

DE GRUYTER
OPEN

GOSPODARKA SUROWCAMI MINERALNYMI – MINERAL RESOURCES MANAGEMENT

2017

Volume 33

Issue 1

Pages 139–150

DOI 10.1515/gospo-2017-0002



AGATA STEMPOWSKA*, PIOTR IZAK**, JOANNA MASTALSKA-POPLAWSKA***

Wymiana kationowa w środowisku kwaśnym wybranych pierwiastków na powierzchni sorbentów wytworzonych na bazie modyfikowanego węgla brunatnego

Wprowadzenie

Zjawiska sorpcji odgrywają znaczącą rolę w procesie migracji zanieczyszczeń kationowych i są specyficzne dla każdego sorbentu i zależą od wielu czynników chemicznych i fizycznych. Szczególną rolę pełnią kationy w procesach stabilizacji zawiesin ceramicznych. Surowce ceramiczne występujące w środowisku zasolonym często wprowadzają kationy alkaliczne, które zlokalizowane na powierzchniach minerałów ilastych znacząco utrudniają procesy upłynniania zawiesin. Wynika to nie tylko z osłabienia reakcji wymiany jonowej, ale również kompresji podwójnej warstwy elektrycznej w wyniku zwiększenia siły jonowej medium zawiesiny (Kwiecińska i Wagner 1997; Pokojska 1986; Karczewska i in. 1996).

Substancja organiczna (humusowa) obok minerałów ilastych ma bardzo dużą pojemność sorpcyjną, dlatego wzrasta zainteresowanie węglami brunatnymi jako sorbentami łatwo dostępnymi. Odnosi się to także do możliwości regulacji właściwości reologicznych zawiesin ceramicznych w wyniku przedawkowania upłynniaczami lub zawierających surowce zasolone. Substancje humusowe mają zdolność tworzenia kompleksów z jonami metali. Na ogół przyjmuje się, że wiązanie kationów przez związki organiczne (sorpcja) następuje przez:

* Dr inż., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Górnictwa i Geoinżynierii, Kraków;
e-mail: stemp@agh.edu.pl

** Dr hab. inż., *** Dr, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,
Kraków

adsorpcję, tworzenie soli oraz tworzenie połączeń kompleksowych (Kyzioł 2002; Świdarska-Bróz 1992; Żabiński red. 1991; Gode i Pehlivan 2005; Mukarami i in. 2001; Kwiatkowska i in. 2005; Martyniuk i Więckowska 2003; Gąszczyk i Paszko 1995).

O zjawiskach sorpcji na substancji organicznej decyduje kompleks sorpcyjny zbudowany z organicznych koloidów, które obdarzone są ładunkiem elektrycznym. Źródłem tych ładunków są grupy: karboksylowe –COOH, hydroksylowe –OH, sulfonowe –SO₃H itp.

W grupach tych wodór może być zastąpiony przez inne kationy. Pod tym względem substancje humusowe mają podobne właściwości do minerałów ilastych, lecz generowany ładunek silniej zależy od pH środowiska. Środowisko minerałów ilastych w zawiesinie jest zatem konkurentem wymiany jonowej, dlatego istotnym jest poznać mechanizm tej reakcji (Piaskowski 1984; Butuzova i in. 1998).

Na wielkość kationowej pojemności wymiennej mają wpływ: sorbent (jego rodzaj, budowa, wielkość powierzchni właściwej, ilość i jakość dostępnych grup funkcyjnych), sorbowany kation (jego rodzaj, wartościowość, promień jonowy, stężenie w roztworze), pH i temperatura otaczającego środowiska, anion równoważący kationy w roztworze itp.

Ważna jest również tzw. dostępność do centrów aktywnych sorbentu oraz ilość i jakość tych centrów (Butuzova i in. 1998; Schmierss i Kopsel 1997; Martyniuk i Więckowska 2003).

W wymianie jonowej udział biorą nie tylko czynne grupy cząstek koloidalnych znajdujące się na powierzchni, ale również grupy znajdujące się we wnętrzu hydrofilnych koloidów, dlatego konieczny jest odpowiednio długi czas kontaktu roztworu z sorbentem. W tym również upatruje się potencjalne zdolności aplikacyjne sorbentów w regulacji właściwości reologicznych zawiesin (Izak 2012; Butuzova i in. 1998).

Mechanizm wiązania kationów metali przez węgiel brunatny nie został jeszcze w pełni poznany, do opisu można posłużyć się trójstopniowym modelem wyprowadzonym dla sorbentu porowatego:

1. Transport masy z głębi fazy ciekłej do powierzchni granicznej adsorbent – adsorbat.
2. Proces ustalenia się równowagi adsorpcyjnej (sorpcja fizyczna, reakcje jonowymienne, chemisorpcja).
3. Dyfuzja wewnątrz porów adsorbentu i transport masy po powierzchni porów.

Znajomość pojemności sorpcyjnej i mechanizmu wiązania kationów ma kluczowe znaczenie w późniejszym wykorzystaniu sorbentu dla celów przemysłowych, nie tylko w ceramice lecz również w aspektach ochrony środowiska. W przypadku zastosowania sorbentów w procesach technologicznych – np. do oczyszczania skażonych wód – istotne jest wielokrotne jego użycie w cyklu sorpcyjno-desorpcyjnym. Dlatego niezwykle ważne są informacje zarówno co do ilości wiązanych jonów, jak co do siły, z jaką są one wiązane. Aby sorbent mógł w ten sposób działać musi istnieć możliwość desorpcji związanych kationów i powtórnego uaktywnienia grup funkcyjnych, czyli możliwość regeneracji. Z drugiej jednak strony kationy słabo związane z sorbentem mogą być nieprzydatne np. dla celów regulacji właściwości reologicznych zawiesin ceramicznych (Izak 2012; Karczewska i in. 1996).

1. Preparatyka i metody badań

Węgiel brunatny użyty do badań pochodził z KWB Belchatów z kompleksu węglowego mioceńskiego; według klasyfikacji miękkich węgli brunatnych jest to węgiel ksyloedetrytowy, detroksylitowy i detrytowy z wkładkami węgla ksylytowego (Kwiecińska i Wagner 1996).

Próbki węgla brunatnego odpowiednio zmodyfikowano i oznaczono poniższymi symbolami:

- ◆ WB_{sur} – rozdrobniony naturalny węgiel brunatny,
- ◆ WB_{250} – materiał węglowy poddano dyspersji w środowisku alkalicznym, a następnie skoagulowano przez zmianę pH. Otrzymany produkt kalcynowano w temperaturze $250^{\circ}C$,
- ◆ WB_{sulf} – surowy materiał węglowy dobrze rozdrobniono, a następnie poddano działaniu stężonego kwasu siarkowego. Mieszaninę wygrzewano i wysuszono w temperaturze $120^{\circ}C$,
- ◆ WB_{pol} – dyspersję wodną węgla brunatnego usieciowano polimerem organicznym, a następnie utleniono perhydrolem, po czym wysuszono w temperaturze $120^{\circ}C$,
- ◆ WB_{il} – mieszanina dyspersji węgla brunatnego z materiałem ilastym, wygrzana w temperaturze $120^{\circ}C$,
- ◆ WB_{il-pol} – mieszanina dyspersji węgla brunatnego z materiałem ilastym, usieciowana polimerem organicznym, a następnie wygrzana w temperaturze $120^{\circ}C$,
- ◆ WB_{oc} – naturalny węgiel brunatny poddano oczyszczeniu z części mineralnych.

Oczyszczanie z substancji mineralnych przeprowadzono metodą alkaliczną z użyciem wodorotlenków sodu i potasu, częściowo według procedury opisanej w patencie PL216479 pt. *Sposób wytwarzania kwasów huminowych z węgli brunatnych*.

Modyfikacja miała na celu wygenerowanie centrów aktywnych w badanych sorbentach poprzez rodzaj odczynnika użytego do zakwaszenia, rodzaj dodatków do kompozytu, temperaturę i czas wygrzewania. Proces prowadzono w powietrzu, a więc w atmosferze utleniającej.

Próbki przed modyfikacją dokładnie ucierano, a następnie dyspergowano w celu zwiększenia powierzchni dla zapewnienia dobrego kontaktu z dodatkami. Rozdrobnienie sorbentu ma znaczący wpływ na dostępność istniejących aktywnych grup funkcyjnych oraz generowanie nowych. Suszenie i wygrzewanie próbek zmniejsza ich powierzchnię właściwą (a co za tym idzie pojemność wymienną), ale poprawia w znaczący sposób właściwości mechaniczne niezbędne dla filtracji.

W czasie badań wymiany kationowej warunki kontaktu sorbent/sorbat były statyczne z tzw. nieruchomym złożem i otaczającym środowiskiem o pH równym 4. Czas kontaktu do ustalenia się równowagi przyjęto na trzy dni.

Oznaczenia zdolności sorpcyjnej wykonano następująco:

- ◆ poprzez pomiar różnicy w stężeniu kationów przed sorpcją i po sorpcji (sorpcja całkowita),

- ◆ poprzez wymywanie kationów wodą destylowaną (A) (sorpcja wymienna), a następnie dodatkową desorpcję 10% kwasem solnym (B) (całkowita sorpcja wymienna).

Duża i stabilna siła jonowa roztworu oraz długi czas kontaktu próbek z adsorbentem zapewniały w tych warunkach całkowite wysycenie się dostępnych centrów aktywnych sorbentu, tzn. stężenie roztworów sorbatu 5000 mg/l, czas ustalenia się równowagi 24 h, pH = 4, stały stosunek fazy stałej do ciekłej. Badania przeprowadzono tak, aby stężenie każdego kationu w roztworze znacznie przekraczało możliwości wymienne sorbentu, co pozwoliło na wyznaczenie powinowactwa sorpcyjnego względem danego kationu.

Całkowitą kationową pojemność wymienną sorbentu (KPW) określono na podstawie sumy zasorbowanych kationów oraz powinowactwa sorpcyjnego względem oznaczanych kationów.

Zdolność sorpcyjną oznaczano przy użyciu atomowego spektrofotometru adsorpcyjnego (ASA).

Badania przeprowadzone w środowisku kwaśnym ważne są dla celów ochrony środowiska oraz ewentualnej regulacji właściwości reologicznych zawiesin ceramicznych o pH < 7.

2. Analiza wyników badań

Badania wykazały, że wyseparowane kwasy humusowe (WB_{oc}) z węgla brunatnego mają największe zdolności sorpcyjne rzędu 450/165 meq/100 g (tab. 1). Przy czym pierwsza wartość odnosi się do ogólnej ilości zasorbowanych kationów, a druga jest ilością kationów możliwych do przyjęcia po regeneracji (sorpcja odwracalna).

Tabela 1. Ogólna kationowa pojemność sorpcyjna wyznaczona przez ilość zasorbowanych kationów oznaczonych za pomocą różnicy stężeń

Table 1. Cations exchange capacity determined by differences in solution concentration

| Próbka | Na | Ca | Mg | Mn | Cu | Cr | Suma |
|----------------------|-----------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|
| | meq/100 g | | | | | | |
| WB _{sur} | 17,04 | 48,01 | 38,34 | 51,09 | 126,50 | 150,46 | 431,44 |
| WB ₂₅₀ | 15,99 | 139,99 | 35,27 | 21,79 | 34,18 | 38,92 | 286,14 |
| WB _{sulf} | 9,27 | 180,53 | 31,30 | 27,24 | 46,02 | 45,28 | 339,64 |
| WB _{pol} | 15,00 | 179,24 | 35,45 | 28,13 | 46,43 | 55,60 | 359,85 |
| WB _{il} | 13,03 | 195,72 | 32,01 | 31,75 | 38,38 | 53,45 | 364,34 |
| WB _{il-pol} | 13,00 | 194,82 | 36,40 | 33,24 | 38,92 | 59,90 | 376,28 |
| WB _{oc} | 26,01 | 140,30 | 34,28 | 31,02 | 102,76 | 118,25 | 452,62 |

Wysoką kationową zdolność sorpcyjną ma również surowy węgiel brunatny (430/125 meq/100 g), a nieco niższa wartość dla próbki WB_{sur} (w stosunku do WB_{oc}) prawdopodobnie spowodowana jest większą ilością minerałów, które nie mają wcale lub niewielkie właściwości sorpcyjne. Ogólnie wszystkie próbki modyfikowanego węgla brunatnego charakteryzują się mniejszymi wartościami KPW (od 280/75 meq/100 g do 370/130 meq/100 g) w stosunku do próbek surowych. Taki efekt może być związany z temperaturą ich otrzymywania. Największy wpływ temperatury uwidacznia się w przypadku próbki WB₂₅₀ kalcynowanej w temperaturze 250°C. Wysoka temperatura prawdopodobnie spowodowała zamknięcie się struktury sorbentu i zmniejszenie jej powierzchni właściwej. Sorbent ten jednak poprzez

Tabela 2. Ilość kationów przechodzących do roztworu – sorpcja odwracalna

Table 2. Value of cations released to solution – reversible sorption

A) meq/100 g – ilość kationów wymywalnych przez wodę

| Próbka | Na | Ca | Mg | Mn | Cu | Cr | Suma |
|----------------------|-----------|------|------|------|------|------|-------|
| | meq/100 g | | | | | | |
| WB _{sur} | 6,27 | 0,43 | 0,81 | 1,23 | 2,54 | 1,99 | 13,26 |
| WB ₂₅₀ | 5,88 | 0,30 | 0,96 | 1,07 | 1,00 | 0,97 | 10,18 |
| WB _{sulf} | 6,52 | 0,87 | 0,86 | 0,98 | 1,27 | 1,05 | 11,55 |
| WB _{pol} | 6,64 | 0,38 | 1,24 | 1,20 | 0,99 | 1,53 | 11,98 |
| WB _{il} | 7,42 | 0,25 | 0,90 | 1,03 | 1,00 | 1,32 | 11,93 |
| WB _{il-pol} | 6,38 | 0,15 | 0,94 | 1,10 | 2,05 | 2,00 | 12,62 |
| WB _{oc} | 7,60 | 0,97 | 1,66 | 1,72 | 2,30 | 2,05 | 16,30 |

B) meq/100 g – ilość kationów desorbowanych przez 10% HCl

| Próbka | Na | Ca | Mg | Mn | Cu | Cr | Suma |
|----------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|------|--------|
| | meq/100 g | | | | | | |
| WB _{sur} | 0,05 | 12,60 | 28,20 | 12,70 | 34,20 | 38,5 | 126,25 |
| WB ₂₅₀ | 0,03 | 12,80 | 16,10 | 9,82 | 19,05 | 16,2 | 74,99 |
| WB _{sulf} | ślady | 20,90 | 14,90 | 14,10 | 21,70 | 25,0 | 96,60 |
| WB _{pol} | ślady | 17,90 | 22,50 | 14,85 | 28,00 | 37,3 | 120,55 |
| WB _{il} | 0,02 | 12,50 | 19,30 | 13,75 | 20,98 | 30,1 | 96,65 |
| WB _{il-pol} | ślady | 16,40 | 18,90 | 13,60 | 36,01 | 37,8 | 122,71 |
| WB _{oc} | ślady | 13,20 | 23,50 | 18,30 | 52,80 | 57,6 | 165,30 |

wygrzewanie stał się bardziej wytrzymały mechanicznie, co ma istotne znaczenie w aplikacji. W tym zakresie lepsze rezultaty sorpcji otrzymano stosując kompozyty mineralno-organiczne. Kompozyt mineralno-organiczny w wyniku reakcji sieciowania miał na celu mechaniczne wzmocnienie filtra i ewentualne obniżenie temperatury wygrzewania sorbentu.

Całkowita pojemność wymienna (PKW) obejmuje kationy bardzo słabo związane z powierzchnią, które można usunąć już przy przemywaniu próbki wodą (oznaczenie A), oraz kationy silniej związane ulegające desorpcji po przemyciu 10% kwasem solnym (oznaczenie B) (tab. 2).

Należy zaznaczyć, że różnice w wartościach KPW próbek wynikają także ze sposobu określania stężenia kationów. Po pierwsze, w procesie desorbowania część kationów jest tak

Tabela 3. Ilość wysyconych centrów aktywnych w strukturze sorbentu – sorpcja nieodwracalna

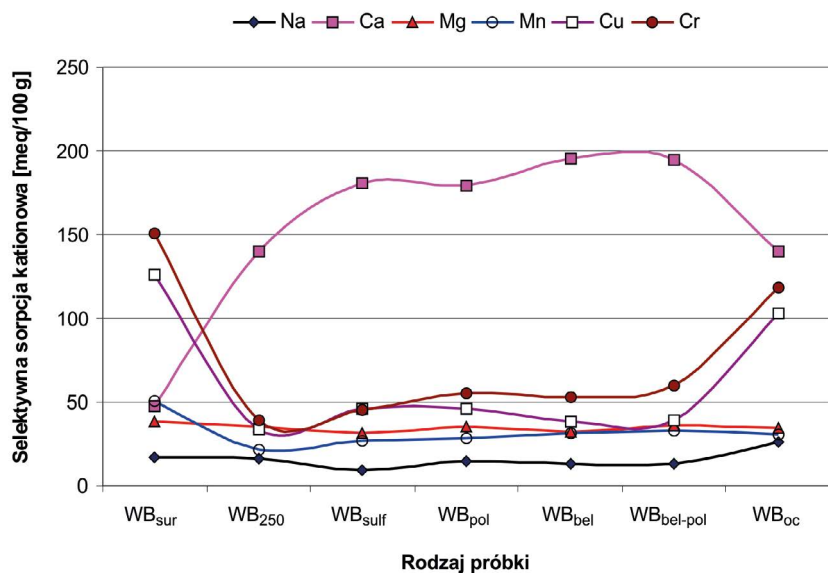
Table 3. Value of loaded active sites in sorbent structure – sorption irreversible

A) meq/100 g – po przemyciu wodą

| Próbka | Na | Ca | Mg | Mn | Cu | Cr | Suma |
|----------------------|-----------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|
| | meq/100 g | | | | | | |
| WB _{sur} | 10,77 | 47,59 | 37,53 | 49,86 | 123,97 | 148,47 | 418,18 |
| WB ₂₅₀ | 10,11 | 139,69 | 34,31 | 20,72 | 33,18 | 37,95 | 275,96 |
| WB _{sulf} | 2,75 | 179,67 | 30,44 | 26,26 | 44,75 | 44,23 | 328,10 |
| WB _{pol} | 8,36 | 178,87 | 34,21 | 26,93 | 45,44 | 54,07 | 347,87 |
| WB _{il} | 5,61 | 195,47 | 31,11 | 30,72 | 37,38 | 52,13 | 352,42 |
| WB _{il-pol} | 6,62 | 194,67 | 35,46 | 32,14 | 36,87 | 57,90 | 363,66 |
| WB _{oc} | 18,41 | 139,33 | 32,62 | 19,30 | 100,46 | 116,20 | 426,32 |

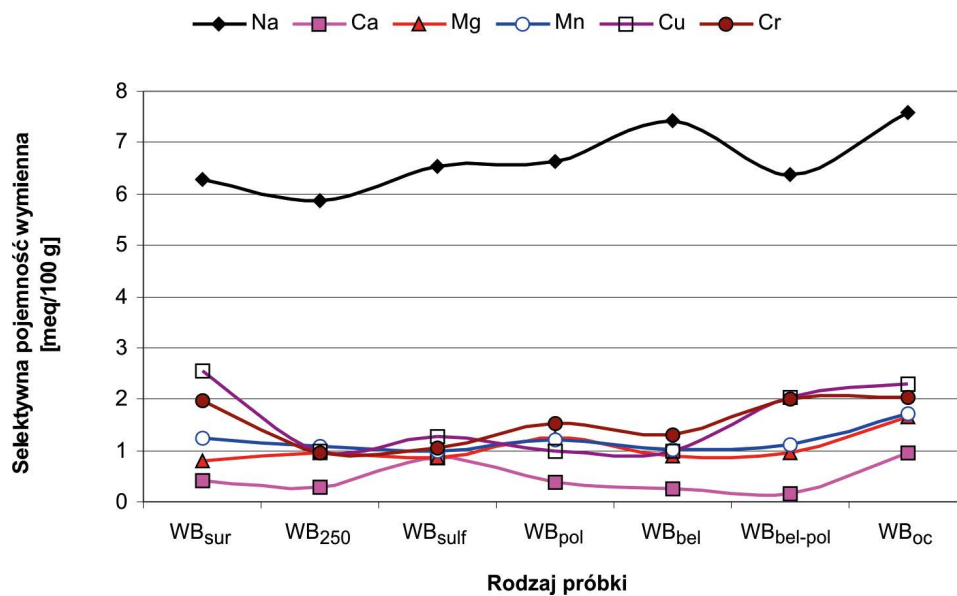
B) meq/100 g – po przemyciu 10% HCl

| Próbka | Na | Ca | Mg | Mn | Cu | Cr | Suma |
|----------------------|-----------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|
| | meq/100 g | | | | | | |
| WB _{sur} | 10,72 | 34,99 | 9,33 | 37,16 | 89,77 | 109,97 | 291,93 |
| WB ₂₅₀ | 10,08 | 126,89 | 18,21 | 10,90 | 14,13 | 21,75 | 201,96 |
| WB _{sulf} | 2,75 | 158,77 | 15,54 | 12,16 | 23,05 | 19,23 | 231,50 |
| WB _{pol} | 8,36 | 160,97 | 11,71 | 12,08 | 17,44 | 16,77 | 227,32 |
| WB _{il} | 5,59 | 182,97 | 11,81 | 16,97 | 16,40 | 22,03 | 255,76 |
| WB _{il-pol} | 6,62 | 178,27 | 16,56 | 18,54 | 0,86 | 20,10 | 240,95 |
| WB _{oc} | 18,41 | 126,13 | 9,12 | 11,00 | 47,66 | 58,60 | 260,92 |



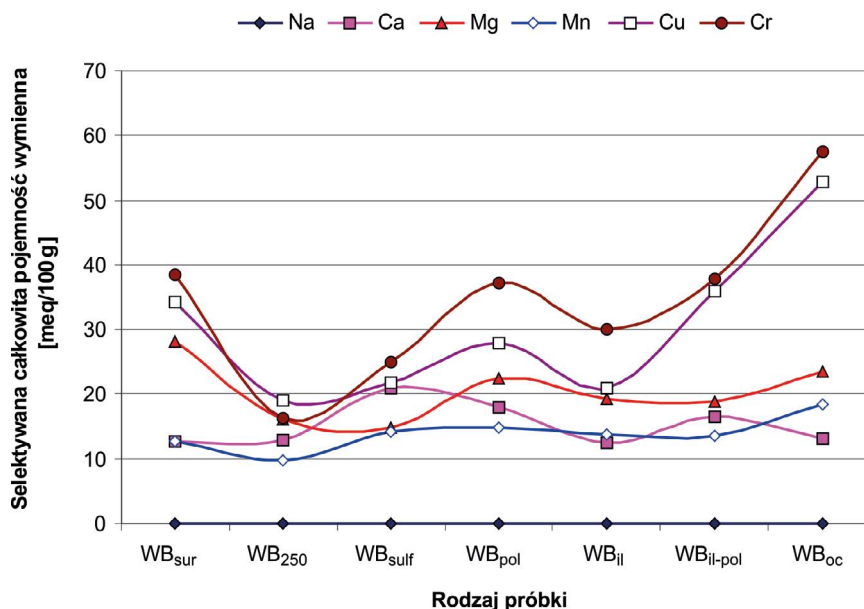
Rys. 1. Selektynna zdolność sorpcji kationów modyfikowanego węgla brunatnego

Fig. 1. Selected cations sorption ability of modified brown coal



Rys. 2. Selektynna kationowa pojemność wymienna modyfikowanego węgla brunatnego (przemycanie wodą)

Fig. 2. Selected cations change capacity of modified brown coal (water desorption)



Rys. 3. Selektowna kationowa pojemność wymienna modyfikowanego węgla brunatnego (desorpcja 10% HCl)

Fig. 3. Selected cations change capacity of modified brown coal (10% HCl desorption)

silnie związana z próbką, że nie da się ich usunąć przez desorpcję. Fakt ten powoduje zmniejszenie pojemności sorpcyjnej. Po drugie, szacując KPW z różnicy stężeń (sposób I) wynik obejmuje również kationy bardzo słabo związane z powierzchnią, które można usunąć już przy przemywaniu próbki wodą (A). Ten aspekt ma istotne znaczenie aplikacyjne. Przykładowo, w środowisku zawiesin ceramicznych znajdujące się sorbenty ze słabo związanymi kationami nie będą zmniejszały siły jonowej medium i regulacja właściwości reologicznych (upłynnianie) może nie być możliwa (Karczewska i in. 1996). W tym przypadku powinno się stosować sorbenty z silnie związanymi kationami alkalicznymi, które nie przeszkadzają w wymianie jonowej na powierzchni ceramicznych ziaren. Jednakowoż dla celów ochrony środowiska będą istotne sorbenty zarówno ze słabo jak i mocno związanymi kationami.

Selektywną zdolność sorpcyjną względem Na, Ca, Mg, Mn, Cu i Cr przedstawiono na rysunku 1.

Desorpcję kationów przez przemywanie wodą oraz 10% kwasem solnym przedstawiono na rysunkach odpowiednio 2 i 3.

Wnioski

Badania przeprowadzone w kwaśnym środowisku ujawniły tylko część możliwości wymiennego absorbowania kationów przez sorbenty na bazie węgla brunatnego.

Na sorpcję kationową ma wpływ:

- ◆ sposób i czas modyfikacji sorbentu,
- ◆ temperatura kalcynacji sorbentu.

W stosunku do wytypowanych jonów metali, największą pojemność sorpcyjną ma surowy ale oczyszczony węgiel brunatny.

Obróbka termiczna wywiera ujemny wpływ na sumaryczną kationową pojemność wymienną.

1. Najniższą pojemność sorpcyjną wykazała WB250 kalcynowana w temp. 250°C.
2. Zastosowane metody modyfikacji wytwarzają odmienne centra aktywne zarówno pod względem rodzaju jak i ilości. Ma to przełożenie w powinowactwie sorpcyjnym badanych jonów metali.

Naturalny węgiel brunatny wykazuje najwyższe powinowactwo sorpcyjne względem chromu, natomiast modyfikowany węgiel brunatny względem wapnia.

Przy desorpcji przez przemywanie wodą największe powinowactwo sorpcyjne wykazują jony chromu, a najmniejsze jony sodu. Około 10% wszystkich kationów zostaje desorbowane przez wodę. Kation sodowy jest wymywany prawie całkowicie przez wodę, co świadczy o dużej jego mobilności i słabym wiązaniu przez centra aktywne sorbentu. W środowisku kwaśnym jon sodowy będzie zatem odgrywał decydującą rolę w regulacji właściwości reologicznych ze względu na jego silny udział w mechanizmie wymiany jonowej jak i określaniu siły jonowej medium zawiesiny ceramicznej. Pozostałe 90% kationów można usuwać przez przemywanie 10% kwasem solnym

Różnice w wartościach sorpcji odwracalnej i nieodwracalnej wynikają z silnego wiązania części kationów, które nie uległy desorpcji nawet przy przemywaniu 10% kwasem solnym.

LITERATURA

- Butuzova i in. 1998 – Butuzova, L., Krzton, A. i Bazarova, O. 1998. Structure and properties of humic acids obtained from thermo-oxidised brown coal. *Fuel Processing Technology* 77, 6, s. 581–584.
- Gąszczyk, R. i Paszko, T. 1995. Badanie trwałości połączeń kompleksu sorpcyjnego gleb z Cu, Ni i Zn metodą dynamiczną. *Zeszyty Problemowe Postępu Nauk Rolniczych* 418, KGiChR PAN-Warszawa, s. 495–500.
- Gode, F. i Pehlivan, E. 2005. Adsorption of Cr(III) ions by Turkish brown coals. *Fuel Processing Technology* 86, s. 875–884.
- Izak, P. 2012. *Reologia zawiesin ceramicznych*. Kraków: Wyd. AGH.
- Karczewska i in. 1996 – Karczewska, A., Chodak, T. i Kaszubkiewicz, J. 1996. The suitability of brown coal as a sorbent for heavy metals in polluted soils. *Applied Geochemistry* 11, s. 343–346.
- Kwiatkowska i in. 2005 – Kwiatkowska, J., Dębska, B., Maciejewska, A. i Gonet, S. 2005. Brown coal as the factor modifying the properties of soil organic matter. *Rocz. Glebozn.* 56, s. 31–41.
- Kwiecińska, B. i Wagner, M. 1997. *Typizacja cech jakościowych węgla brunatnego z krajowych złóż według kryteriów petrograficznych i chemiczno-technologicznych dla celów dokumentacji geologicznej złóż, oraz obsługi kopalń*. Kraków: Wyd. CPPGSMiE PAN.
- Kyziół, J. 2002. *Sorpcja i siła wiązania wybranych jonów metali ciężkich z substancją organiczną (na przykładzie torfów)*. PAN Zabrze.

- Martyniuk, I. i Więckowska, J. 2003. Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals. *Fuel Processing Technology* 84, s. 23–36.
- Mukarami i in. 2001 – Mukarami, K., Yamanda, T., Fuda, K. i Matsunaga, T. 2001. Selectivity in cation exchange property of heat-treated brown coals. *Fuel* 80, s. 599–605.
- Piaskowski, A. 1984. Właściwości sorpcyjne i powierzchnia właściwa polskich gruntów. Badania nad sorpcją błękitu metylowego. *Archiwum Hydrotechniki* t. XXXI, z. 3.
- Pokojska, U., 1986. Rola próchnicy w kształtowaniu odczynu, własności buforowych i pojemności jonowymiennej gleb leśnych. *Roczniki Gleboznawcze* t. XXXVII, Warszawa.
- Schmierss, H. i Kopsel, R. 1997. Macromolecular structure of brown coal in relationship to the degradability by microorganisms. *Fuel* 52, s. 109–14.
- Świdorska-Bróz, M. 1992. *Interakcja kwasów humusowych z kationami koagulantów oraz wybranymi metalami ciężkimi*. Archiwum Ochrony Środowiska.
- Żabiński, W. red. 1991. *Sorbenty mineralne Polski*. Kraków: Wyd. AGH.

**WYMIANA KATIONOWA W ŚRODOWISKU KWAŚNYM WYBRANYCH PIERWIASTKÓW
NA POWIERZCHNI SORBENTÓW WYTWORZONYCH NA BAZIE
MODYFIKOWANEGO WĘGLA BRUNATNEGO**

Słowa kluczowe

wymiana kationowa, sorpcja, węgiel brunatny

Streszczenie

Przeprowadzono badania sorpcji i desorpcji wybranych kationów Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , przez materiały wytworzone na bazie węgla brunatnego. Modyfikacja chemiczna materiału sorbentowego polegała na rozdrobnieniu z udziałem różnych związków nieorganicznych w tym z polimerami organicznymi. Próbkę po modyfikacji chemicznej poddano działaniu podwyższonej temperatury przez kilka godzin. W celach porównawczych przeanalizowano także próbkę surowego węgla brunatnego bez i po oczyszczeniu, bowiem wyseparowane czyste kwasy huminowe z węgla brunatnego są znane z największej kationowej pojemności wymiennej. Pojemność jonową określano w warunkach statycznych, mierząc różnicę stężenia kationów w sorbacie przed i po sorpcji (etap I), a następnie po przemyciu sorbentu (etap II) wodą destylowaną (A), oraz po procesie desorpcji kwasem solnym (B).

Badania wykazały, że sorbenty na bazie zmodyfikowanego węgla brunatnego wykazały dość znaczne pojemności wymienne w granicach od 270–450 meq/100 g, w przypadku etapu pierwszego, i od 90–200 meq/100 g w przypadku etapu drugiego. Stwierdzono także, że najwyższą pojemność wymienną posiada oczyszczony kwas huminowy 450/200 meq/100 g, a najniższą modyfikat węgla brunatnego otrzymany w temperaturze 250°C. Pomiary desorpcji wykazały, że około 10% kationów jest wymywanych przez wodę destylowaną, pozostałość desorbuje się pod wpływem 10% kwasu solnego, jednakże suma kationów jest zgodna z pomiarem etapu drugiego.

Powinowactwo sorpcyjne względem poszczególnych kationów jest różne. W przypadku pomiarów różnicy stężeń sorbenty modyfikowane wykazują najwyższe powinowactwo sorpcyjne względem wapnia, natomiast niemodyfikowany surowy węgiel brunatny względem chromu. Badania desorpcji wykazały, że najwyższy wpływ na powinowactwo sorpcyjne ma wartościowość kationu.

**SELECTED ELEMENTS CATIONS EXCHANGE IN ACIDIC MEDIUM
ON SORBENTS SURFACE BASED ON MODIFIED BROWN COAL****Key words**

cations exchange, sorption, brown coal

Abstract

Studies on the sorption and desorption of selected Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} and Cr^{3+} cations by materials based on modified brown coal were carried out. The chemical modification of the sorbent material consisted of grinding involving different inorganic substances and organic polymers. Samples were subjected to chemical modification at elevated temperatures for several hours. For comparative purposes, as apart from brown coal, pure humic acids are known for the highest cations exchange capacity, samples of brown coal before and after purification were also analyzed. The ion capacity was determined under static conditions, measuring the difference in the concentration of cations in the sorbent before and after sorption and then after rinsing the sorbent with distilled water (A), and after the desorption process with hydrochloric acid (B).

Studies have shown that sorbents based on modified brown coal have rather significant exchange capacities in the range of 270–450 meq/100 g for the first stage and 90–200 meq/100 g for the second stage. It was also found that purified humic acid (450–200 meq/100 g) has the highest exchange capacity and modified brown coal obtained at 250°C has the lowest. The measurement of desorption showed that approximately 10% of the cations are already leached by distilled water and the residue is desorbed under the influence of 10% hydrochloric acid, but the total amount of cations is compatible with the measurement process of the second stage.

The sorption affinity to various cations is different. In the case of the sorption measurements, modified sorbents show the highest sorption affinity with respect to calcium, while the unmodified raw brown coal with respect to chromium. The next stage of the measurement showed that the valence of the cation has the highest impact on the sorption affinity.

