998
	TB	0,41	1037	0,9367	39171	39801	0,0023	0,9978
	TK	0,39	1290	0,8941	35069	35714	0,0039	0,9989
	TA	0,38	1033	0,9384	29224	29412	0,0027	0,9986
	WB	0,41	1417	0,9700	55750	56556	0,0021	0,9967
	LB	0,32	738	0,9145	11690	11765	0,0062	0,9998
CdSO ₄	IB	0,41	738	0,9887	29900	31250	0,0015	0,9894
	IA	0,36	538	0,9798	13100	13333	0,0028	0,9983
	TB	0,48	1113	0,9452	53200	55556	0,0048	0,9982
	TK	0,45	1280	0,9311	47100	47619	0,0084	0,9996
	TA	0,42	1131	0,9448	41100	41667	0,0033	0,9971
	WB	0,48	1417	0,9516	66500	66667	0,0045	0,9977
	LB	0,35	741	0,9203	13900	14085	0,0063	0,9995
ZnCl ₂	IB	0,43	584	0,9680	23600	26550	0,0014	0,9719
	IA	0,43	306	0,9818	12915	14493	0,0011	0,9769
	TB	0,39	998	0,9948	25600	27440	0,0031	0,9868
	TK	0,36	1283	0,9952	24900	25641	0,0039	0,9898
	TA	0,33	1148	0,9910	17540	17857	0,0042	0,9958
	WB	0,35	1410	0,9969	26000	27027	0,0041	0,9913
	LB	0,41	416	0,9934	13900	15385	0,0013	0,9752
ZnSO ₄	IB	0,45	620	0,9794	25580	27027	0,0023	0,9869
	IA	0,47	341	0,9812	17034	19231	0,0015	0,9883
	TB	0,44	1082	0,9741	32720	34483	0,0049	0,9967
	TK	0,40	1479	0,9551	31536	32258	0,0090	0,9994
	TA	0,33	1272	0,9900	19760	20408	0,0048	0,9955
	WB	0,41	1475	0,9815	33188	34483	0,0070	0,9979
	LB	0,40	558	0,9898	16151	17857	0,0016	0,9759
CuCl ₂	IB	0,27	3098	0,9311	30730	31250	0,0039	0,9753
	IA	0,35	816	0,9541	19670	21277	0,0010	0,9256
	TB	0,37	2463	0,9745	46530	47619	0,0055	0,9722
	TK	0,26	5534	0,9359	41310	41667	0,0157	0,9959
	TA	0,30	2639	0,9733	30758	31250	0,0072	0,9948
	WB	0,35	3186	0,9841	49251	49876	0,0076	0,9823
	LB	0,30	1381	0,9872	18493	19231	0,0030	0,9885

Izoterma Freundlicha					Izoterma Langmuira			
Kopalina	n	K _F	R ²	Maksymalna sorpcja do- świadczalna	Q	K _L	R ²	
				[mg/kg]	[mg/kg]	[dm ³ /kg]		
CuSO ₄	IB	0,29	3055	0,9470	35460	35714	0,0043	0,9726
	IA	0,36	921	0,9512	21660	22222	0,0019	0,9695
	TB	0,37	2827	0,9661	49280	50000	0,0075	0,9809
	TK	0,28	5468	0,8901	42640	43478	0,0221	0,9980
	TA	0,32	2643	0,9644	32060	32258	0,0086	0,9950
	WB	0,35	3650	0,9840	50840	51420	0,0106	0,9885
	LB	0,31	1465	0,9928	19620	20000	0,0040	0,9927
NiCl ₂	IB	0,45	331	0,9810	14480	16393	0,0013	0,9684
	IA	0,37	468	0,9047	13059	14925	0,0009	0,9270
	TB	0,43	1068	0,9694	27966	28571	0,0059	0,9982
	TK	0,37	1334	0,9936	25260	26316	0,0048	0,9920
	TA	0,38	1057	0,9880	21860	22727	0,0049	0,9945
	WB	0,43	1061	0,9903	29638	31250	0,0042	0,9914
	LB	0,39	530	0,9924	14027	14925	0,0023	0,9882
NiSO ₄	IB	0,43	623	0,9519	21650	24390	0,0017	0,9968
	IA	0,41	473	0,9819	16140	19231	0,0009	0,9798
	TB	0,34	2497	0,8115	35310	37037	0,0059	0,9983
	TK	0,40	1356	0,9664	32650	35714	0,0026	0,9961
	TA	0,35	1503	0,9307	24390	25641	0,0042	0,9992
	WB	0,43	1254	0,9804	37990	43478	0,0021	0,9869
	LB	0,40	584	0,9769	16433	18519	0,0014	0,9980
CrCl ₃	IB	0,16	13245	0,7300	37000	37037	0,1098	0,9988
	IA	0,17	7731	0,9684	29000	29412	0,0129	0,9904
	TB	0,19	12792	0,6927	39372	40000	0,2101	0,9995
	TK	0,23	23542	0,3427	48900	50000	3,3333	0,9999
	TA	0,19	6825	0,9767	29756	29912	0,0147	0,9912
	WB	0,32	1705	0,9630	20760	21739	0,0051	0,9911
	LB	0,29	491	0,9972	5536	5952	0,0021	0,9913
PbNO ₃	IB	0,20	10223	0,8994	72000	76923	0,0016	0,9934
	IA	0,31	1679	0,8288	33152	37037	0,0007	0,9844
	TB	0,27	10630	0,8669	95600	97556	0,1017	0,9981
	TK	0,23	15435	0,8646	95600	95909	0,0210	0,9994
	TA	0,26	10181	0,9055	87100	90909	0,0113	0,9997
	WB	0,28	11065	0,9803	105800	111111	0,0111	0,9993
	LB	0,16	6549	0,9259	26300	26316	0,0247	0,9999

Wyliczone z równania izotermi Langmuira, dla układu Me-Cl w warunkach statycznych, parametr K_L będący stałą, która wyraża zdolność do zatrzymywania przez kompleks sorpcyjny metali z roztworu był najwyższy dla jonów Cr(III), a najniższy dla jonów Cd(II).

Wyznaczone wartości parametrów izoterm sorpcji (Tab. 17) wykorzystano do oszacowania opóźnienia migracji jonów wybranych metali ciężkich w badanych kopalinach towarzyszących pokładom węgla brunatnych. Obliczenia przeprowadzono dla trzech stężeń równowagowych 0,5, 1 i 10 mg/dm³ metali przekraczających odpowiednio dla Cr(III), Cu(II) i Ni(II) – 50, 100 i 1000, Cd(II) – 500, 1000, 10000 oraz Zn(II) – 2- i 20-krotnie wartości graniczne dla I klasy wód podziemnych [132]. W obliczeniach stosowano porowatości efektywne n_e i gęstości objętościowe ρ_d zamieszczone w tabeli 2b. Otrzymane wartości opóźnień jonów metali przedstawiono w tabeli 18. Wartość współczynnika opóźnienia malała wraz ze wzrostem stężenia jonów metali.

Tabela 18. Wartości współczynników opóźnienia jonów wybranych metali ciężkich w badanych kopalinach

Współczynnik opóźnienia R						
Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira			
R	R	R	R	R	R	R
$C_{eq} = 0,5$ mg/dm ³	$C_{eq} = 1$ mg/dm ³	$C_{eq} = 10$ mg/dm ³	$C_{eq} = 0,5$ mg/dm ³	$C_{eq} = 1$ mg/dm ³	$C_{eq} = 10$ mg/dm ³	$C_{eq} = 10$ mg/dm ³
Torf „Bełchatów”			Torf „Bełchatów”			
CdCl ₂	3182	2114	544	3184	1184	180
CdSO ₄	3252	2268	686	3520	1519	498
ZnCl ₂	3104	2034	500	3162	1162	158
ZnSO ₄	3252	2206	608	3327	1326	312
CuCl ₂	7768	5020	1177	5521	2 520	495
CuSO ₄	8916	5762	1351	5751	2749	702
NiCl ₂	3233	2178	587	2336	1335	319
NiSO ₄	8041	5089	1114	2424	1423	402
CrCl ₃	22633	12644	1829	21283	11282	1270
PbNO ₃	35931	21664	4035	18855	17985	3824
Torf „Konin”			Torf „Konin”			
CdCl ₂	2811	1842	453	1196	195	189
CdSO ₄	2676	1828	516	1563	1561	522
ZnCl ₂	2854	1832	420	1739	339	134
ZnSO ₄	3200	2112	531	2404	1402	373
CuCl ₂	13189	7897	1438	4919	2912	801
CuSO ₄	12852	7803	1488	6331	3316	1102
NiCl ₂	2948	1905	447	2174	1173	166
NiSO ₄	2933	1936	487	2122	1122	119
CrCl ₃	2710	1406	1066	2083	1722	1505
PbNO ₃	37557	22024	3741	22836	22807	2368

Współczynnik opóźnienia R						
	Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira		
	R $C_{eq} = 0,5$ mg/dm ³	R $C_{eq} = 1$ mg/dm ³	R $C_{eq} = 10$ mg/dm ³	R $C_{eq} = 0,5$ mg/dm ³	R $C_{eq} = 1$ mg/dm ³	R $C_{eq} = 10$ mg/dm ³
Torf „Adamów”						
CdCl ₂	12974	8442	2026	10645	6 644	629
CdSO ₄	13822	9247	2433	11108	7106	1074
ZnCl ₂	14928	9383	2007	10602	6601	579
ZnSO ₄	16546	10400	2224	11774	7773	741
CuCl ₂	35039	21569	4304	11805	7 798	1690
CuSO ₄	34606	21 600	4514	12245	8235	2076
NiCl ₂	13274	8637	2073	11874	7872	836
NiSO ₄	19274	12284	2751	11837	7835	805
CrCl ₃	82511	46738	7 075	62110	42099	1915
PbNO ₃	138989	83219	15144	88000	77956	7229
Węgiel „Bełchatów”						
CdCl ₂	3369	2239	576	2186	1185	182
CdSO ₄	3209	2238	677	2473	1471	453
ZnCl ₂	3494	2227	499	2169	1169	163
ZnSO ₄	3506	2330	600	2367	1365	344
CuCl ₂	7896	5032	1127	4590	3588	550
CuSO ₄	9046	5765	1291	4848	2843	770
NiCl ₂	2488	1677	452	2197	1197	190
NiSO ₄	2 942	1982	534	2127	1127	124
CrCl ₃	4132	2597	556	2185	1185	176
PbNO ₃	28783	17474	3330	21845	11835	1670
Ksylit						
CdCl ₂	5075	3168	663	2311	1310	294
CdSO ₄	4993	3182	713	2376	1374	355
ZnCl ₂	2686	1785	460	1179	1078	178
ZnSO ₄	3631	2396	603	2112	1112	110
CuCl ₂	9631	5929	1184	4239	3238	232
CuSO ₄	10143	6287	1285	5337	2336	325
NiCl ₂	3470	2274	559	2139	1139	136
NiSO ₄	3801	2508	631	2100	1100	198
CrCl ₃	3645	2213	423	2062	1262	161
PbNO ₃	50314	28108	4064	42755	22722	2237
H „Bełchatów”						
CdCl ₂	41882	27252	6538	42890	26890	5883
CdSO ₄	43214	28709	7380	43745	29744	8721
ZnCl ₂	33714	22710	6113	31286	21285	5269
ZnSO ₄	35323	24127	6801	32288	22285	6239
CuCl ₂	199941	120545	22447	204656	124647	24490
CuSO ₄	194454	118874	23179	205922	125909	25690
NiCl ₂	18832	12863	3626	18733	12733	3724
NiSO ₄	35978	24236	6524	21432	14431	4409
CrCl ₃	922642	515428	74503	949873	542459	75359
PbNO ₃	692708	397857	63057	694481	394477	64414

Współczynnik opóźnienia R						
Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira			
	R $C_{eq} = 0,5$ mg/dm ³	R $C_{eq} = 1$ mg/dm ³	R $C_{eq} = 10$ mg/dm ³	R $C_{eq} = 0,5$ mg/dm ³	R $C_{eq} = 1$ mg/dm ³	R $C_{eq} = 10$ mg/dm ³
	II „Adamów”			II „Adamów”		
CdCl ₂	24546	15643	3503	21710	11706	3633
CdSO ₄	27458	17621	4037	21201	11799	4170
ZnCl ₂	14883	10026	2699	14466	10466	2461
ZnSO ₄	16148	11184	3301	16837	10837	3826
CuCl ₂	41938	26727	5984	20645	12645	3639
CuSO ₄	47037	30185	6916	21348	13347	4324
NiCl ₂	23721	15329	3594	12386	10386	2383
NiSO ₄	23335	15503	3986	14477	12476	3473
CrCl ₃	450274	253293	37466	412179	212101	10857
PbNO ₃	88759	55018	11234	62761	23761	2756

Spośród badanych kopalin najbardziej efektywne jako bariery były ility „Bełchatów” i „Adamów”. Spośród badanych torfów najwyższym współczynnikiem opóźnienia migracji charakteryzował się torf „Adamów”, mimo najniższych wartości PWK_r i pojemności sorpcyjnej w stosunku do badanych metali. Wysoka zawartość substancji mineralnych wywarła znaczny wpływ na jego właściwości fizyczne, w tym gęstość objętościową, wilgotność i porowatość efektywną, brane pod uwagę przy obliczaniu współczynnika opóźnienia.

Z badań tych wynika, że odwodnienie terenu oraz wzrost mineralizacji i zagęszczenia materii organicznej torfów zwiększają efektywność ich działania jako barier zatrzymujących zanieczyszczenia.

Wyliczony współczynnik opóźnienia dla poszczególnych metali wzrastał w szeregu:



16. Wyznaczenie czasu ekranowania warstwy torfu w składowisku odpadów

Według obecnego stanu wiedzy, prawie wszystkie odpady przemysłowe, w przypadku nieodpowiedniego składowania i zagospodarowywania, wykazują ujemne oddziaływanie na środowisko. Stwierdzono, że potencjalne zagrożenie środowiska przez wiele rodzajów odpadów wzrasta w funkcji czasu w następstwie przemian geochemicznych, pod wpływem ekspozycji ich na warunki atmosferyczne. Analiza wyników badań długoterminowego oddziaływania odpadów powęglowych i z elektrowni deponowanych na składowiskach wykazała wysokie stężenie jonów metali ciężkich w roztworach wypełniających ich pory [87].

Przeprowadzono obliczenia prędkości i czasu przesączania pionowego przez warstwę popiołów bez produktów odsiarczania z Elektrowni Rybnik deponowanych na składowisku Przezchlebie koło Gliwic (woj. śląskie) oraz grubości warstwy ekranu ochronnego wykonanego z torfu. Składowisko to jest zlokalizowane w wyrobisku popiaskowym o powierzchni ogólnej 53 ha i miąższości odpadów 25–30 m. Zostało uformowane w latach 1979–1990 metodą hydrozwałowania. W 1991 r. składowisko zostało zamknięte. Obliczenia przeprowadzono dla jonu Zn(II) dominującego w roztworach porowych popiołów deponowanych na składowisku. Maksymalne stężenie jonów Zn(II) w roztworach wypełniających pory deponowanych popiołów wynosiło 279,2 mg/dm³, przy całkowitej ich zawartości równej 280 mg/kg.

Do wyznaczania średniej „rzeczywistej” prędkości przesączania pionowego przez strefę aeracji stosuje się wzory: Witzaka i Żurek [178], Bindemana oraz zmodyfikowany Bindemana [97]. Różnice między wzorami wyrażają się przede wszystkim tym, że wzory Bindemana uwzględniają współczynnik filtracji. Do poniższych obliczeń zastosowano wzór Bindemana i zmodyfikowany wzór Bindemana.

Ocena prędkości i czasu przesączania wg wzoru Bindemana:

$$U_a = \frac{1}{n_a} \sqrt[3]{\omega^2 k} \quad \text{ i } \quad t = \frac{m_a n_a}{\sqrt[3]{\omega^2 k}} \quad (17.1.)$$

gdzie:

U_a – „rzeczywista” średnia prędkość przesączania pionowego przez strefę aeracji [m/d],

- t_a – czas przesączania pionowego przez strefę aeracji [d],
- n_a – porowatość aktywna (efektywna) [-],
- ω – roczna infiltracja efektywna ($\omega = P w$) [m/d],
- P – wysokość opadów [m/d],
- w – wskaźnik opadów [-],
- k – współczynnik pionowej filtracji strefy aeracji [m/d],
- m_a – miąższość strefy aeracji [m].

Przyjmując, że przeciętne opady na obszarze lokalizacji składowiska wynoszą około 700 mm/a = 0,7 m/a, $m_a = 30$ m, $w = 0,15$, $n_e = 0,25$, k dla popiołów niezagęszczonych $2,34 \cdot 10^{-3}$ cm/s = 2,022 m/d to prędkość przesączania pionowego przez strefę aeracji wykonaną z popiołów lotnych jest równa 0,02177 m/d, a czas przesączania pionowego przez tę warstwę wynosi 4 lata. Natomiast dla popiołów zagęszczonych, dla których współczynnik filtracji $k = 8,58 \cdot 10^{-5}$ cm/s = 0,07413 m/d prędkość przesączania pionowego jest równa 0,0073 m/d, a czas przesączania wynosi 11 lat.

Przy prędkości przesączania pionowego równej 0,02177 m/d, zakładając stałą intensywność ługowania metali zawartych w odpadach cynk będzie ługowany przez 14 lat, natomiast przy prędkości równej 0,0073 m/d będzie on ługowany w ciągu 41 lat.

Ocena prędkości i czasu przesączania zmodyfikowanym wzorem Bindemana:

$$U_a = \frac{1}{w_0} \sqrt[3]{\omega^2 k} \quad \text{ i } \quad t = \frac{m_a w_0}{\sqrt[3]{\omega^2 k}} \quad (17.2.)$$

gdzie:

- U_a – „rzeczywista” średnia prędkość przesączania pionowego przez strefę aeracji [m/d],
- t_a – czas przesączania pionowego przez strefę aeracji [d],
- w_0 – wilgotność objętościowa [-],
- ω – roczna infiltracja efektywna ($\omega = P w$) [m/d],
- P – wysokość opadów [m/d],
- w – wskaźnik opadów [-],
- k – współczynnik pionowej filtracji strefy aeracji [m/d],
- m_a – miąższość strefy aeracji [m].

Przyjmując również, że przeciętne opady na obszarze lokalizacji składowiska wynoszą około 700 mm/a = 0,7 m/a, $m = 30$ m, $w = 0,15$, $w_0 = 0,23$, k dla popiołów niezagęszczonych $2,34 \cdot 10^{-3}$ cm/s = 2,022 m/d, to dla popiołów niezagęszczonych prędkość przesączania pionowego przez 30 m warstwę aeracji jest równa 0,0239 m/d, a czas przesączania pionowego przez tę warstwę wynosi 3,5 roku. Natomiast dla popiołów zagęszczonych ($k = 8,58 \cdot 10^{-5}$ cm/s = 0,07413 m/d) prędkość przesączania pionowego jest równa 0,0079 m/d, a czas wynosi 10,5 roku.

Przy prędkości równej 0,0239 m/d zakładając stałą intensywność ługowania metali zawarty w odpadach cynk będzie ługowany przez 12,5 roku, natomiast przy infiltracji równej 0,0079 m/d będzie on ługowany w ciągu 38 lat.

Wyniki laboratoryjnych badań porównawczych sorpcji w warunkach dynamicznych i statycznych pokazują, że 40% pojemności sorpcyjnej w stosunku do jonów metali to sorpcja w fazie pełnej, kiedy jony wiązane są całkowicie [89, 164, 165]. Przyjmując to założenie oszacowano dla przypadku najmniej korzystnego, tj. sorpcji jonów $Zn(II)$ z roztworów binarnych $S = 22231$ mg/kg, grubość warstwy ekranującej składowisko. Stwierdzono, że skuteczną ochronę dla składowiska zapewni bariera wykonana z torfu olesowego TB o grubości 1 m.

Przy wykonywaniu barier z materiałów o niskiej gęstości właściwej należy brać pod uwagę możliwość wynoszenia z niej cząstek przez strumień wód, co w znacznym stopniu może zmniejszyć skuteczność ochrony wód wokół składowiska. Skuteczność bariery może ulec zmniejszeniu również w wyniku utleniania materii organicznej w przypadku zastosowania do jej budowy biolitów, a także w wyniku zmniejszenia porowatości na skutek wytrącania nierozpuszczalnych lub trudno rozpuszczalnych produktów w reakcjach towarzyszących sorpcji metali.

17. Wnioski

Podsumowując wyniki przeprowadzonych badań sorpcji jonów Cr(III), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II) i Pb(II) przez kompleks sorpcyjny wybranych biolitów (torfy niskie, węgiel brunatny i ksylyt) oraz ilów neogeńskich stwierdzono, że:

1. Wysoka pojemność sorpcyjna badanych kopalin towarzyszących pokładom węgla brunatnych i niska ich cena powodują, że mogą być brane pod uwagę jako ekonomiczne i skuteczne sorbenty używane w oczyszczaniu wód i ścieków.
2. Wysoka podatność na ługowanie jonów Cd(II), Zn(II) i Ni(II) a także Pb(II) jest bardzo korzystna przy użyciu badanych kopalin jako filtrów do oczyszczania ścieków. Pozwala na kilkukrotne użycie sorbentu w cyklu sorpcja – desorpcja kwasem – przemycie – ponowna sorpcja. Natomiast bardzo silne wiązanie jonów Cr(III) z kompleksem sorpcyjnym biolitów w wyniku sorpcji specyficznej powoduje, że po wyczerpaniu się ich pojemności sorpcyjnej powinny być unieszkodliwiane termicznie.
3. Wyniki badań współczynnika filtracji dla badanych próbek kopalin wskazują, że analizowane iły neogeńskie posiadają właściwości izolujące i mogą stanowić skuteczną barierę dla infiltrującego przesiąkania wód przez strefę aeracji składowiska.
4. Badane torfy i węgiel brunatny charakteryzowały się wysoką przepuszczalnością, brakiem właściwości izolujących, co oznacza, że mogą one być wykorzystane również jako przepuszczalne bariery reaktywne w remediacji zanieczyszczonych wód podziemnych.
5. W przypadku wykorzystania badanych torfów i węgla brunatnego jako przepuszczalnych barier reaktywnych, silne wiązanie jonów Cr(III), a także Cu(II) jest bardzo korzystne. Sorpcja specyficzna Cr(III) przez kompleks sorpcyjny materii organicznej, a także amorficzne tlenki żelaza, powoduje ich nierozpuszczalność, immobilizację i obniżenie reaktywności.
6. Natomiast wiązanie jonów Cd(II), Ni(II) i Zn(II) na pozycjach wymiennych kompleksu sorpcyjnego wpłynęło na wysoką podatność tych jonów do uwalniania, co ogranicza zastosowanie substancji organicznej w remediacji kwaśnych wód podziemnych, skutecznej w odniesieniu do innych metali. Wykonanie bariery mieszanej torfu z węglanem wapnia, np. w postaci kredy jeziornej, zwiększającej pojemność buforową powinno ograniczyć wymywanie jonów Cd(II). Wymaga to jednak przeprowadzenia badań laboratoryjnych.

7. Wzrost mineralizacji i zagęszczenia materii organicznej torfów w wyniku odwodnienia terenu powoduje wzrost współczynnika opóźnienia i efektywności ich działania jako barier zatrzymujących zanieczyszczenia.
8. Oszacowana grubość warstwy ekranującej składowisko Przezchlebie wykonana z torfu olesowego wynosiła 1 m.

18. Literatura

- [1] Agbenin J.O., A.O. Latifatu: *Competitive adsorption of copper and zinc by a Bt horizon of a savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter*, Geoderma, **119**, 85–95 (2004).
- [2] Antoniadis V., C.D. Tsadilas: *Sorption of cadmium, nickel, and zinc in mono- and multimetal systems*, Applied Geochemistry, **22**, 2375–2380 (2007).
- [3] Allen J.: *Types of adsorbent materials*, [in:] M. Brady, G. McKay (Eds.), Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters, CRC Press, Boca Raton, 1996, pp. 59–97.
- [4] Allen S.J., P. Brown, G. McKay, O. Flynn: *An evaluation of single resistance transfer models in the sorption of metal ions by peat*, J. Chem. Tech. Biotenol., **54**, 271–276 (1992).
- [5] Aloway B.J.: *Heavy metals in soils*, Blackie Ac&Prof., Chapman & Hall, Glasgow 1995.
- [6] Babel S., T.A. Kurniawan: *Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review*, Journal of Hazardous Materials, B97, 219–243 (2003).
- [7] Badura L.: *Chrom w środowisku i jego oddziaływanie na organizmy żywe*, [w:] A. Kabata-Pendias (red.), Chrom, nikiel i glin w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne, Zeszyty Naukowe Komitetu Naukowego PAN Człowiek i Środowisko, 5, 89–93 (1993).
- [8] Baeyens B., M.H. Brandbury: *A mechanistic description of Ni and Zn sorption on montmorillonite, Part I, Titration and sorption measurements*, J. Contam. Hydrol., **27**, 199 (1997).
- [9] Bailey S.E., T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian: *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*, Wat. Res., **33**(11), 2469–2479 (1999).
- [10] Ball J.W., J.A. Izicki: *Occurrence of hexavalent chromium in ground water in the western Mojave desert, California*, Applied Geochemistry, **19**, 1123–1135 (2004).
- [11] Bednarek R., H. Dziadowiec, U. Pokojka, Z. Prusinkiewicz: *Badania ekologiczno-gleboznawcze*, PWN, Warszawa 2004.
- [12] Bencheikh-Lehocine M.: *Zinc removal using peat adsorption*, Environmental Technology Letters, **10**, 101–108 (1989).
- [13] Boekhold A.E., E.J.M. Temminghoff, S.E.A.T.M. van der Zee: *Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid sandy soil*, J. Soil Sci., **44**, 65–96 (1993).
- [14] Bordenave M.L.: *Applied petroleum geochemistry*, Editions Technip, Paris 1993.
- [15] Bourg A.C.M.: *Metals in aquatic and terrestrial systems: sorption, speciation and mobilization*, [in:] W. Salomons, U. Forstner (Eds.), Chemistry and Biology of Solid Waste, Dredged Material and Mine Tailings, Springer-Verlag 1988.
- [16] Boyd S.A., L.E. Sommers, D.W. Nelson, D.X. West: *The mechanism of copper(II) binding by humic acid: an electron spin resonance, study of a copper(II)-humic acid complex and some adducts with nitrogen donors*, Soil Sci. Am. J., **45**, 745–749 (1981).
- [17] Breck D.W.: *Zeolite molecular sieves*, Wiley, New York 1974.
- [18] Cadena F., R. Rizvi, R.W. Peters: *Feasibility studies for the removal of heavy metals from solution using tailored bentonite*, [in:] Hazardous and Industrial Waste, Proceedings of the Twenty-Second Mid-Atlantic Industrial Waste Conference, Drexel University, 1990, pp. 77–94.
- [19] Carapeto C., D. Purchase: *Use of sequential extraction procedures for the analysis of cadmium and sediment samples from a constructed wetland*, Bul. Environ. Contam. Toxicol., **64**, 5D-58 2000.

- [20] Chaney R.L., P.T. Heendemann: *Use of peat moss column to remove cadmium from waste-waters*, J. Water Pollut. Control Fed., 51, 243–252 (1979).
- [21] Chang C.M., M.K. Wang, T.W. Chang, C. Lin, Y.R. Chen: *Transport modelling of copper and cadmium with linear and non linear retardation factors*, Chemosphere, 43, 1133–1139 (2001).
- [22] Chen X.-H., T. Gosset, D.R. Thevenot: *Batch copper ion binding and exchange properties of peat*, Wat. Res., 24(12), 1463–1471 (1990).
- [23] Christensen T.H.: *Cadmium soil sorption at low concentration, V Evidence of competition by other heavy metals*, Water, Air Soil Pollut., 34, 3, 293–303 (1987).
- [24] Christensen T.H., P. Kjeldsen, P.L. Bjerg, D.L. Jensen, J.B. Christensen, A. Baun, H. Albrechtsen, G. Heron: *Biogeochemistry of landfill leachate plumes*, Applied Geochemistry, 659–718 (2001).
- [25] Chudek M., S. Janiczek, F. Plewa: *Materiały w budownictwie geotechnicznym, T. I, Materiały w budownictwie podziemnym*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2001.
- [26] Cotton F.A., G. Wilkinson, P.L. Gaus: *Chemia nieorganiczna, Podstawy*, PWN, Warszawa 1995.
- [27] Coupal B., J.M. Lalancette: *The treatment of waste waters with peat moss*, Wat. Res., 10(12), 1071–1076 (1976).
- [28] Czyżyk F.: *Przydatność gleb torfowych do oczyszczania ścieków*, [w:] Torfoznawstwo w badaniach naukowych i praktyce, Wydawnictwo IMUZ, 1995.
- [29] Dąbrowska L., J.M. Łączny: *Wspólne składowanie odpadów powęglowych i mieszaniny popiołowo-wodnej dla zmniejszenia zagrożenia wód podziemnych*, [w:] Współczesne Problemy Hydrogeologii, T. VIII, s. 209–213, Wydawnictwo WIND, Poznań – Kiekrz 1997.
- [30] Deng B., A.T. Stone: *Surface catalyzed chromium(VI) reduction: the TiO₂-mandelic acid system*, Environ. Sci. Technol., 30, 463–472 (1996).
- [31] Directive 2006/118/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration.
- [32] Directive DWD: Council directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption, O.J. L 330/32, 1998.
- [33] Donisa C., R. Mocanu, E. Steinnes: *Distribution of some major and minor elements between fulvic and humic acid fractions in natural soils*, Geoderma, 111, 75–84 (2003).
- [34] Drozd J., M. Licznar, S.E. Licznar, J. Weber: *Gleboznawstwo z elementami mineralogii i petrografii*, Wydawnictwo AR we Wrocławiu, 1998.
- [35] Dudka S., M. Piotrowska, A. Chłopecka: *Formy chromu i niklu w glebach, Chrom, nikiel i glin w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne*, Ossolineum, 1993, s. 15–22.
- [36] Echeverria J.C., M.T. Morera, C. Mazkarian, J.J. Garrido: *Competitive sorption of heavy metals by soils: isotherms and fractional factorial experiments*, Environ. Pollut., 101, 275–284, (1998).
- [37] Egirani D.E., A.R. Baker, J.E. Andrews: *Copper and zinc removal from aqueous solution by mixed mineral systems, II, The role of solution composition and aging*, J. Colloid and Interface Science, 291, 326–333 (2005).
- [38] Franus M., W. Franus, A. Derkowski, L. Gazda, Z. Krzowski, R. Wójcik: *Właściwości sorpcyjne minerałów ilastych wydzielonych z trzeciorzędowych osadów piaszczystych*, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, vol. 33, 2005, 973–981.
- [39] Gabzdyl W.: *Geologia złóż*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999.
- [40] Gabzdyl W., B. Hanak: *Surowce mineralne Górnośląskiego Zagłębia Węglowego i obszarów przyległych*, Przegląd Geologiczny, 59, 9, 726–733 (2005).
- [41] Gawlik J.: *Wpływ głębokiego i długotrwałego odwodnienia gleb hydrogenicznych na ich właściwości fizyczno-wodne*, Wiad. Inst. Meli. i Użytków Ziel., XVIII, 2, 9–28 (1994).
- [42] Gąszczyk R., P. Muszyński, T. Paszko: *Wpływ metali ciężkich na sorpcje kadmu w glebach mineralnych, Kadm w środowisku-problemy ekologiczne i metodyczne*, Zeszyty Naukowe Komitetu Naukowego PAN Człowiek i Środowisko, 26, 93–99 (2000).

- [43] Gibson M.J., J.G. Farmer: *Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals on urban soils*, Environ Pollut., Ser. B, 11, 117–135 (1986).
- [44] Gliński J.: *Chemiczne i fizykochemiczne właściwości gleb*, [w:] S. Zawadzki (red.), Gleboznawstwo, PWRiL, Warszawa 1999, s. 183–236.
- [45] Gomes P.C., M.P.F. Fontes, A.G. da Silva, E. des Mendonca, A.R. Netto: *Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils*, Soil Sci. Soc. Am. J., **65**, 1115–1121 (2001).
- [46] Gossett T.: *Batch metal removal by peat: kinetics and thermodynamics*, Wat. Res., **20**, 21–26 (1986).
- [47] Grassi M.T., B. Shi, H.E. Allen: *Partition of copper between dissolved and particulate phase using aluminium oxide as an aquatic model phase: effect of pH, solids and organic matter*, J. Braz. Chem. Soc., **11**, 5, 10–15 (2000).
- [48] Gruszczyński T., J.J. Małecki: *Wpływ zanieczyszczeń organicznych na migrację metali ciężkich w odciekach ze składowiska odpadów komunalnych w Otwocku*, Współczesne Problemy Hydrogeologii, Toruń 2005, T. XII, 233–239 (2005).
- [49] Grzeszczyk R., G. Jachna-Filipcuk: *Wykorzystanie kopalin towarzyszących w KWB „Adamów”*, Górnictwo Odkrywkowe, XLI, 1, 11–17 (1999).
- [50] Haładus A., R. Kulma: *Warunki formowania jakości wody w zbiorniku Piaseczno koło Tarnobrzega w czasie likwidacji wyrobiska poeksploatacyjnego siarki*, Gospodarka surowcami mineralnymi, 17, 2, 105–123, Wydawnictwo IGSMiE PAN Kraków, 2001.
- [51] Hay R.W.: *Bio-inorganic chemistry*, Ellis Horwood Ltd. England 1990.
- [52] Heavey M.: *Low-cost treatment of landfill leachate using peat*, Waste Management, **23**, 447–454 (2003).
- [53] Herzig J., J. Szczepańska: *Zastosowanie metody flow-pump do badań współczynnika filtracji w gruntach słabo przepuszczalnych*, Współczesne Problemy Hydrogeologii, T. VII, cz. 2, Kraków-Krynica 1995.
- [54] Hildebrand E.E., W.E. Blum: *Lead fixation by clay minerals*, Naturwissenschaften, **64**, 169–176 (1974).
- [55] Ho Y.S., G. McKay: *The kinetics of sorption of divalent metal ions onto Sphagnum moss peat*, Wat. Res., **34**(2), 735–742 (2000).
- [56] Ho Y.S., J.F. Porter, G. McKey: *Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems*, Water, Air and Soil Pollut., 141, 1–33 (2002).
- [57] <http://ec.europa.eu.environment/waste>.
- [58] http://www.pgi.gov.pl/surowce_mineralne.htm.
- [59] Hulanicki A.: *Specjacja w wodach i osadach dennych – tematyka zbieżna, czy rozbieżna?* [w:] J. Siepak (red.), Analiza specjacyjna metali w próbkach wód i osadów dennych, UAM, Poznań 1998, s. 7–18.
- [60] Ikhsan J., J.D. Wells, B.B. Johnson, M.J. Angove: *Surface complexation modelling of the sorption of Zn(II) by montmorillonite*, Colloids and Surfaces A, Physicochem. Eng. Aspects, 252, 33–41 (2005).
- [61] Ilnicki P.: *Torfowiska i torf*, Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Poznaniu 2002.
- [62] Jachna-Filipcuk G., S. Mazurek, M. Widera: *Wykorzystanie kopalin towarzyszących w KWB „Konin” S.A. i KWB „Adamów” S.A.*, Górnictwo Odkrywkowe, **43**, 2-3, 107–121 (2001).
- [63] Jackson M.L.: *Soil Chemical Analysis*, Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, New York 1958.
- [64] Jackson M.L., C.H. Lim, L.W. Zelazny: *Oxides, hydroxides and aluminosilicates*, [in:] A. Klute (Ed.), Methods of soil Analysis, Part 1 (2nd Ed., Agromomy No. 9), Am. Soc. Agron., Madison, WI, 118–134 (1986).
- [65] Japony Y.: *The solid – solution equilibration of lead and cadmium in polluted soils*, E. J. Soil Sci., **45**, 59–70 (1994).
- [66] Jenne E.A.: *Adsorption of metals by geomedial, variablies, mechanisms and model applications*, Academic Press, London 1998, 1–251.

- [67] Jończyk W.: *Złoże węgla brunatnego „Belchatów” – Pole Szczerców – szanse zagospodarowania kopalin towarzyszących*, *Górnictwo Odkrywkowe*, **39**, 1-2, 48–55 (1997).
- [68] Jończyk W., A. Skórzak: *Złoże węgla brunatnego „Belchatów” – porównanie występowania kopalin towarzyszących w Polu Belchatów i w Polu Szczerców*, *Górnictwo Odkrywkowe*, XLIII, 2-3, 38–49 2001.
- [69] Kabata-Pendias A.: *Biogeochemia chromu, niklu i glinu*, [w:] A. Kabata-Pendias (red.), *Chrom, nikiel, glin – problemy ekologiczne i metodyczne*, *Zeszyty Naukowe Komitetu Naukowego PAN Człowiek i Środowisko*, 5, 15–22 (1993).
- [70] Kabata-Pendias A.: *Biogeochemia cynku*, [w:] A. Kabata-Pendias (red.), *Cynk w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne*, *Zeszyty Naukowe Komitetu Naukowego PAN Człowiek i Środowisko*, 33, 11–18 (2002).
- [71] Kabata-Pendias A.: *Biogeochemia kadmu*, [w:] A. Kabata-Pendias (red.), *Kadm w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne*, *Zeszyty Naukowe Komitetu Naukowego PAN Człowiek i Środowisko*, 5, 17–24 (2000).
- [72] Kabata-Pendias A.: *Biogeochemia ołowiu*, [w:] A. Kabata-Pendias (red.), *Ołów w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne*, *Zeszyty Naukowe Komitetu Naukowego PAN Człowiek i Środowisko*, 21, 19–24 (1998).
- [73] Kabata-Pendias A., H. Pendias: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN, Warszawa 1999.
- [74] Kaczyński R., B. Grabowska-Olszewska: *Soil mechanics of the potentially expensive clays in Poland*, *Applied Clay Science*, **11**, 337–355 (1997).
- [75] Karvelas M., A. Katsojiannis, C. Saara: *Occurrence and fate of heavy metals in the waste-water treatment process*, *Chemosphere*, **53**, 1201–1210 (2003).
- [76] Kasztelewicz Z.: *Polskie górnictwo węgla brunatnego*, Związek pracodawców „Porozumienie Producentów Węgla Brunatnego” w Belchatowie, Redakcja „Górnictwa Odkrywkowego”, Belchatów – Wrocław 2004.
- [77] Kersten M., U. Förstner: *Assessment of metal mobility in dredged material and mine waste by pore water chemistry and solid speciation*, [in:] W. Salomons, U. Förstner (Eds.), *Chemistry and Biology of Solid Waste, Dredged Material and Mine Tailings*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1988, pp. 214–237.
- [78] Kerster M., U. Forstner: *Speciation of trace elements in sediments and combustion waste*, [in:] A.M. Ure, C.M. Davidson (Eds.), *Chemical Speciation in the Environment*, Chapman & Hall, London 1995, pp. 234–275.
- [79] Khan S.A., M.A. Rehman, M.A. Khan: *Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver(I) on bentonite*, *Waste Manage*, **15**, 271–282 (1995).
- [80] Killops S., V. Kilops: *An introduction to organic geochemistry*, J. Wiley and Sons Inc., New York 1993.
- [81] Kim J.D., J.B. Dixon: *Oxidation and fate of chromium in soil*, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **48**, 483–490 (2002).
- [82] Konstantynowicz E.: *Geologia złóż kopalin*, Skrypty Uniwersytetu Śląskiego, nr 496, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 1994.
- [83] Kotas J., Z. Stasicka: *Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation*, *Environmental Pollution*, **107**, 263–283 (2000).
- [84] Kowalski Z.: *Technologie związków chromu*, Wydawnictwo PK, Kraków 2002.
- [85] Kozera-Sucharda B., B. Gworek: *Sorption and desorption of copper and cadmium by natural and synthetic zeolites related to the pH of the polymetalic solution*, *Acta Agrophysica*, **51**, 237–242 2001.
- [86] Kuczewski: *Skuteczność oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych na biologicznych ociekowych złożach torfowych*, *Zeszyty naukowe AR we Wrocławiu, Rozprawa habilitacyjna* nr 92, 1991.
- [87] Kyzioł J.: *Długoterminowa ocena wpływu na środowisko glebowo-gruntowo-wodne zastoso-*

- ciępowodziowych i w budownictwie drogowym) na terenach objętych powodzią, 1999–2001, grant KBN 3T09C04716, 2001*
- [88] Kyzioł J.: *Minerały ilaste jako sorbenty metali ciężkich*, Prace i Studia 43, Wrocław – Warszawa – Kraków, Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, 1994.
 - [89] Kyzioł J.: *Sorpcja i siła wiązania wybranych jonów metali ciężkich z substancją organiczną (na przykładzie torfów)*, Wydawnictwa IPIŚ PAN, 2002.
 - [90] Kyzioł J., I. Twardowska, L. Kukułka: *Możliwość zastosowania torfów jako reaktywnych barier przepuszczalnych w remediacji wód podziemnych*, Zeszyty UMK, Współczesne Problemy Hydrogeologii, XII, 431–437, Toruń 2005.
 - [91] Kyzioł J., I. Twardowska, L. Kukułka: *Usuwanie jonów kadmu ze ścieków przemysłowych przy wykorzystaniu sorbentów organicznych*, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, **32**, 793–798 (2005).
 - [92] Kyzioł J., I. Twardowska, Ph. Schmitt-Kopplin: *The role of humic substances in chromium sorption onto natural organic matter (peat)*, Chemosphere, **63**, 1974–1982 (2006).
 - [93] Lead J.R., J. Hamilton-Taylor, N. Hesketh, M.N. Jones, A.E. Wijkenson, E. Tipping: *A comparative study of proton and alkaline earth metal binding by humic substances*, Analytica Chimica Acta, **294**, 319–327 (1994).
 - [94] Lee C.K., K.S. Low: *Removal of copper from solution using moss*, Environ. Tech. Lett., **10**(4), 395–404 (1989).
 - [95] Lide D.R. (Ed.): *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press Inc., 1994.
 - [96] Lutyński A., T. Suponik: *Zastosowanie barier z węgla aktywnego do ochrony wód podziemnych przed odciekami ze składowisk odpadów przemysłowych*, Ochrona Środowiska, **26**, 4, 37–40 (2004).
 - [97] Macioszczyk T.: *Czas przeziąkania pionowego jako wskaźnik stopnia ekranowania warstw wodonośnych*, Przegląd Geologiczny, **47**(8), 731–736 1999
 - [98] Macioszczyk A., D. Dobrzański: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
 - [99] Majer E.: *Zastosowanie ilów beidellitowych z nadkładu w KWB „Bełchatów” S.A. jako materiału do budowy składowisk odpadów*, Górnictwo Odkrywkowe, **45**, 6, 56–61 (2003).
 - [100] Małecki J., M. Nawalany, S. Witczak, T. Gruszczyński: *Wyznaczanie parametrów migracji zanieczyszczeń w ośrodku porowatym dla potrzeb badań hydrogeologicznych i ochrony środowiska*, Uniwersytet Warszawski, Warszawa 2006.
 - [101] Marciniak H., R. Diduszko: *Program komputerowy XRayan*, 1994.
 - [102] McBride M.B.: *Chemisorption and precipitation reactions*, [in:] M.E. Sumner (Ed.), *Handbook of soil sciences*, CRC Press, New York 2000, pp. B65–302.
 - [103] McBride M.B.: *Environmental chemistry of soils*, Oxford University press, N. York 1994.
 - [104] McKay G.: *Use of adsorbents for removal of pollutants from wastewaters*, CRC Press, 1–185, Florida 1996.
 - [105] McKay G., J.F. Porter: *Equilibrium parameters for the sorption of copper, cadmium, and zinc ions onto peat*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, **69**, 309–320 (1997).
 - [106] Mozgawa W., T. Bajda: *Spectroscopic study of heavy metals sorption on clinoptilolite*, Phys. Chem. Minerals, **31**, 706–713 (2005).
 - [107] Myślińska E.: *Grunty organiczne i laboratoryjne metody ich badania*, PWN, Warszawa 2001.
 - [108] Naftz D.L., S.J. Morrison, J.A. Davis, Ch.C. Fuller: *Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers*, Elsevier Science, 2002.
 - [109] Ney R. (red.): *Surowce mineralne Polski, Surowce ilaste*, Wydawnictwo Instytutu GSMiE PAN, Kraków 2004.
 - [110] Ochrona Środowiska 2006, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa.
 - [111] Ong H.L., Swanson V.E.: *Adsorption of copper by peat, lignit and bituminous coal*, Econ. Geol., **61**, 122–126 (1966).

- [112] Osmęda-Ernst E., S. Witeczak: *Niektóre problemy związane z laboratoryjnymi badaniami parametrów migracji metali ciężkich w wodach podziemnych*, Sozologia i Sozotechnika, 31, Zeszyty Naukowe AGH, Kraków 1991, ss. 9–28.
- [113] Ostrowska A., S. Gawliński, Z. Szczubiałka: *Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin*, Katalog, IOS, Warszawa 1991.
- [114] Ościk J.: *Adsorpcja*, PWN, Warszawa 1983.
- [115] Pazdro Z.: *Hydrogeologia ogólna*, Wydawnictwa Geologiczne, 1983.
- [116] Pazdro Z., B. Kozerski: *Hydrogeologia ogólna*, Wydawnictwa Geologiczne, 1993.
- [117] Perić J., M. Trago, N. Vukojević Medvidović: *Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite – a comparison of adsorption isotherms*, Wat. Res., **38**, 1893–1899 (2004).
- [118] Pettine M., M. D'Ottone, L. Campanella, F.J. Millero, R. Passino: *The reduction of chromium(VI) by iron (II) in aqueous solutions*, Geochim Cosmochim. Acta, **62**, 1509–1519 (1998).
- [119] PN-EN 12457-4:2006: *Charakteryzowanie odpadów – Wymywanie – Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów*.
- [120] PN-G-04526:1985: *Węgiel kamienny i brunatny – Oznaczanie zawartości dwutlenku węgla w węglanach metodą grawimetryczną*.
- [121] PN-G-04582:1997: *Węgiel kamienny i brunatny – Oznaczanie zawartości siarki siarczanej(VI) i pirytowej*.
- [122] Polański A.: *Podstawy geochemii*, PG, Warszawa 1988.
- [123] Pratt P.F., Chang A.C., Martin J.P.: *Removal of biological and chemical contaminants by soil system in association with ground water recharge by spreading or injection of treated municipal waste water*, Summary, Task IV Preliminary working paper I–XIII, 1975.
- [124] Ramowa Dyrektywa Wodna – Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej.
- [125] Rapin F., A. Tessier, P.G.C. Cambell, R. Carigan: *Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure*, Environ. Sci. Technol., **20**(8), 836–840 (1986).
- [126] Ratajczak T.: *Gospodarka surowcami mineralnymi*, T. 20, zeszyt specjalny 2, Wydawnictwo IGSMiE PAN, 2004.
- [127] Ratajczak T., J. Skoczylas: *Polskie darniowe rudy żelaza*, Wydawnictwo IGSMiE PAN, 1999.
- [128] Ringqvist L., I. Oborn: *Copper and zinc adsorption onto poorly humified Sphagnum and Carex peat*, Wat. Res., **36**, 2233–2242 (2002).
- [129] Rosik-Dulewska Cz., K. Głowala, U. Karwaczyńska, E. Szydło: *The mobility of chosen pollutants from ash-sludge mixtures*, Pol. J. Environ. Stud., **15**(6), 895–904 (2006).
- [130] Ross G.J., C. Wang: *Extractable Al, Fe, Mn and Si*, [in:] M.R. Carter (Ed.), Soil sampling and methods of analysis, Canadian Society of Soil Science, Levis Publishers, Boca Raton, FL, 1993, pp. 239–246.
- [131] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 marca 2003 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących lokalizacji, budowy, eksploatacji i zamknięcia, jakim powinny odpowiadać poszczególne typy składowisk odpadów (Dz. U. Nr 61, poz. 549 z dnia 10 kwietnia 2003 r.).
- [132] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód (Dz. U. Nr 32, poz. 284 z dnia 1 marca 2004 r.).
- [133] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 10 listopada 2005 r. w sprawie wykazu substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej (Dz. U. Nr 233, poz. 1987 z dnia 30 listopada 2005 r.).
- [134] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji

- szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. Nr 137, poz. 984, z dnia 31 lipca 2006 r.).
- [135] Saha U.K., S. Taniguchi, K. Sakurai: *Simultaneous adsorption of cadmium, zinc and lead on hydroxyaluminum and hydroxy aluminosilicate – montmorillonite complexes*, Soil Sci. Soc. Am. J., **66**, 117–128 (2002).
 - [136] Sahuquillo A., J.F. Lopez-Sanchez, R. Rubio, G. Rauret, R.P. Thomas, C.M. Davidson, A.M. Ure: *Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure*, Analytica Chimica Acta, **382**, 317–327 (1999).
 - [137] Salomons W., U. Forstner: *Chemistry and Biology of Solid Waste*, Springer-Verlag, 1988.
 - [138] Sapek B.: *Pomiar sorpcji miedzi jako test oceny pojemności sorpcyjnej utworów organicznych*, Roczniki Gleboznawcze, T. XXXVIII, Nr 2-3, 343–349 (1982).
 - [139] Sedlak D.L., P.G. Can: *Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron*, Geochim Cosmochim Acta, **61**, 2185–2192 (1997).
 - [140] Seńczuk W.: *Toksykologia*, PZWL, Warszawa 1990.
 - [141] Sergeev V.I., T.G. Shimko, M.L. Kuleshova, N.G. Maximovich: *Groundwater protection against pollution by heavy metals at waste disposal sites*, IWA Publishing, Water Science and Technology, **34**, 7-8, 383–387 (1996).
 - [142] Sharma D.C. C.F., Forster: *Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat*, Wat. Res., **27**(7), 1201–1208 (1993).
 - [143] Sikora W.S., L. Budek: *Sorption of Cu, Zn, Cd i Pb by basalt-derived clay from Krzeniów (Lower Silesia)*, Mineralogia Polonica, **25**(2), 99–107 (1994).
 - [144] Siuta J.: *Chemiczna degradacja gleb i roślin*, [w:] Konferencja Naukowa Chemia w ochronie środowiska, PL, Lublin 1993, pp. 55–91.
 - [145] Sokołowska Z.: *Adsorpcyjne metody badań organicznych ciał stałych – powierzchnia właściwa*, [w:] D. Gołębiowska (red.), Metody badań substancji humusowych ekosystemów wodnych i lądowych, Wydawnictwo AR w Szczecinie, 2004, ss. 47–56.
 - [146] Sokołowska Z., D. Matyka-Sarzyńska: *Metodyczne aspekty wyznaczania powierzchni właściwej utworów murszowych z izoterm sorpcji pary wodnej*, Acta Agrophysica, **68**, 205–214 (2002).
 - [147] Sorme L., R. Lagerkvist: *Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm*, The Science of the Total Environment, **298**, 131–145 (2002).
 - [148] Spitz K., J. Moreno: *A practical guide to groundwater and solute transport modelling*, J. Wiley and Sons Inc., New York – Chichester – Brisbane – Toronto – Singapore 1996.
 - [149] Sposito G.: *Soil organic matter; The chemistry of soils*, New York, Oxford University Press, 1989 pp. 51–55.
 - [150] Steinmann P., W. Shoryk: *Geochemistry, mineralogy, and geochemical mass balance on major elements in two peat bog profiles (Jura Mountains, Switzerland)*, Chemical Geology, **138**, 25–53 1997.
 - [151] Stevenson F.J.: *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, J. Wiley and Sons Inc., 1982.
 - [152] Stepniewska Z., K. Bucior, R.P. Bennicelli: *The effects of MnO₂ on sorption and oxidation of Cr(III) by soils*, Geoderma, **122**, 291–296 (2004).
 - [153] Strzyszc Z.: *Chemiczne przemiany utworów karbońskich w aspekcie biologicznej rekultywacji i zagospodarowania centralnych zwalowisk*, Prace i Studia IPIŚ PAN, nr 19, Ossolineum, Wrocław 1978.
 - [154] Szczepańska J., B. Kłojzy-Karczmarczyk, R. Semyrka: *Ocena właściwości filtracyjnych odpadów energetycznych w aspekcie wykorzystania ich jako barier izolujących*, Zagadnienia analityczne w monitoringu odpadów przemysłu paliwowo-energetycznego, Komitet Chemii Analitycznej PAN, Wojskowy Instytut Chemii i Radiometrii, Warszawa 1998.
 - [155] Szuniewicz J., S. Chrzanowski: *Przeobrażenie się i spływanie odwodnionych gleb torfowych na przykładzie torfowiska Kuwasy*, [w:] Torfoznawstwo w badaniach naukowych i praktyce, Wydawnictwo IMUZ, 1995.

- [156] Talibudeen O.: *Cation Exchange in Soil*, [in:] D.J. Greenland, M.H.B. Hayes (Eds.), *The Chemistry of Soil Processes*, J. Wiley and Sons Inc., New York 1981.
- [157] Templeton D.M., F. Ariese, R. Cornelis: *Guidelines for term related to chemical speciation and fractionation of element, Definitions, structural aspects and methodological approaches (IUPAC recommendations 2000)*, *Pure Appl. Chem.*, **72**, 8, 1453–2570 (2000).
- [158] Terelak H., T. Motowicka-Terelak, T. Stuczyński, Cz. Pirtruch: *Pierwiastki śladowe (Cd, Cu, Ni, Pb i Zn) w glebach użytków rolnych Polski*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 2000.
- [159] Tessier A., P.G.C. Campbell, M. Bisson: *Sequential extraction procedure for the speciation of particular trace metals*, *Anal. Chem.*, **51**, 844–850 (1979).
- [160] Tissot B.P., D.H. Welte: *Petroleum formation and occurrence*, Springer-Verlag, Berlin 1978.
- [161] Tobolski K.: *Przewodnik do oznaczania torfów i osadów jeziornych*, PWN, Warszawa 2000.
- [162] Toth A.: *Utilization of peatland for purification and emplacement of communal sewage mud*, [in:] *Proceedings of Sixth International Peat Congress*, Dunluth, Minnesota, USA, 1980, pp. 711–712.
- [163] Twardowska I.: *Mechanizm i dynamika ługowania odpadów karbońskich na zwalówiskach*, Prace i Studia IPIŚ PAN, nr 25, Ossolineum, Wrocław 1981.
- [164] Twardowska I., J. Kyzioł: *Sorption of heavy metals onto natural organic matter from strongly acidic solutions under flow-through conditions*, [in:] F.H. Frimmel, G. Abbt-Braun (Eds.), *Humic Substances – Linking Structure to Functions*, *Proceedings of the 13th Meeting of the IHSS – International Humic Substances Society*, 2006, pp. 741–744.
- [165] Twardowska I., J. Kyzioł: *Sorption of metals onto natural organic mater as a function of complexation and adsorbent-adsorbate contact mode*, *Environment International*, **28**, 783–791 (2003).
- [166] Twardowska I., J. Kyzioł, T. Goldrath, Y. Avnimelech: *Adsorption of zinc onto peat from peatlands of Poland and Israel*, *J. Geochem. Explor.*, **66**, 387–404 (1999).
- [167] Twardowska I., J. Szczepańska: *Occurrence and mobilization potential of trace elements from disposed coal combustion fly ash*, [in:] K.S. Sajwan, A.K. Ala, R.F. Keefer (Eds.), *Chemistry of Trace Elements in Fly Ash*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 2003, pp. 13–24.
- [168] Twardowska I., J. Szczepańska, S. Witczak: *Wpływ odpadów karbońskich na środowisko wodne: ocena zagrożenia, prognozowanie, zapobieganie*, Prace i Studia IPIŚ PAN, nr 35, Ossolineum, Wrocław 1988.
- [169] Ure A.M., Ph. Quevauviller, H. Muntau: *Speciation of heavy metals in soils and sediments, An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under auspices of the BCR of the Commission of the European Communities*, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **51**, 135–151 (1993).
- [170] Ustawa z dnia 4 lutego 1994 r.: *Prawo geologiczne i górnicze* (tekst jednolity), Dz. U. 2005, Nr 228, poz. 1947.
- [171] Ustawa z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków (Dz. U. 2001, nr 72, poz. 747) wraz z późniejszymi zmianami.
- [172] Wang W.Z., L. Brusseau, J.F. Artiola: *The use of calcium to faciliate desorption and removal of cadmium and nickel in subsurface soils*, *J. Cont. Hydr.*, **25**, 325–336 (1997).
- [173] Waste Management Paper 2000, No 28, A, B.
- [174] Wieder R.K.: *Metal Cation Binding to Sphagnum Peat and Sawdust: Relation to Wetland Treatment of Metal polluted Waters*, *Water, Air Soil Pollut.*, **53**, 391–400 (1990).
- [175] Widera M.: *Geologiczno-górnictwo warunki zalegania kopalin w wielkopolskich odkrywkach węgla brunatnego*, *Górnictwo Odkrywkowe*, **43**, 2-3, 91–105 (2001).
- [176] Witczak S.: *Problemy implementacji dyrektyw Unii Europejskiej dotyczących ochrony jakości wód podziemnych*, *Współczesne Problemy Hydrogeologii*, T. XII, Toruń 2005, ss. 57–71.

- [177] Witczak S., A. Adamczyk: *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczenia wód podziemnych i metod ich oznaczania*, Tom I, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1994.
- [178] Witczak S., A. Żurek: *Wykorzystanie map glebowo-rolniczych w ocenie ochronnej roli gleb dla wód podziemnych*, [w:] A.S. Kleczkowski (red.), *Metodyczne podstawy ochrony wód podziemnych*, AGH, 1994, ss. 155–180.
- [179] Wolf A., K. Bunzl, F. Dietl, W.F. Schmidt: *Effect of $\text{Ca}(2+)$ ions on the adsorption of $\text{Pb}(2+)$, $\text{Cu}(2+)$, and $\text{Zn}(2+)$ by humic substances*, *Chemosphere*, **5**, 207–213 (1977).
- [180] Wolt J.D.: *Soil solution chemistry, Application to environmental science and agriculture*, J. Wiley and Sons Inc., New York 1994.
- [181] Yu Sh.M., A.P. Ren, Ch.L. Chen, Y.X. Chen, X. Wang: *Effect of pH, ionic strength and fulvic acid on the sorption and desorption of cobalt to bentonite*, *Applied Radiation and Isotopes*, **64**, 455–461 (2006).
- [182] Zawadzki S. (red.): *Gleboznawstwo*, PWRiL, Warszawa 1999.

Wykorzystanie kopalin towarzyszących pokładom złóż węgla brunatnych do usuwania metali ciężkich z wód i ścieków

Streszczenie

Duże zainteresowanie ustawodawstwa Unii Europejskiej jakością wód wynika przede wszystkim z coraz większego zapotrzebowania na źródła wody pitnej o dobrej jakości. Zaostrzenie przepisów dotyczących zanieczyszczeń środowiska wodnego przez Dyrektywy Unii Europejskiej przy jednoczesnej wzrostowej tendencji zapotrzebowania na wodę o wysokich parametrach jakościowych, zmusza do tworzenia coraz efektywniejszych i ekologicznie bezpiecznych metod oczyszczania wody oraz ścieków. Jedną z efektywnych metod jest adsorpcja przez sorbenty syntetyczne. Jednak wysokie koszty ich wytwarzania powodują, że przedmiotem dużego zainteresowania na świecie stało się poszukiwanie efektywnych i niedrogich, naturalnych i odpadowych, surowców mineralnych i organogenicznych o wysokiej pojemności sorpcyjnej w stosunku do metali ciężkich i innych zanieczyszczeń.

Celem przeprowadzonych badań laboratoryjnych było określenie pojemności sorpcyjnej kopalin towarzyszących pokładom węgla brunatnych (torfy, ksylit i węgiel brunatny oraz iły trzeciorzędowe) w stosunku do jonów Cd(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III) i Pb(II), a także anionów chlorkowych i siarczanowych, wpływu rodzaju anionu i kationów współwystępujących w roztworze na ilość wiązanych jonów metali oraz podatności na ługowanie zasorbowanych metali. Otrzymane wyniki badań pozwoliły na obliczenie parametrów sorpcji i wyznaczenie kopalin o największej skuteczności zatrzymywania metali ciężkich oraz określenie warunków ich stosowania w postaci barier w składowiskach lub filtrów do oczyszczania ścieków.

Badania sorpcji przeprowadzono w statycznych warunkach kontaktu faza stała – roztwór, przy pH 4 i stosunku faza stała – roztwór równym 1:10. Badane kopaliny charakteryzowały się wysoką pojemnością wymiany kationów (PWK_p), która dla surowców organogenicznych istotnie zależała od zawartości materii organicznej, zaś dla badanych ilów – od zawartości glinokrzemianów warstwowych o pakietach pęczniących typu smektytu. Dominującymi kationami wymiennymi

były jony Ca^{2+} , które poza wpływem na stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego próbek miały znaczny wpływ na kształtowanie się ich odczynu, a także zdolności buforowe. Bardzo dobre właściwości buforowe torfów, węgla brunatnego i iłu z Belchatowa względem jonów H^+ będą powodować, że kopaliny te będą miały zdolności do przeciwstawiania się nagłym zmianom pH, np. w reakcjach z kwaśnymi ściekami lub odciekami ze składowisk odpadów.

Stwierdzono, że sorpcja jonów metali przez kopaliny towarzyszące pokładowi węgla brunatnych zależała zarówno od rodzaju i stężenia początkowego jonów metali w roztworze jak i właściwości fizykochemicznych badanych surowców. Spośród badanych jonów metali (Cr(III) , Cu(II) , Cd(II) , Zn(II) , Ni(II) , Pb(II)) przy pH 4 największe powinowactwo do centrów sorpcyjnych kopaliny miały jony Cr(III) i Cu(II) i były wiązane w ilościach przekraczających ich pojemności wymiany kationów PWK_r. W najmniejszych ilościach były wiązane jony Cd(II) .

Ilość wiązanych jonów zależała od rodzaju anionu. W obecności jonów siarczanowych obserwowano wzrost pojemności sorpcyjnej badanych kopaliny w stosunku do jonów Cd(II) , Cu(II) , Ni(II) i Zn(II) w porównaniu do roztworów chlorkowych, przy czym największy wzrost pojemności obserwowano w stosunku do jonów kadmu, a najmniejszy – do jonów Cu(II) . Obecność w roztworze jonów chlorkowych oprócz obniżenia sorpcji jonów Cd(II) spowodowała zwiększenie ich podatności na ługowanie. Ponadto stwierdzono, że przy pH 4 jony chlorkowe nie ulegały sorpcji, natomiast jony siarczanowe były usuwane z roztworu w wyniku ich reakcji z wymiennymi jonami Ca^{2+} i wytrącania trudno rozpuszczalnego CaSO_4 .

Kationy takie jak Cd(II) , Ni(II) , Zn(II) były w znacznym stopniu wiązane z fazą stałą w wyniku reakcji wymiany jonowej, a przez to podatne na konkurencję do centrów sorpcyjnych ze znajdującymi się w roztworze kationami współwystępującymi w roztworze. Natomiast jony Cr(III) , a także Cu(II) wiązane były silnie, przez co były mało mobilne. Dużą rolę w wiązaniu jonów Cr(III) i Cu(II) odgrywają amorficzne tlenki żelaza.

Wysoka pojemność sorpcyjna badanych kopaliny towarzyszących pokładowi węgla brunatnych i niska ich cena powodują, że mogą być brane pod uwagę jako niedrogie i skuteczne sorbenty używane w oczyszczaniu wód i ścieków.

Application of minerals co-occurring in brown coal deposits to removal of heavy metals from water and wastewater

Summary

For some recent years, the quality of water has been of great concern to the EU legislation, mainly due to the worldwide quest for high quality drinking water sources. Tightening of the standards concerning waters by the EU Directives and growing demand for high quality water force search for more and more effective and ecologically safe methods for water and wastewater purification. One of the more effective methods is using sorbents. However, because the synthetic sorbents are expensive, some alternative, efficient and cost-effective, natural or waste material, mineral or organogenic materials, having high capacity for sorbing heavy metals and other pollutants from liquids, are looked for.

The presented laboratory experiments were to determine the sorption capacity of minerals accompanying brown coal deposits (peats, lignite, brown coal, Tertiary clays) for Cd(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III) and Pb(II) ions and for anions of chloride and sulphate. Susceptibility of adsorbed metals to leaching and effects of kind of anions and cations present in solution on amounts of bound metal ions were also determined. The sorption parameters were computed and minerals with the greatest capability for sorbing heavy metals selected. Also conditions for applying these minerals as waste dump barriers or filters for wastewater purification were determined.

The sorption of the minerals was investigated with the use of the “batch” method. The solid phase/solution ratio was 1:10, solution pH was equal to 4, initial concentration of metal ions in the solution was 0.05–25 cmol(+)/dm³. The cation exchange capacity (CEC) of investigated adsorbents was high and in organogenic samples it strongly depended on organic matter content, in clays – on content of aluminosilicate minerals belonging to the smectite group. Main exchangeable cations were Ca²⁺, which besides affecting saturation level of the sorption complex of samples also considerably affected their pH and buffering properties. Very good H⁺ buffering by peats, brown coal and clay from Bełchatów made these minerals

resistant to rapid pH changes, for example during reactions with acid sewage or waste dump leachate.

The sorption of metal ions by minerals co-occurring in brown coal deposits depended as well on a kind and initial concentration of metal ions in a solution as on physicochemical properties of investigated material. Among the investigated metal ions (Cr(III), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II)), at pH equal to 4, the greatest affinity to the sorption centres of the minerals had the Cr(III) and Cu(II) ions, and they were bound in amounts exceeding the mineral CEC. Amounts of bound Cd(II) ions were lowest.

The amount of bound ions depended on anion type. In presence of sulphate ions, the sorption capacity of the minerals for the Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Zn(II) ions, compared to chloride solutions, increased. The sorption capacity for Cd(II) ions increased most, the lowest increase was of the sorption capacity for Cu(II) ions. Chloride ions in solution, lowering sorption of Cd(II) ions, elevated their liability to leaching. Moreover, at solution pH 4, the chloride ions were not sorbed and the sulphate ions were removed from the solution by reacting with exchangeable Ca^{2+} and precipitating as weakly soluble CaSO_4 .

Considerable amounts of Cd(II), Ni(II), Zn(II) cations were bound onto the solid phase in the ion exchange reaction, so their binding to the sorption centres was suppressed by competing cations present in the solution. Instead, the Cr(III) ions, and also Cu(II) ones, were strongly bound and of weak mobility. Amorphous iron oxides also played an important role in binding the Cr(III) and Cu(II) ions.

The sorption capacity of the brown coal related minerals is high and a cost of their obtaining is low. These features predestine these minerals to be cost-effective and efficient sorbents to purify waters and wastewaters.